

Technische Supraleiter

Technische Supraleiter (seit ca. 1965)

Parameter:

T_c kritische Temperatur

B_{c2} obere kritische magnetische Flussdichte

j_c kritische Stromdichte

Quench:

(unerwünschter) Übergang sl \rightarrow nl

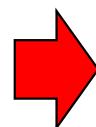
- ungenügende Kühlung
- $j > j_c$
- Drahtverlagerung (Reibung)

gefährlich für sl Magnete!

Zahlenbeispiel: $B = 5 \text{ T}$

Magnetinnenvolumen: 1 m^3

gespeicherte Energie?

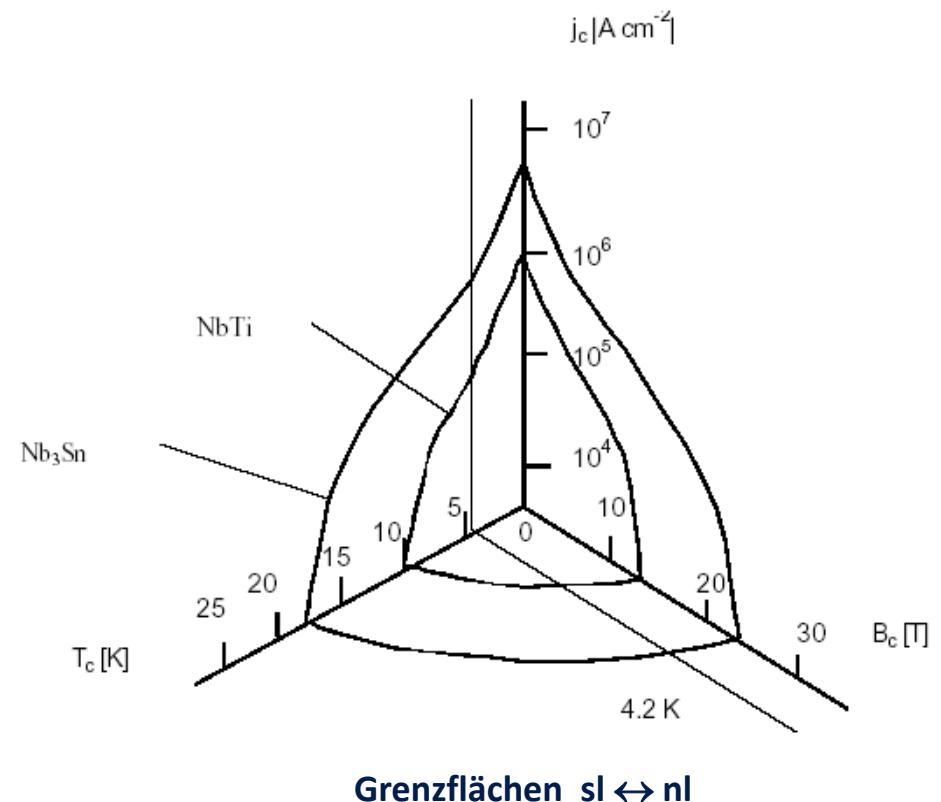


$$W = \frac{1}{2} \mu_0 \cdot B^2 \cdot A \cdot l$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V}\cdot\text{s}/\text{A}\cdot\text{m} ; \quad B = [\text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2]$$

$$\Rightarrow W \approx 10^7 \text{ W}\cdot\text{s} \approx 2,8 \text{ kWh}$$

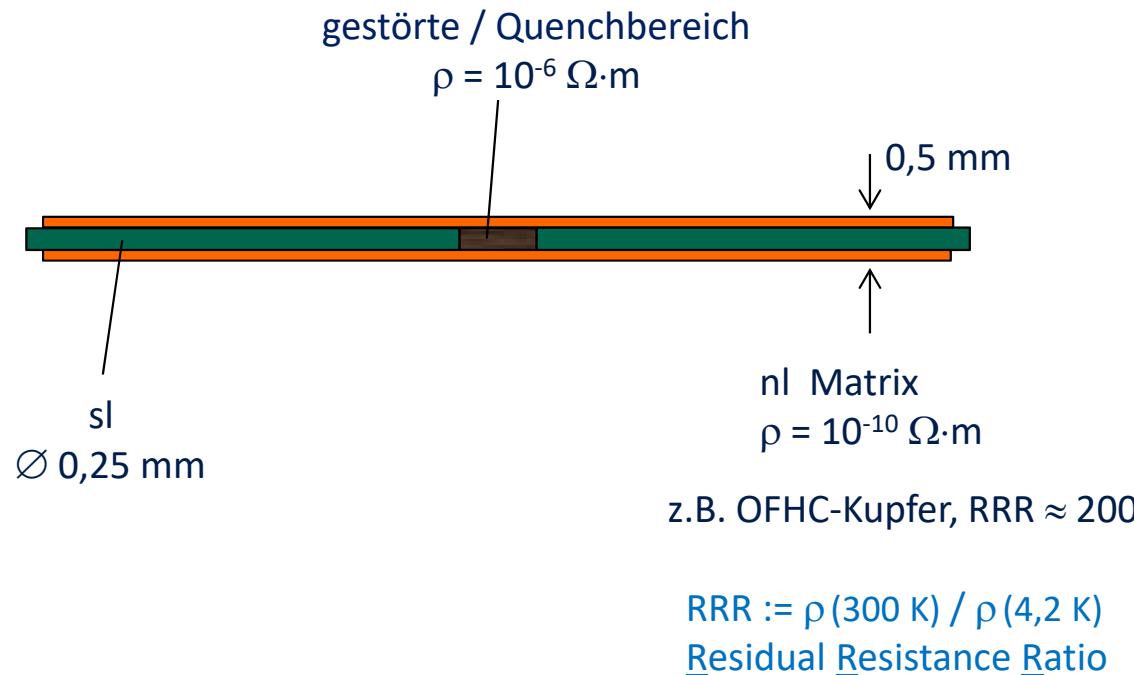
freigesetzt in msec !



Stabilisierung

Schutz: Stabilisierung

sl Filament eingebettet in (gut leitende) nl Matrix



Stabilisierungsgrad

abhängig von Verhältnis
SL zu Matrix, ρ_{Matrix} , Kühlung, ...

- ~ hoch: eigenständige Rückkühlung,
aber große Drahtdicken
- ~ niedrig: kompakte Spulen,
kontrollierte Erwärmung

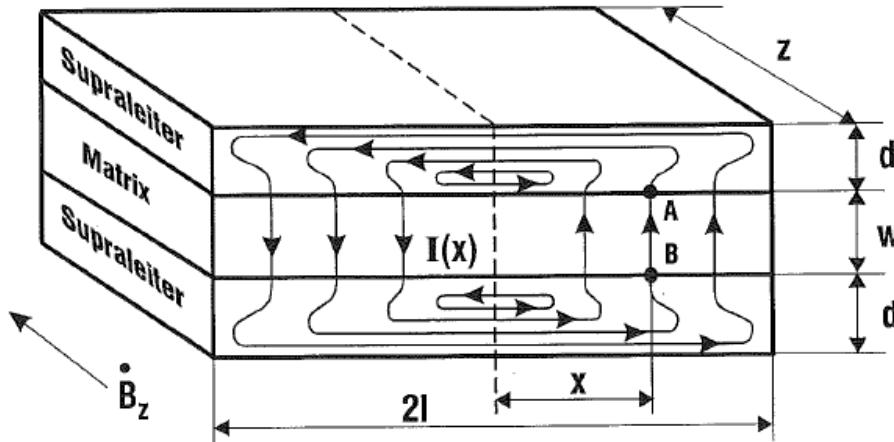
Stekly-Parameter: $\alpha_{\text{st}} = f(T_c, I^2, \text{Kühltemp., Wärmeübergang, Geometrie, } \rho_{\text{Matrix}})$

- $\alpha_{\text{st}} < 1$: Abklingen der Störung
- $\alpha_{\text{st}} > 1$: Ausbreitung der nl Zone

sl Magnet, $I = 50 \text{ A}$: mit Cu-Stabilisierung 0,125 mm: geringfügige Erwärmung

ohne: Erhitzung bis Materialverdampfung, Totalschaden!

Stabilisierung



Kopplung der sl Filamente über die nl Matrix
 falls $\dot{B} \neq 0$, Anregungen von Wirbelströmen via Matrix
 \Rightarrow Joule'sche Verluste, Energiedissipation

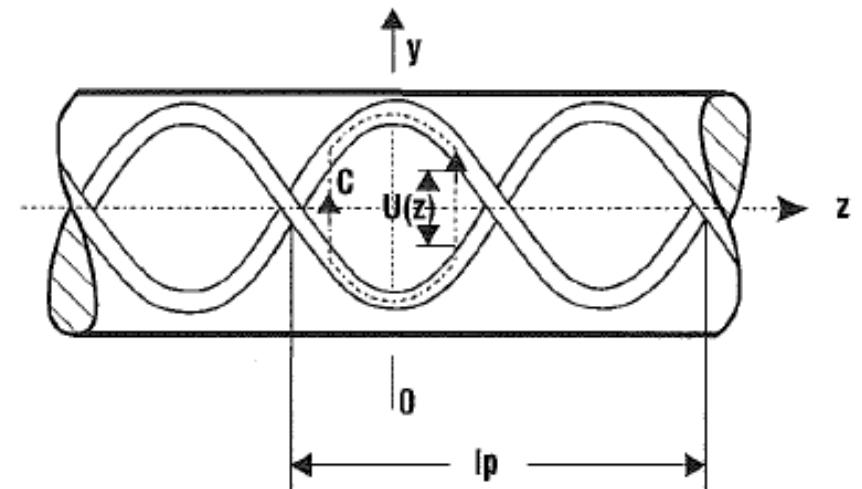
Reduktion: Verdrillen ("Twisten" der Filamente innerhalb der Matrix)

verbleibende Verlustleistung P_e pro Volumen V :

$$P_e/V = \dot{B}^2 \cdot (I_p/2\pi)^2 / \rho_{\text{Matrix}}$$

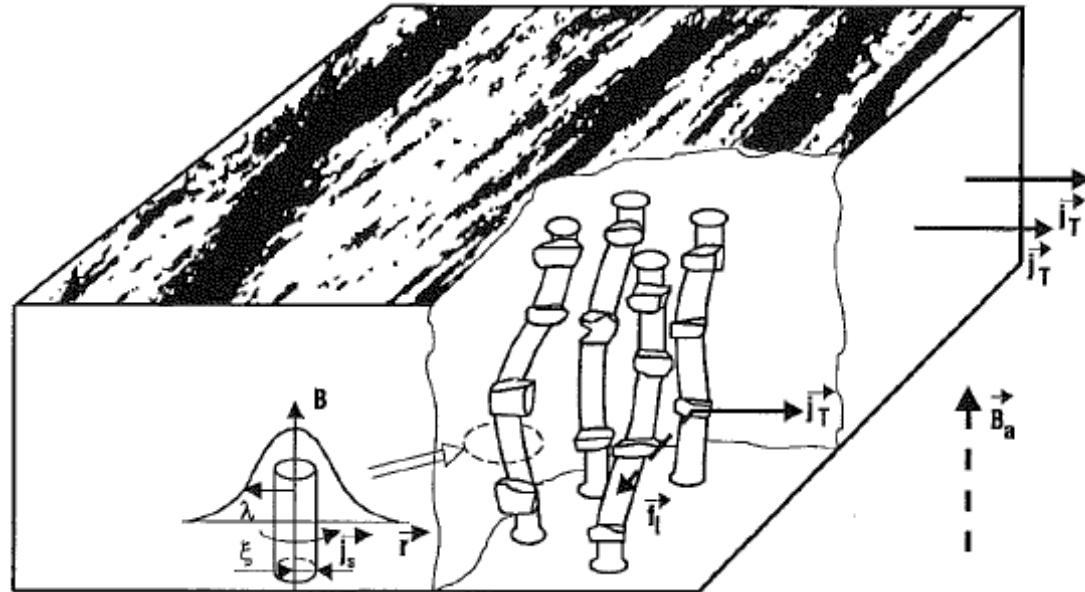
\dot{B} bzw. geringfügige Energiedissipation unvermeidlich:

- Hoch-/Herunterfahren des Stroms
- Wechselstrom



Filamentisierung:
 ermöglicht - hohes j_c
 - Stabilisierung
 - AC-Kabel

Technische Supraleiter



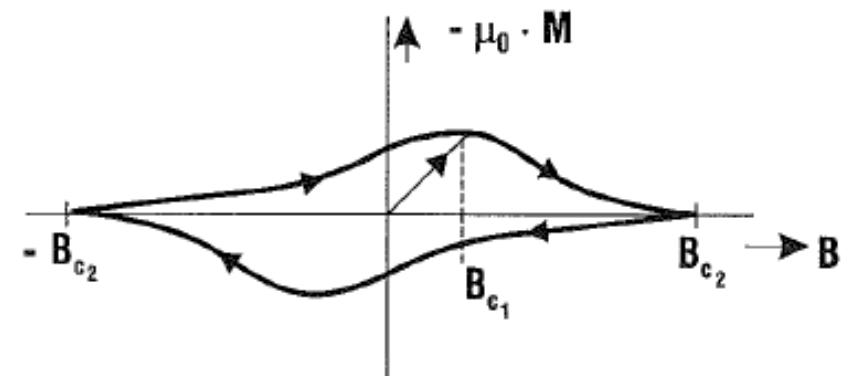
“harte”, technische SL (Typ III):

Flussschläuche an Pinning-Zentren verankert

Lorentz-Kraftdichte $I \times B = f_l$ wirkt auf die Flussschläuche

Pinning-Zentren: Haltekraftdichte f_p

$j < j_c$, solange $f_l < f_p$



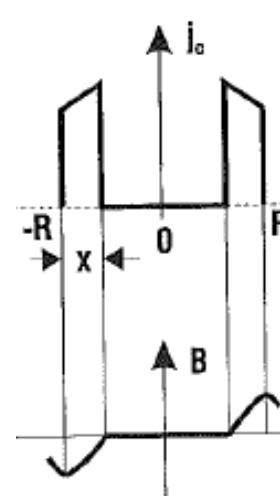
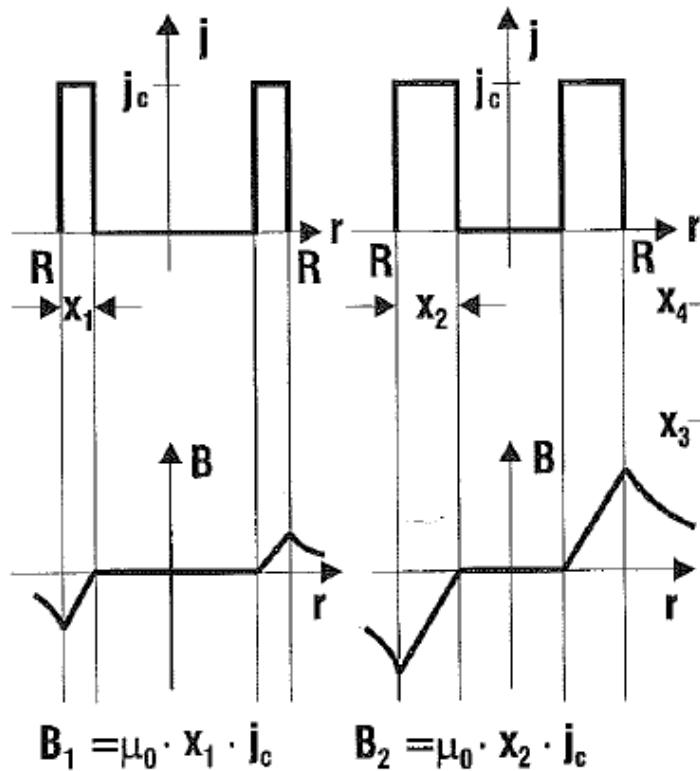
Ummagnetisierungskurve Typ III – SL

Flussverankerung an den Pinningzentren führt zu deutlicher Hysterese; Restmagnetisierung verbleibend auch bei $B = 0$

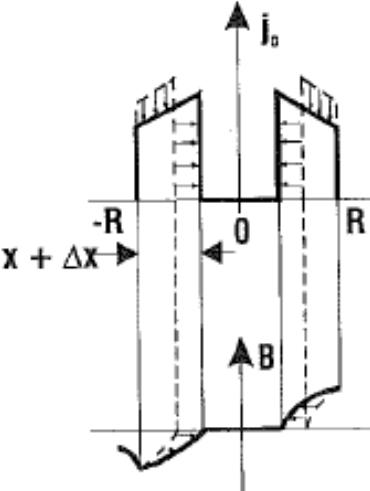
Bean-Modell

Bean-Modell (C.P. Bean, 1962):

makroskopische Beschreibung B-Eindringtiefe, Abschirmströme, Stabilitätskriterien



a) $T = T_0$



b) $T_1 = T_0 + \Delta T_1$

Stromverteilung nach Bean bei $T < T_1$
wg. sinkendem j_c Stromverlagerung
(dissipativer Prozess, Energiefreisetzung)

Abschirmstrom bei Stromstärke I bzw. $2I$

Stromfluss zunächst nur im Randbereich (jeweils j_c)

$I = I_c$: gesamter Leiterquerschnitt erreicht

jede Änderung Eindringtiefe B : dissipativer Prozess

Konsequenz aus Bean-Modell: (Stabilitätskriterium)

Aufteilung in dünne Filament-Drähte mit

$$\varnothing \approx 10 \dots 100 \mu\text{m}$$

Metallische Supraleiter

klassische metallische Supraleiter

- NbTi am häufigsten eingesetzt
- alle A15-Materialien: spröd
- V₃Ga inzwischen von Nb₃Sn verdrängt
- Nb₃Ge ideale Daten, aber metallurgisch / fertigungstechnisch keine Lösung gefunden

Material	Kristall-klasse	T _c (0) [K]	B _{c2} (0) [T]	Einsatzumfang
NbTi	bcc	9,6	12 ÷ 14	weltweit eingesetztes Standardmaterial für B ≤ 9 T
Nb ₃ Sn	A 15	18	~ 25	Standardmaterial für den Hochfeldbereich
Nb ₃ Al	A 15	18,7	30 ÷ 32	Möglicher Konkurrent zu Nb ₃ Sn, technisch noch nicht ausgereift
V ₃ Ga	A 15	14,8	21 ÷ 27	Technisch nur wenig eingesetzt (Kosten), von Nb ₃ Sn in B _{c2} eingeholt
Nb ₃ Ge	A 15	22,5	> 36	Trotz der attraktiven Parameter nur in dünnen Schichten kurzer Länge realisiert
Nb(C _x N _{1-x})	B 1	18	> 27	Nur als Labordraht realisiert. Bisher gegenüber Nb ₃ Sn nicht konkurrenzfähig
Pb(Sn) Mo ₆ S ₈	ortho-rhomatisch	15	~ 50	Bisher nur als Labordraht realisiert

Metallische Supraleiter

NbTi

Standard-SL bis 9 T @ 4,2 K

12 T @ 1,8 K

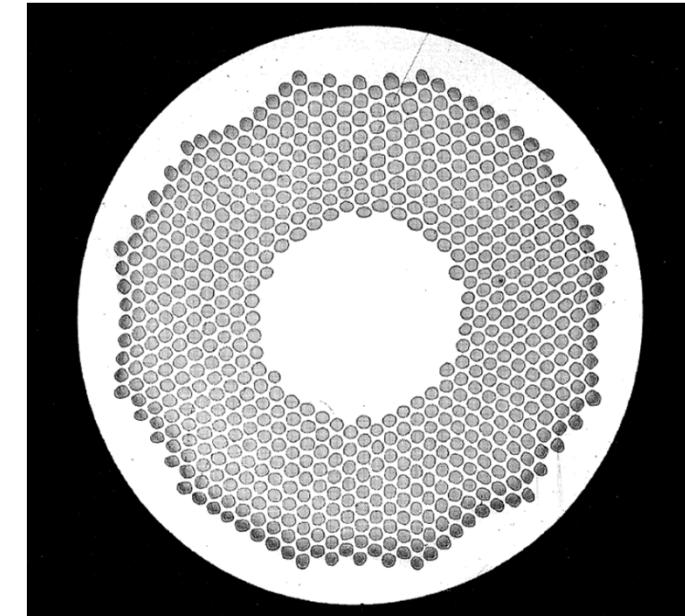
- mit Abstand häufigst-verwendeter technischer SL -

45 ... 50 % Ti, duktile Legierung, metallurgisch gut zu verarbeiten,
einfach zu erzeugende Pinningzentren (Ti - Cluster)

Umsatz weltweit: ca. 5000 t/Jahr

Preis (1999): ca. 50 ... 100 EUR/kg

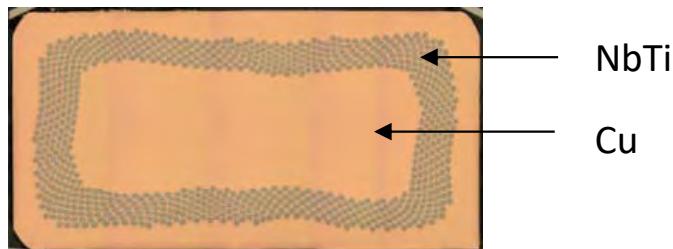
2,5 ... 4 EUR/kA·m (bei 8 T)



NbTi-Draht, Ø 0,8 mm

636 NbTi-Filamente in Kupfermatrix

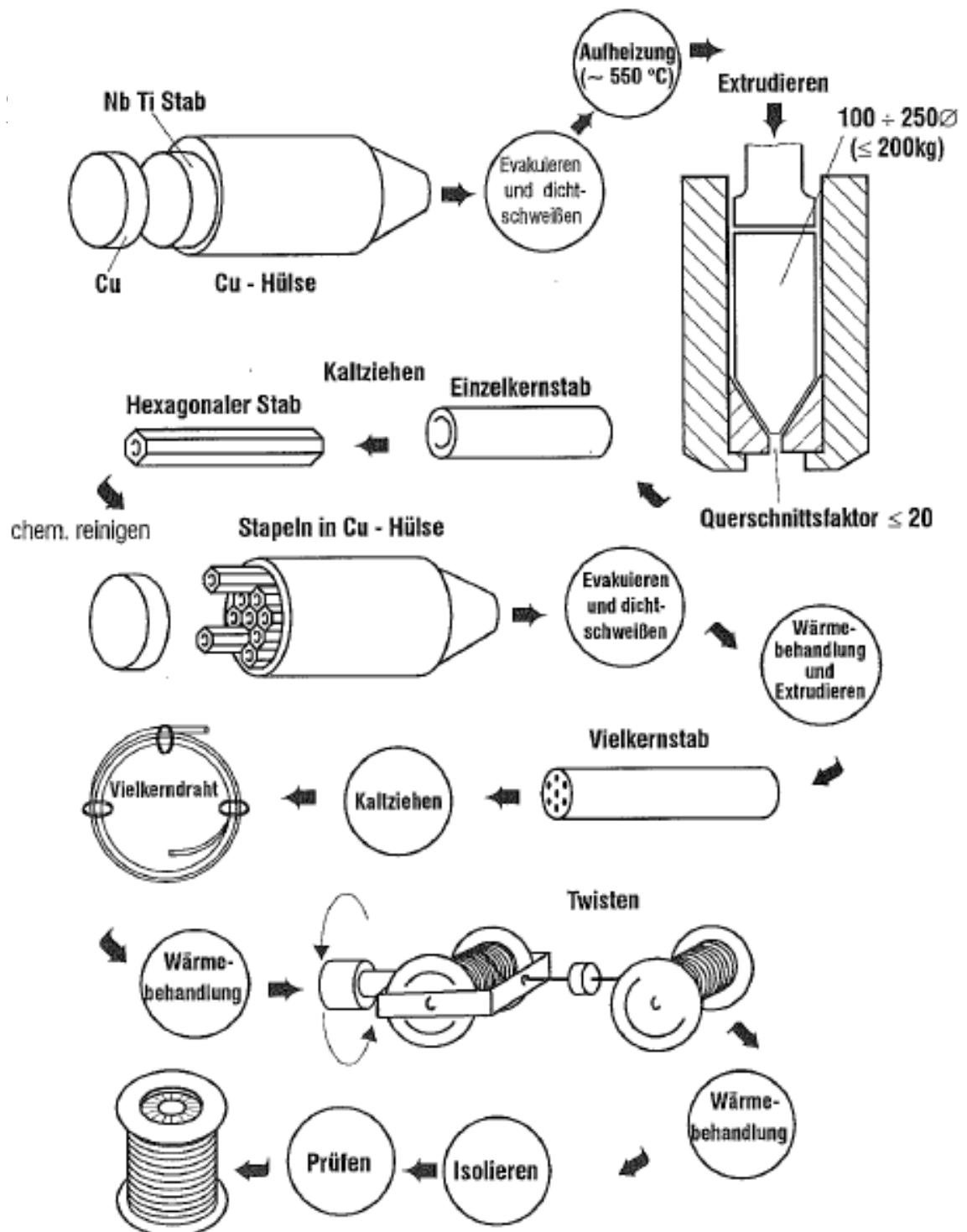
$I_{max} = 430 \text{ A} @ 5,5 \text{ T} / 4,2 \text{ K}$



Metalli

Herstellung NbTi-Supraleiter:

- Ausgangsmaterial:
 - NbTi hochrein ($> 0,9999$)
 - Cu hochrein ($\text{RRR} \approx 200$)
- innige Verbindung NbTi – Cu nötig (geringer Übergangswiderstand SL - Stabilisierung)
- Anfangsmasse bestimmt spätere Drahtlänge
- Firmengeheimnis genaue Prozessführung, metallurgische Behandlung f. optimale Korngrenzen und Pinningzentren (Verteilung, Größe, Haftkraft)



Metallische Supraleiter

Nb₃Sn

für $B > 9 \text{ T}$ (bis zu 25 T)

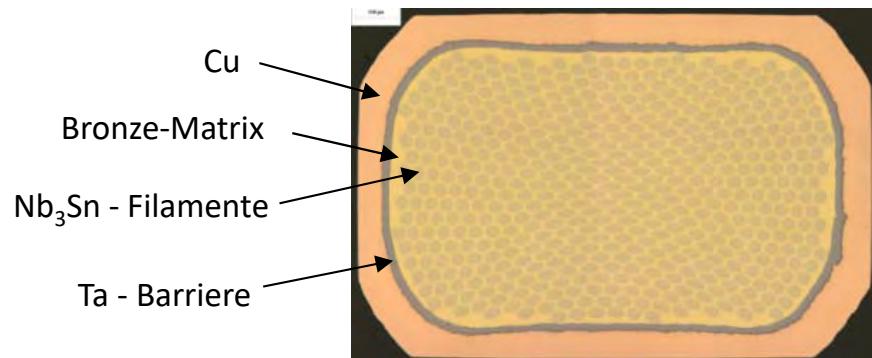
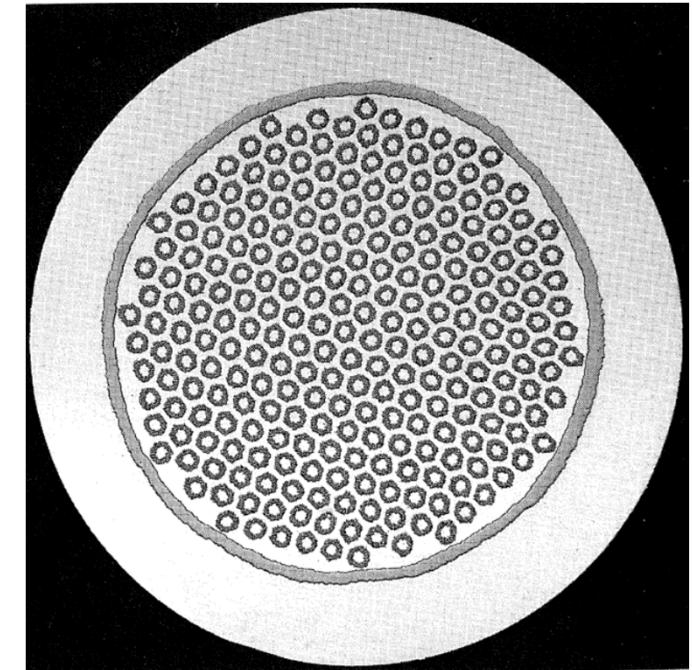
- zweitwichtigster technischer SL;
Verwendung nur für extrem hohes B -

intermetallische Verbindung, spröd,
aufwändiger Herstellungs- und Verarbeitungsprozess

Umsatz weltweit: ca. 25 t/Jahr

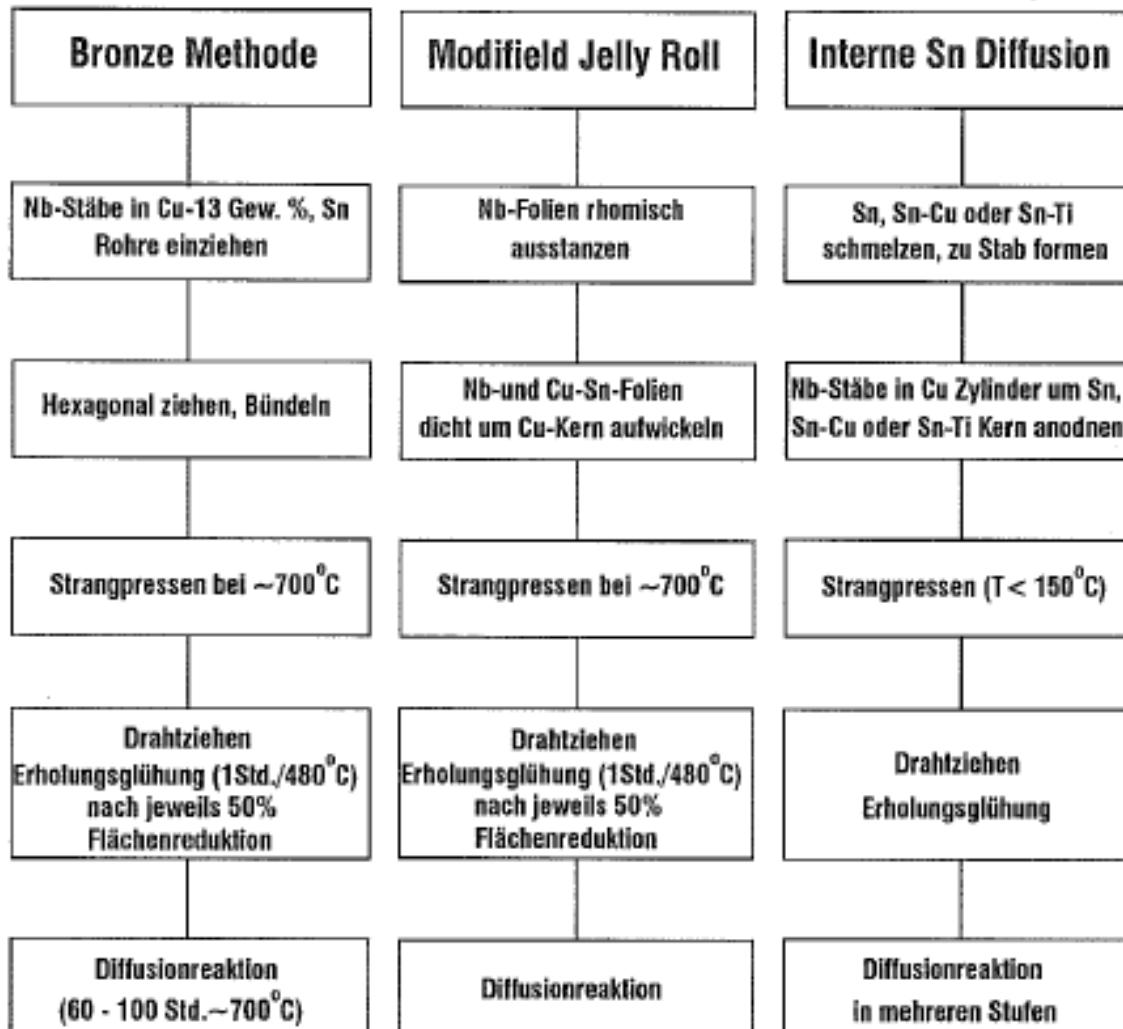
Preis (1999): ca. 500 ... 1000 EUR/kg

30 ... 60 EUR/kA·m (bei 13 T)

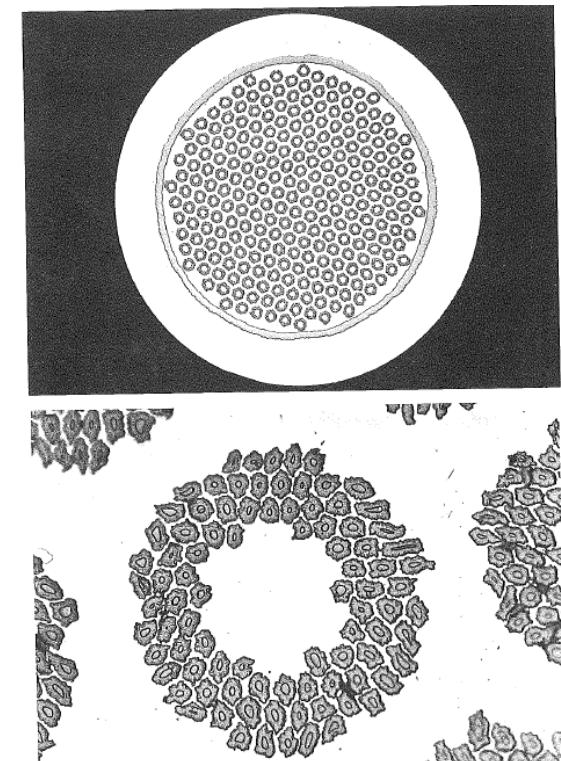


Nb₃Sn - Draht, Ø 1,7 mm
23 000 Nb₃Sn -Filamente
in Bronze-Matrix,
außen Kupfer-Stabilisierung,
Tantal-Barriere
 $I_{\max} = 750 \text{ A} @ 12 \text{ T} / 4,2 \text{ K}$

Metallische Supraleiter



Quelle: P. Komarek,
Hochstromanwendung
der Supraleitung, 1995



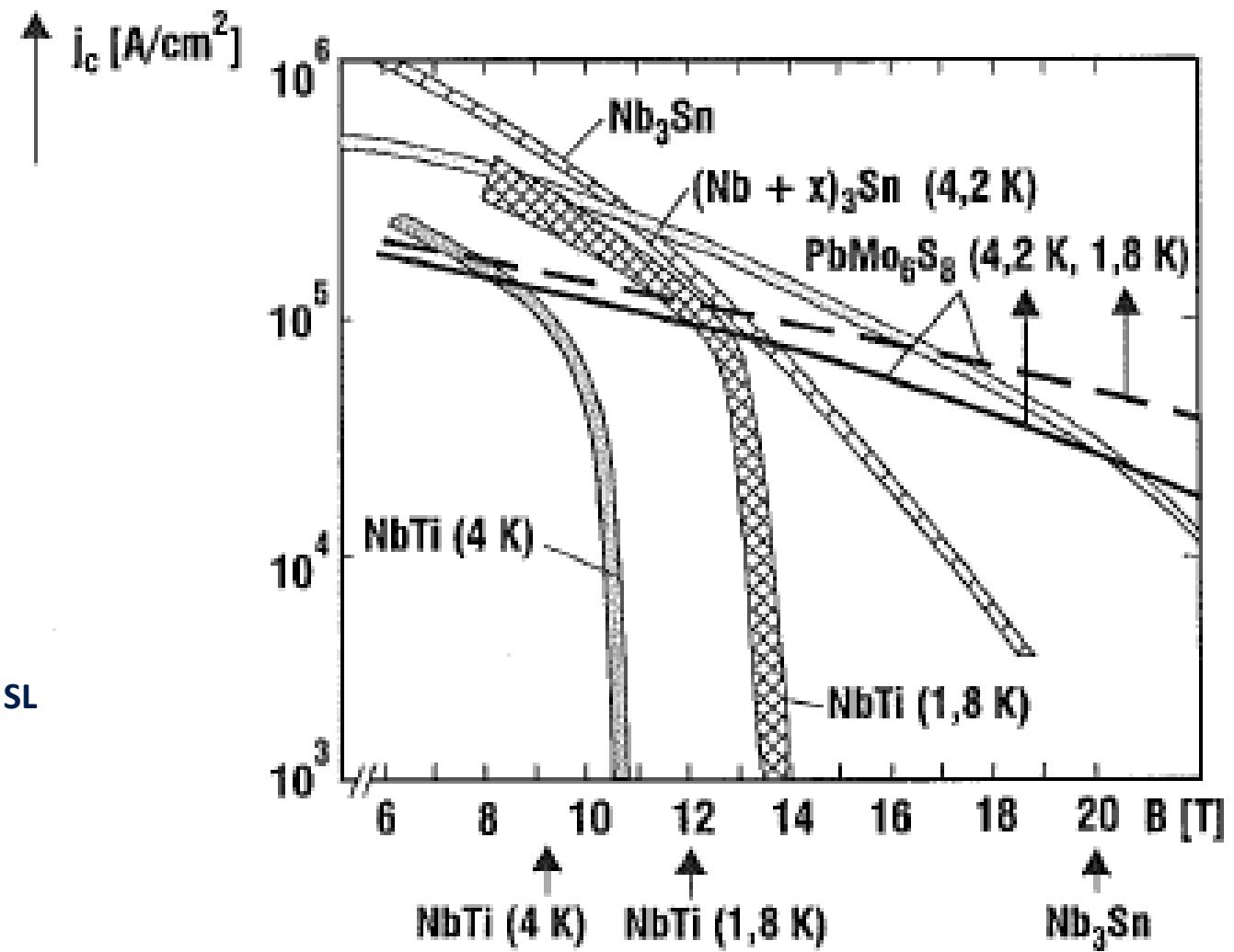
Nb_3Sn – Vielkernleiter $\varnothing 1,7 \text{ mm}$:
 Ausschnittsvergrößerung Einzelfilamente
 und Nb_3Sn – Diffusionszone

(Bild Fa. VAC Hanau)

Standardverfahren zur Herstellung
von Nb_3Sn – Drähten

Metallische Supraleiter

Einsatzgrenzen metallischer SL
(abhängig von j_c und T)



Hochtemperatursupraleiter

Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL; H_T)

1986 entdeckt durch Bednorz & Müller an La-Ba-CuO
(metalloidische Keramik)

dann "Goldgräberstimmung",
>> 10 000 Publikationen innerhalb der nächsten 2 Jahre



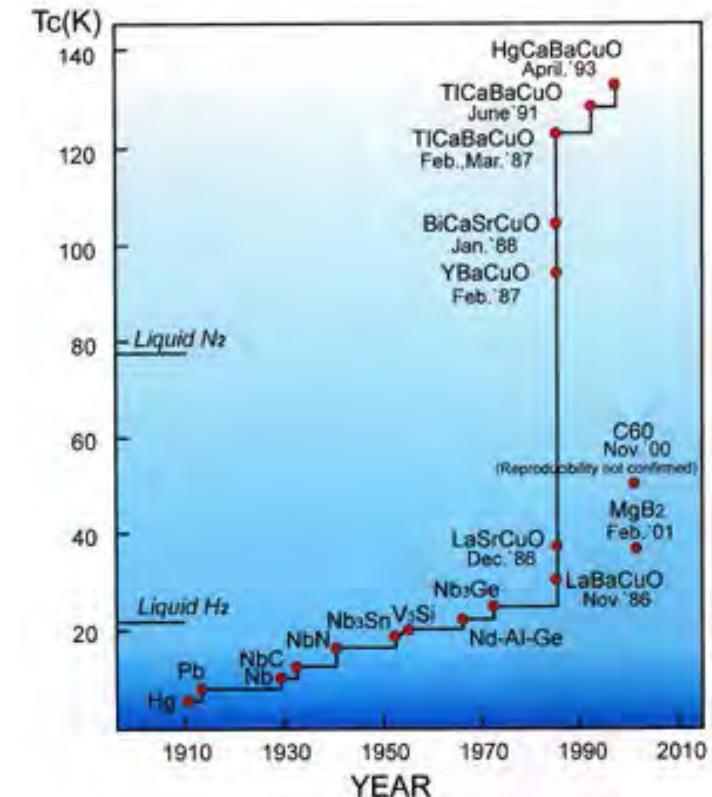
K. A. Müller, J. Bednorz

HTSL - Familientafel

Zusammensetzung	Abkürzung	T_c (K)
$La_{2-x}Ba/Sr/Ca CuO_4$		40
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Y-123 „YBCO“	92
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	Bi-2212	84
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Bi-2223	110
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Tl-1223	125
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Hg-1223	133

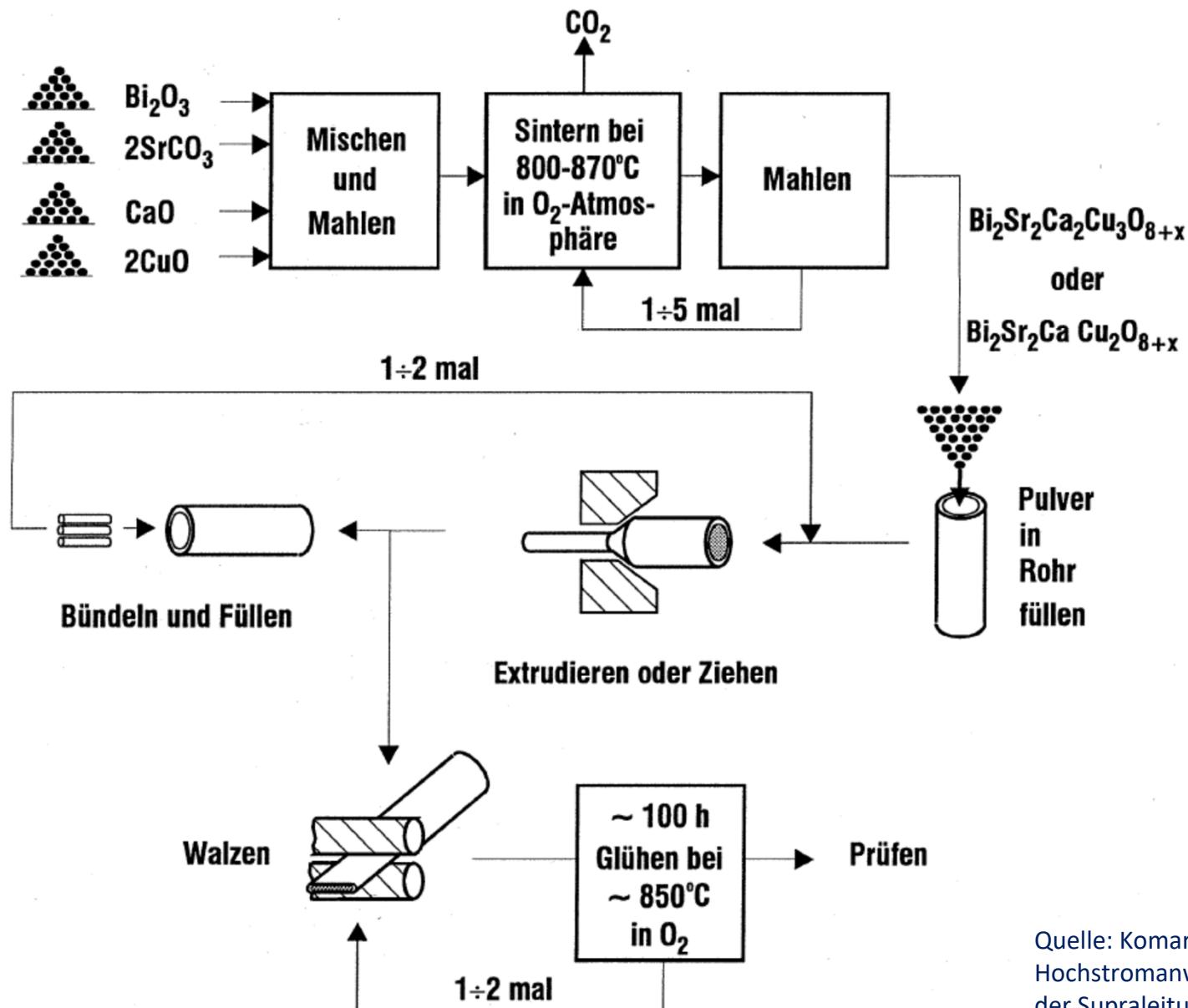
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

derzeitiger Stand: $T_{c, \text{max}} = 135$ K (165 K unter hydrostatischem Druck)
alles darüber: USO (unconfirmed superconducting object)



Quelle: F. Werfel, ATZ Adelwitz

Hochtemperatursupraleiter



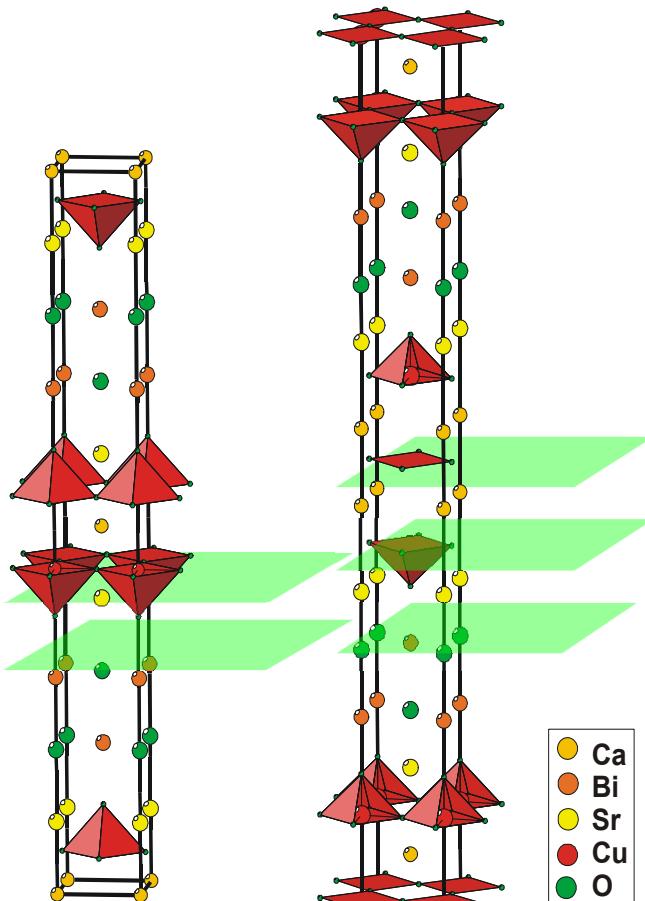
**BSCCO -
Drahtherstellung**

Quelle: Komarek,
Hochstromanwendungen
der Supraleitung (1995)

Hochtemperatursupraleiter

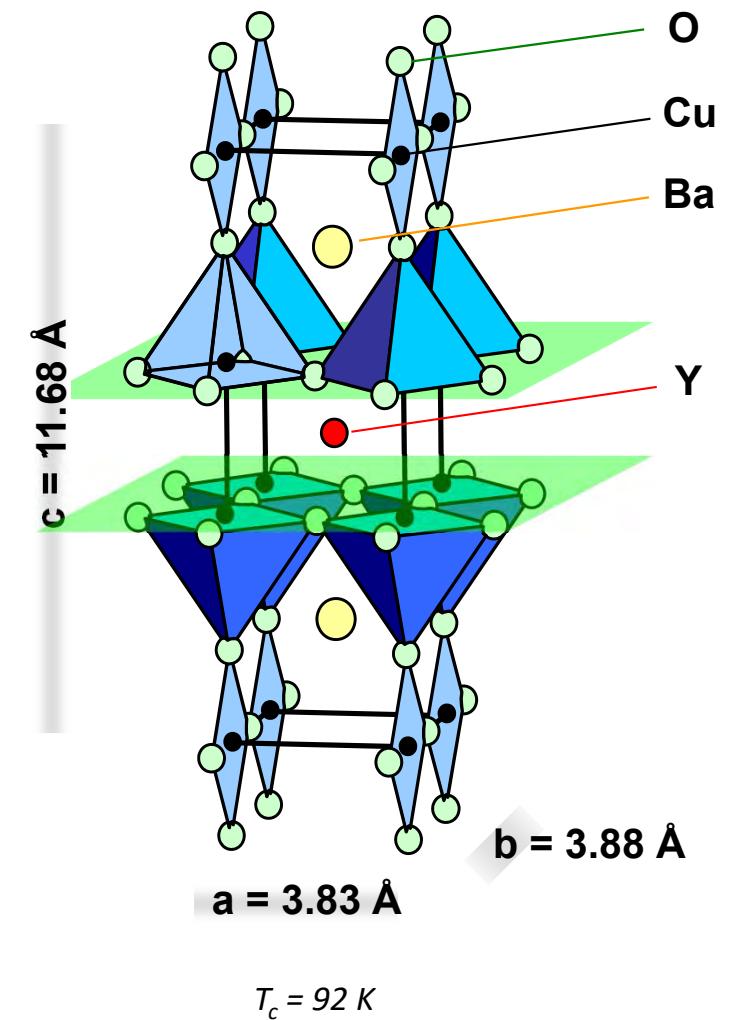
BiSCCO

$2212 \approx (\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{O}_x$ ($x \approx 8$)
 $2223 \approx (\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \approx 10$)



REBCO

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
 RE: Y, Nd, Er, Gd, Eu...



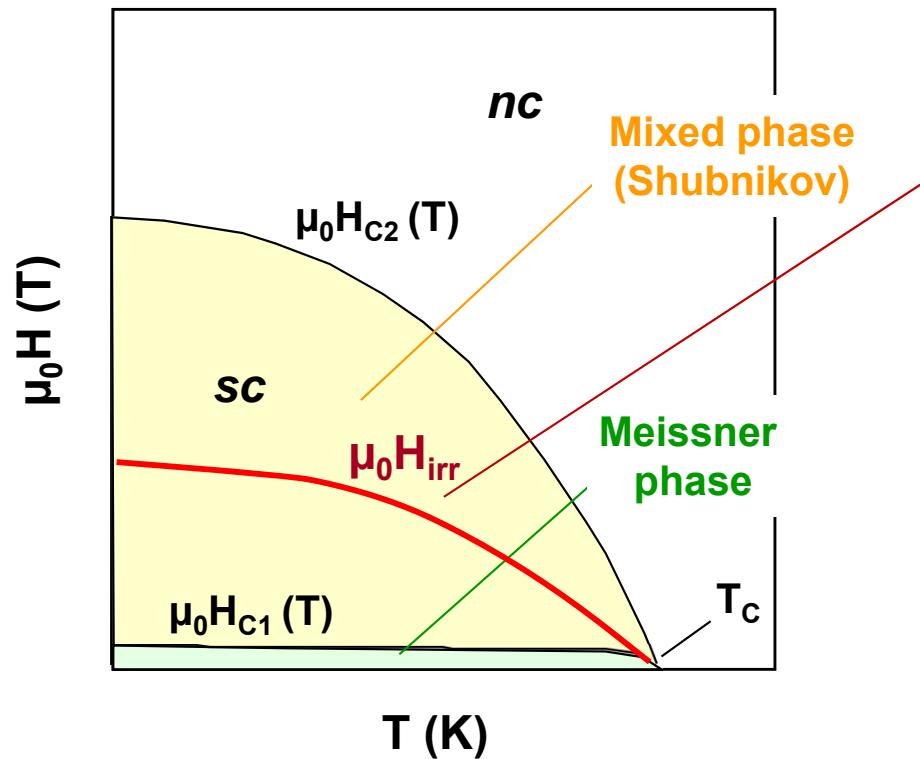
komplexe Keramiken
mit Schichtstruktur
(2-dimensional)

CuO₂-Ebenen
verantwortlich für
Supraleitung

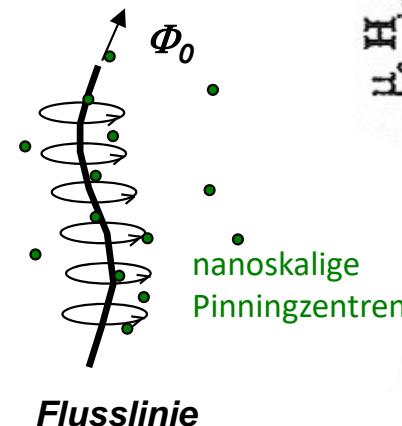
Eigenschaften
zeigen starke
Anisotropien

Darstellungen:
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

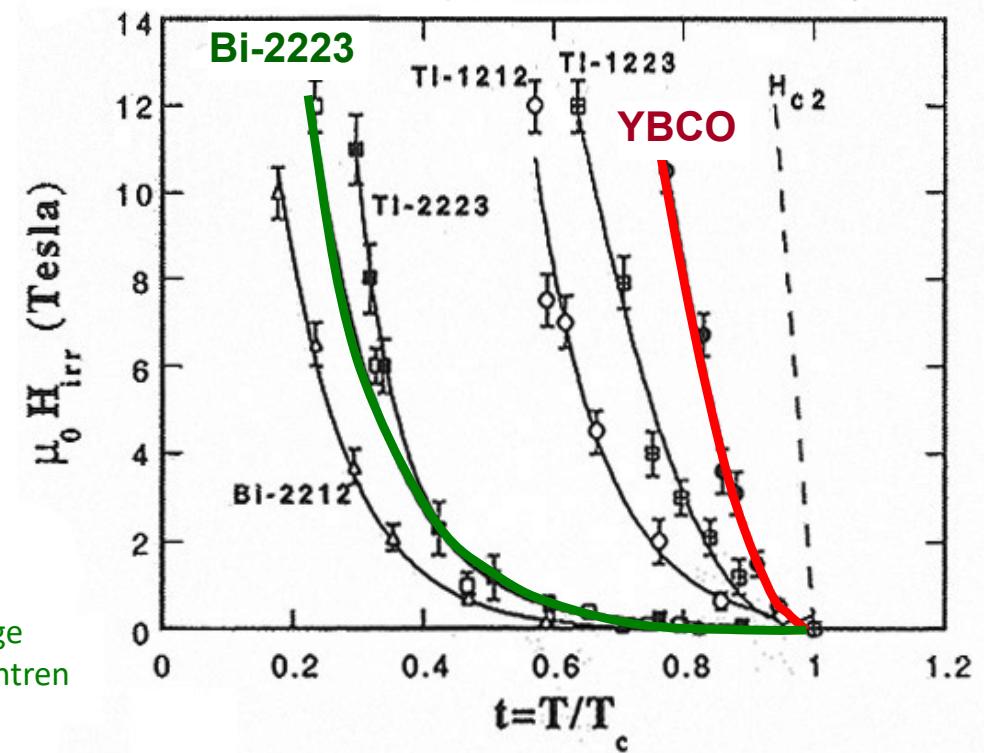
Hochtemperatursupraleiter



Irreversibilitätsfeld begrenzt Anwendbarkeit
 → Einbau von künstlichen Pinningzentren



Problem HTSL:
 geringe Pinningkraft;
 zusätzliche Irreversibilitätsgrenze $B(T_{irr})$
 ab dort Fluss-Fließen,
 „Schmelzen des Flussliniengitters“

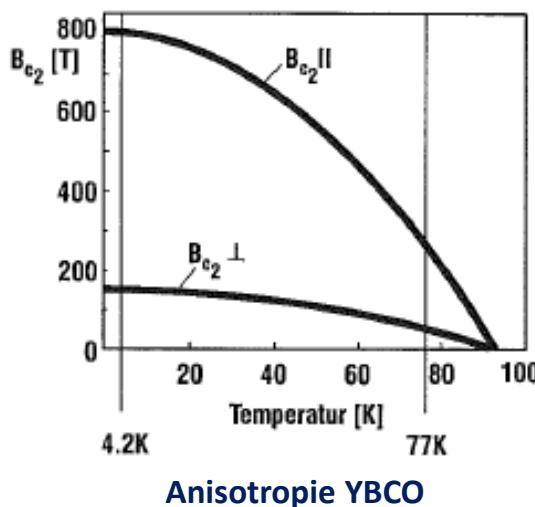


Darstellungen: B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

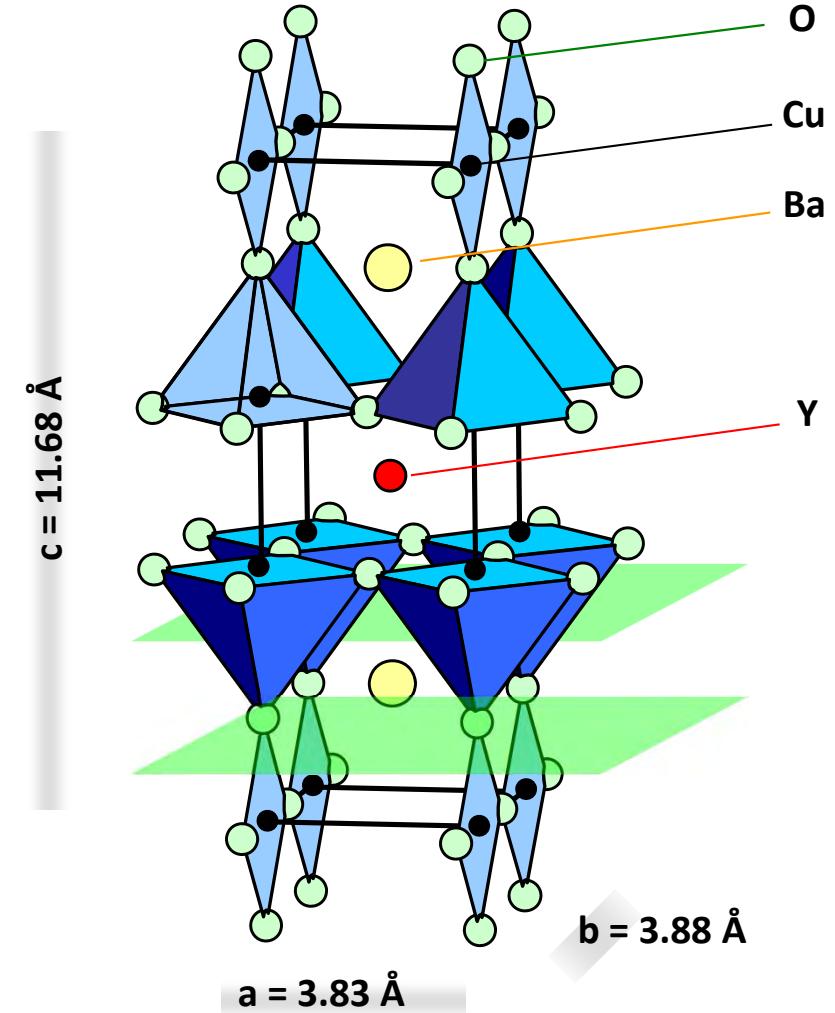
Hochtemperatursupraleiter

Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL)

- + LN₂ - Kühlung ggf. ausreichend
(wesentlich einfacher, billiger, energet. günstiger)
- kristalline Struktur (CuO₂ - Lagen,
stark anisotrope Stromtragfähigkeit)
- Pinning-Zentren problematisch
- unzureichende theoretische Modelle
(BCS-Theorie nur teilweise anwendbar)

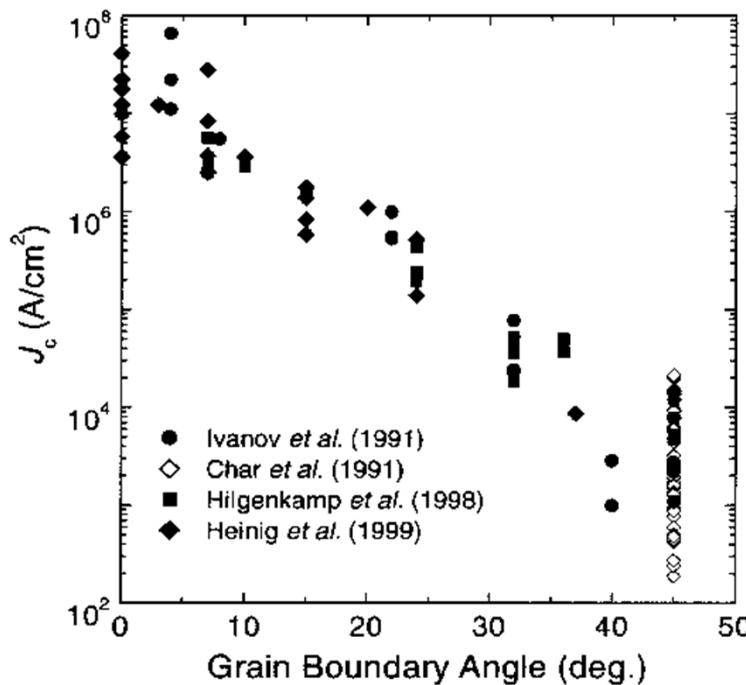


RE BCO
 (RE: rare earth)
 z.B.:
 $\text{RE Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
 RE: Y, Nd, Er, Gd, Eu...

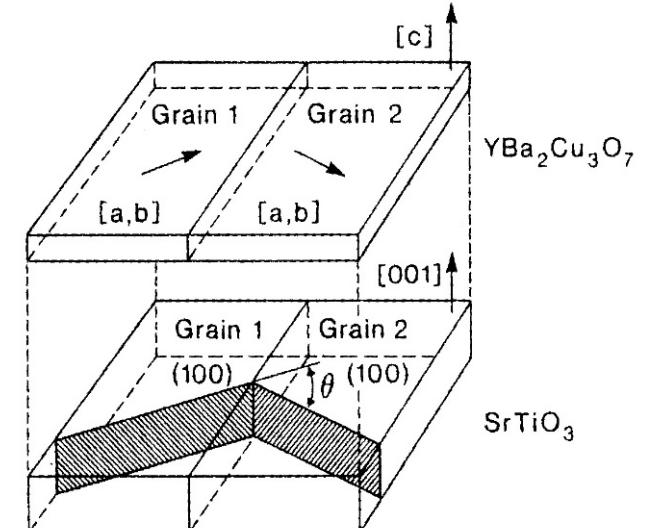


Darstellungen: B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

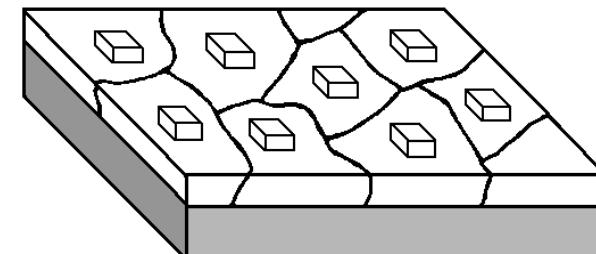
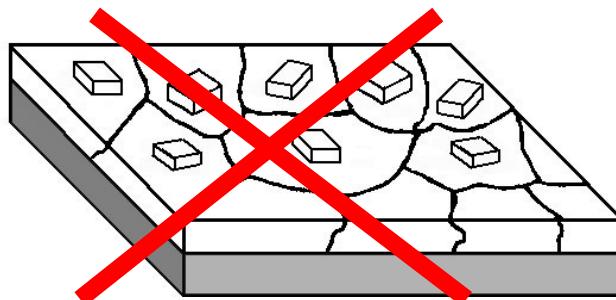
Hochtemperatursupraleiter



Messungen an künstlichen Korngrenzen
(Bikristalle)

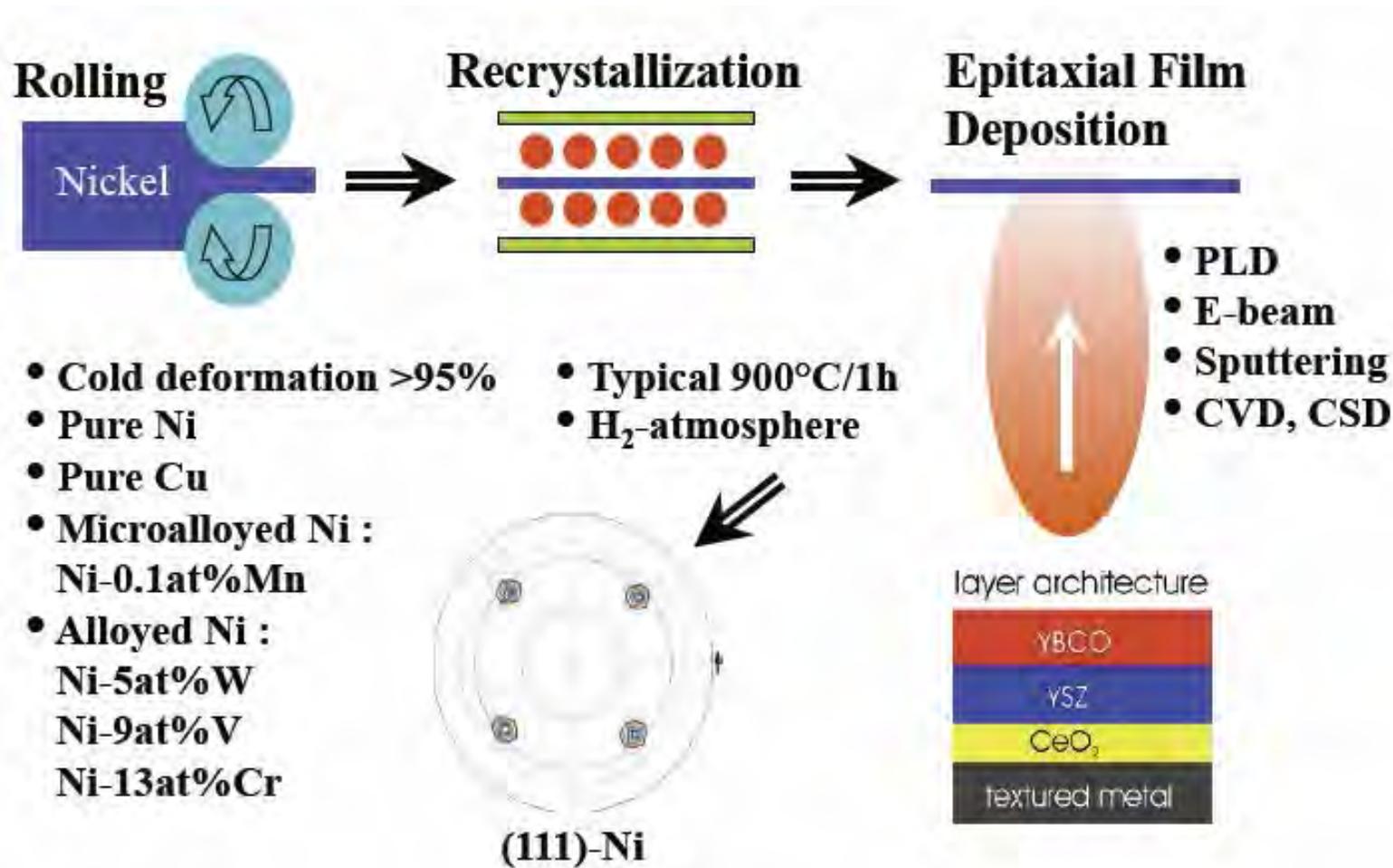


☞ Hohe Stromtragfähigkeit erfordert eine scharfe Würfeltextur



Darstellungen: B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

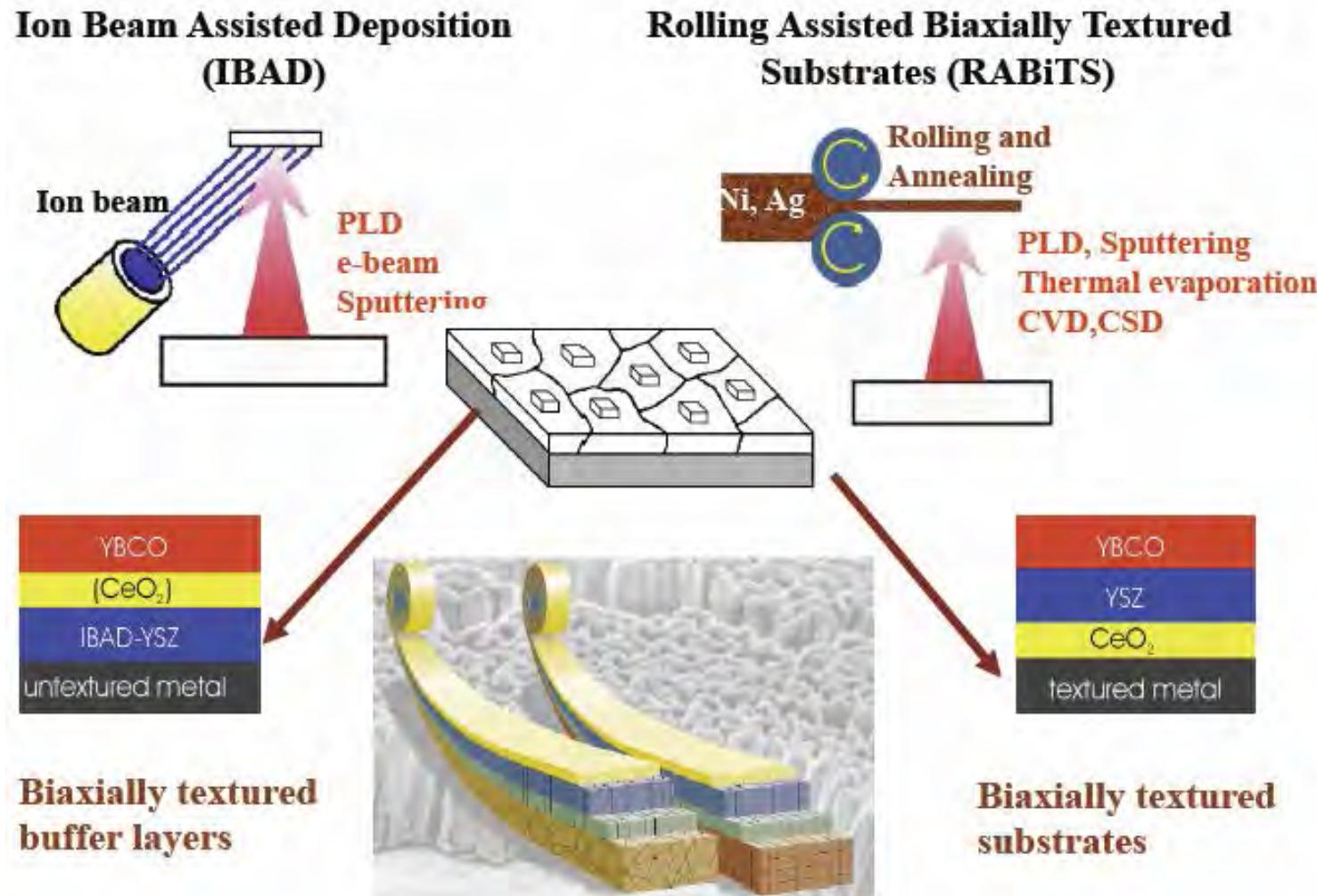
Hochtemperatursupraleiter



B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Herstellung Y123 - Dünnschicht-SL

Hochtemperatursupraleiter

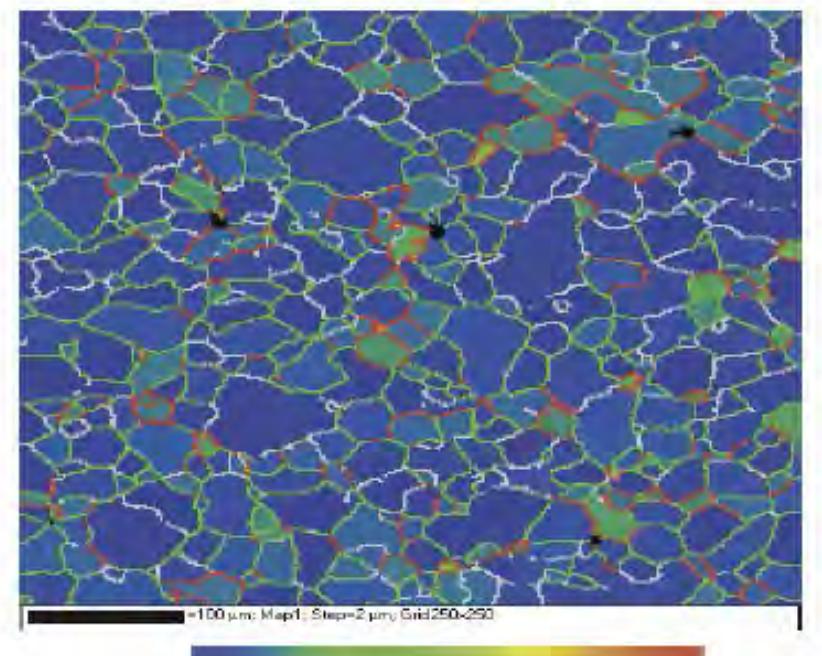


B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

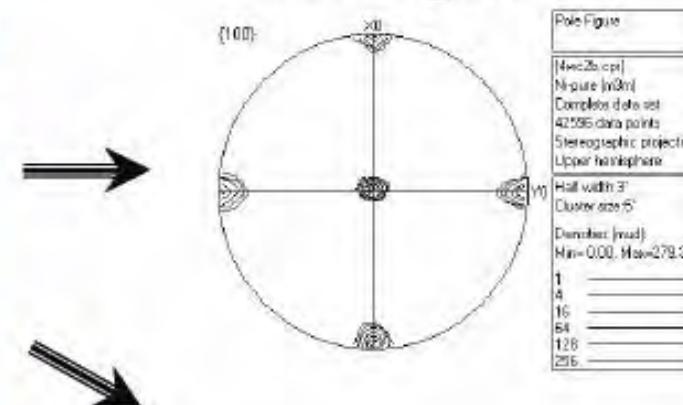
Herstellung Y123 - Dünngfilm-SL

Hochtemperatursupraleiter

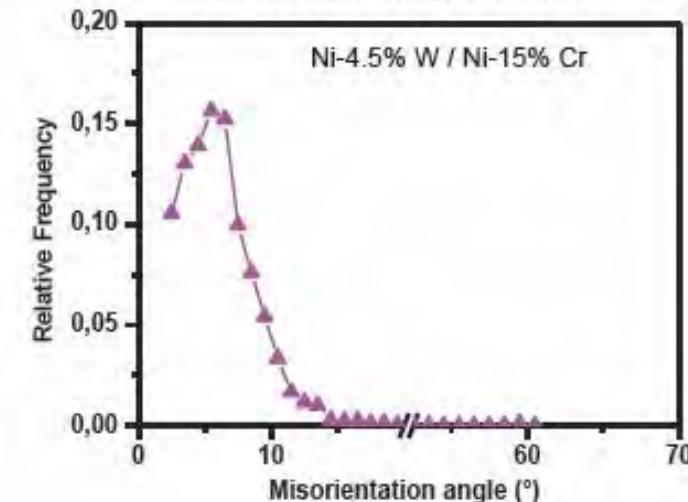
EBSD Texture Map



Pole Figure



GB Misorientation



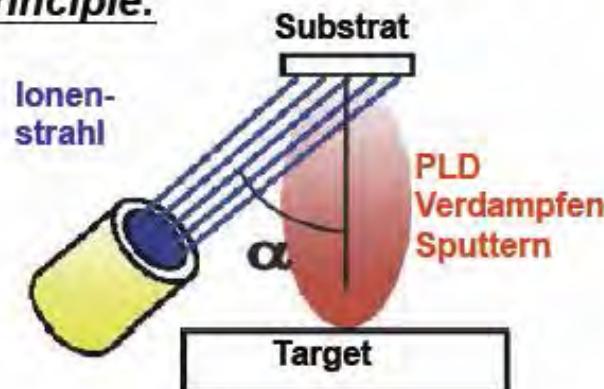
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Bestimmung Kristallausrichtung (Electron BackScattering Diffraction)

Hochtemperatursupraleiter

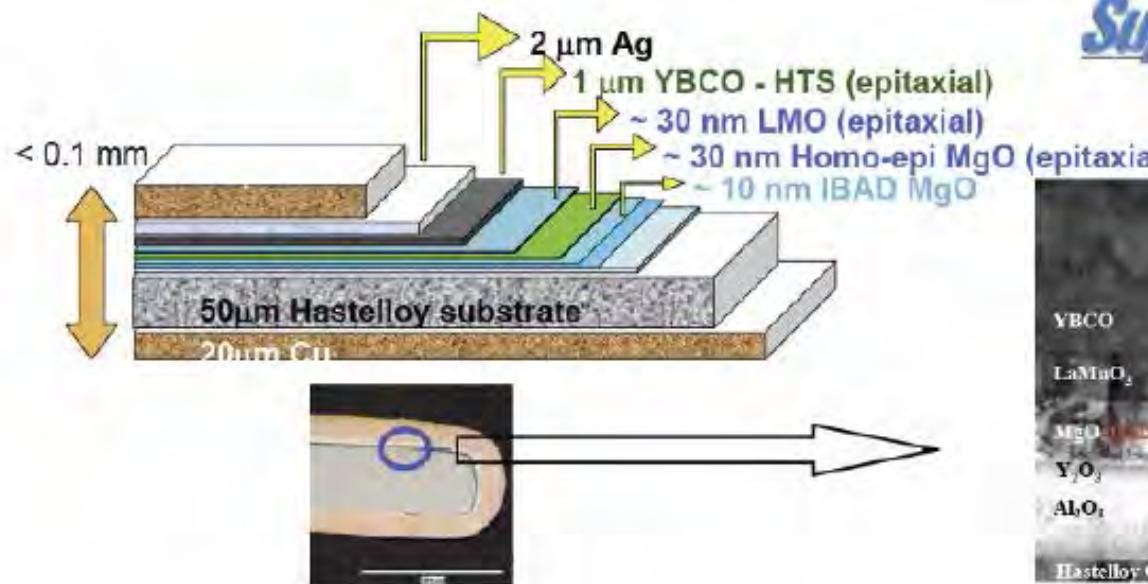
Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)

Principle:



Comparison to RABiTS

- ↳ non magnetic strong substrates possible
- ↳ smaller grains, better texture
- ↳ fast process
- ↳ complex process
- ↳ very smooth surfaces necessary
- ↳ vacuum process



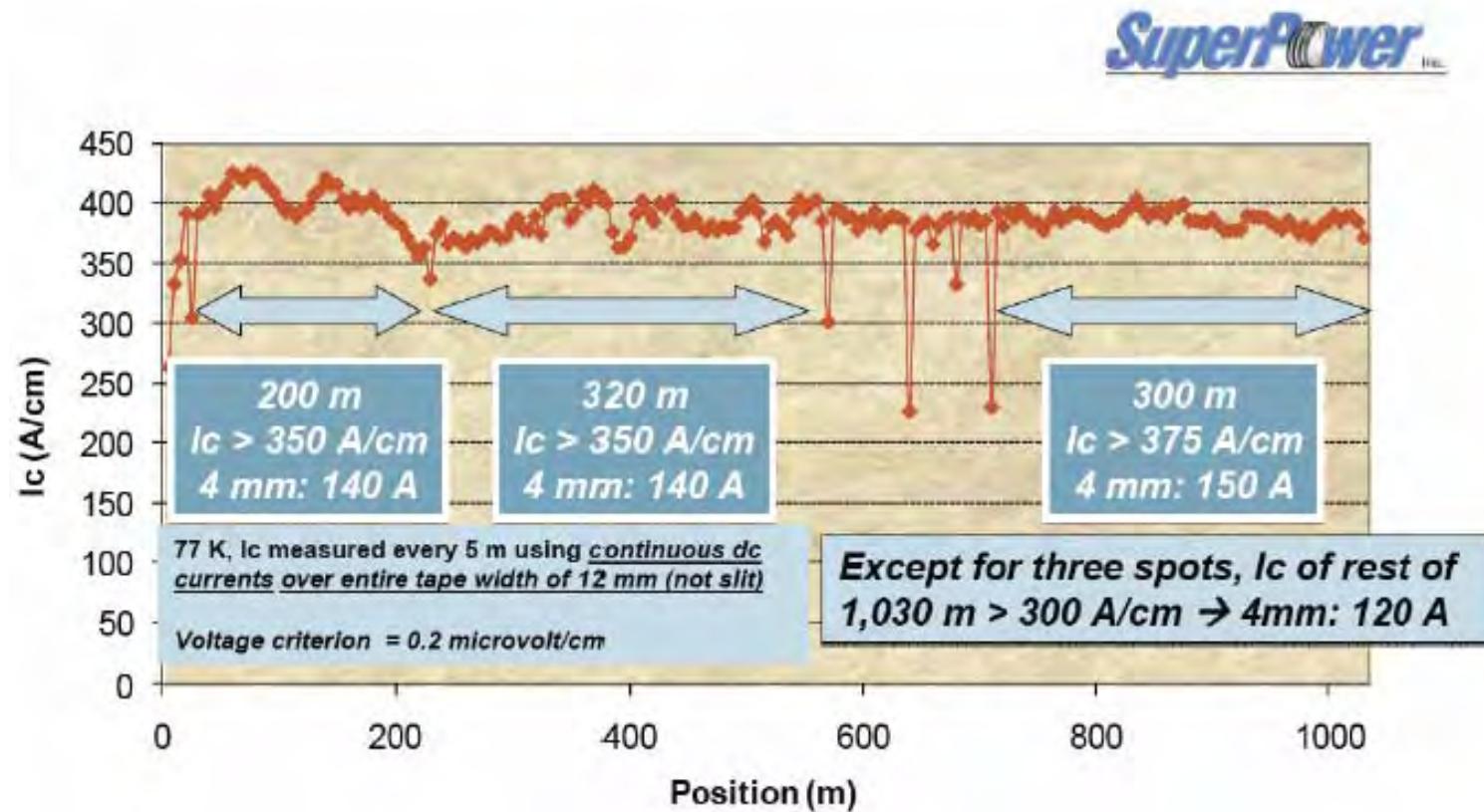
SuperPower Inc.



Herstellung Dünnschicht-HTSL-Leitermaterial

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Hochtemperatursupraleiter



B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

HTSL-Dünnenschicht-Leitermaterial

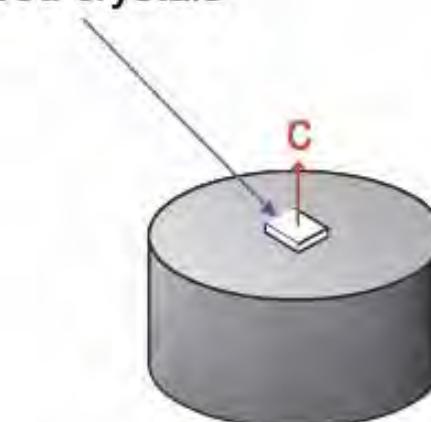
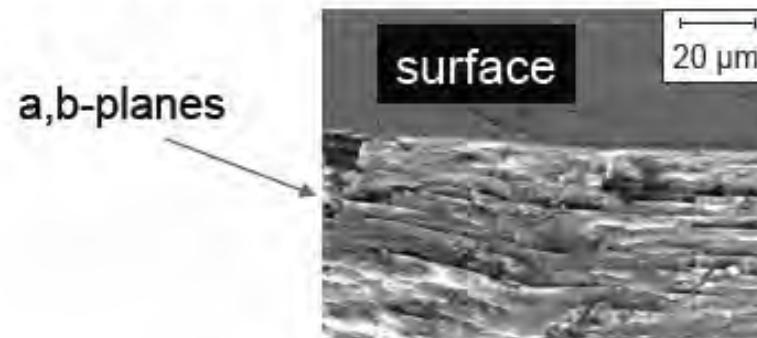
Problem: Herstellung große Längen ohne Defekt

HTSL-Bulkmaterial

- Powder ($\text{YBCO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$) is pressed and heat treated
- Peritectic reaction: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \leftrightarrow \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ (Y-211) + liquid phase + O_2



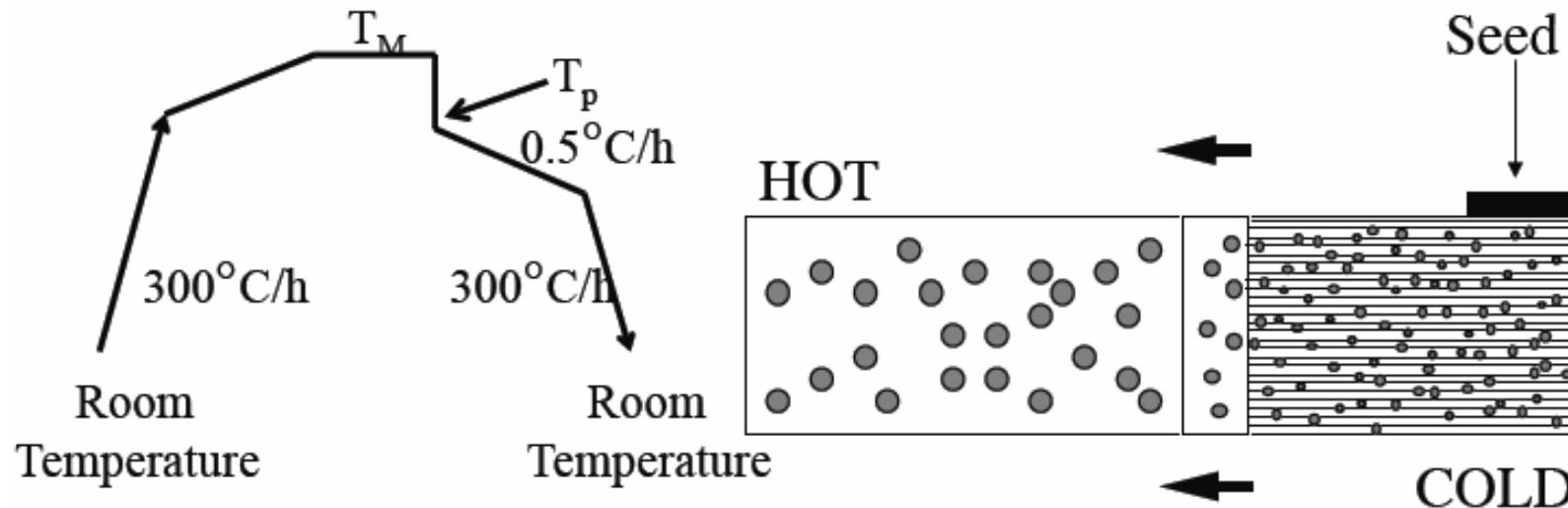
- Orientation of the grains by using $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ seed crystals
 $T_p(\text{Sm123}) \sim 1070^\circ\text{C}$ vs. $T_p(\text{Y123}) \sim 1015^\circ\text{C}$



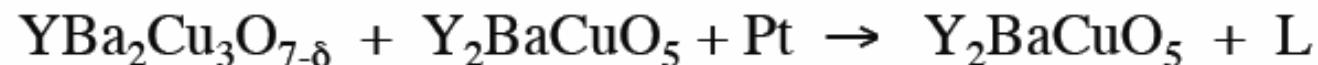
Herstellung YBCO-Bulkmaterial (schmelztexturiert)

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

HTSL-Bulkmaterial



- Process under a thermal gradient and enrich starting composition with up to 40 mol % excess Y-211 or Y₂O₃ and 0.1 wt% Pt;

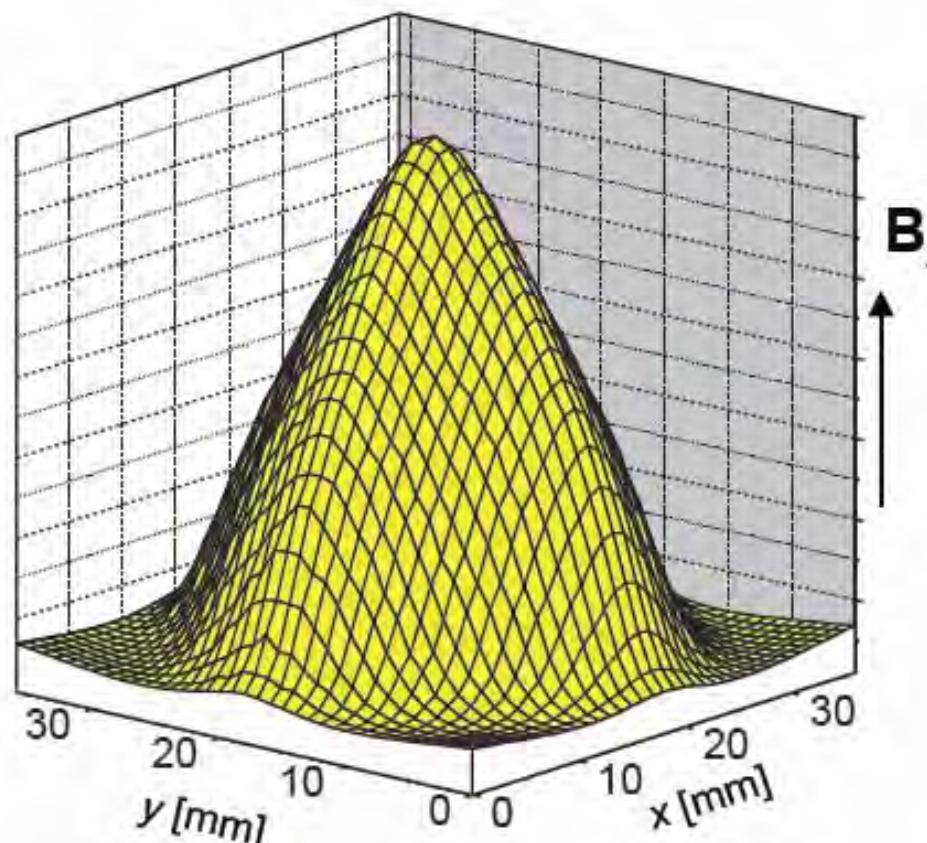


Herstellung YBCO-Bulkmaterial (schmelztexturiert)

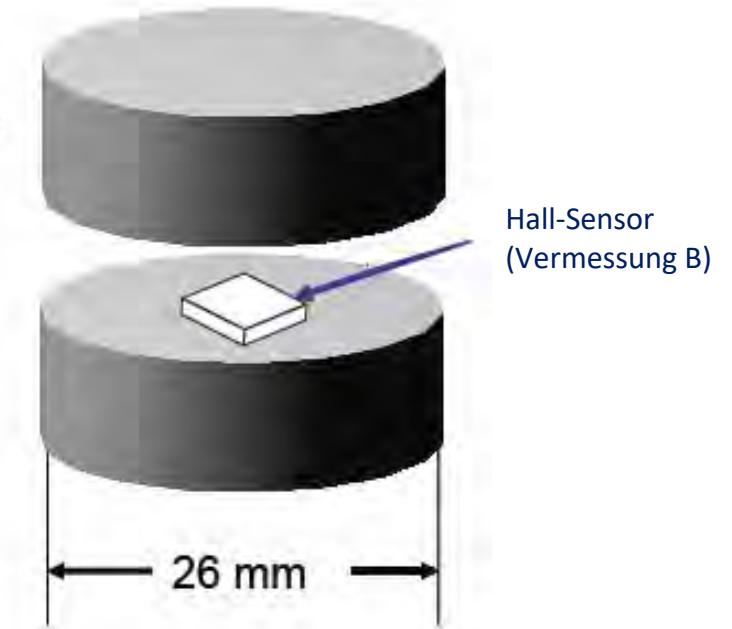
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

HTSL-Bulkmaterial

Trapped magnetic field in YBCO



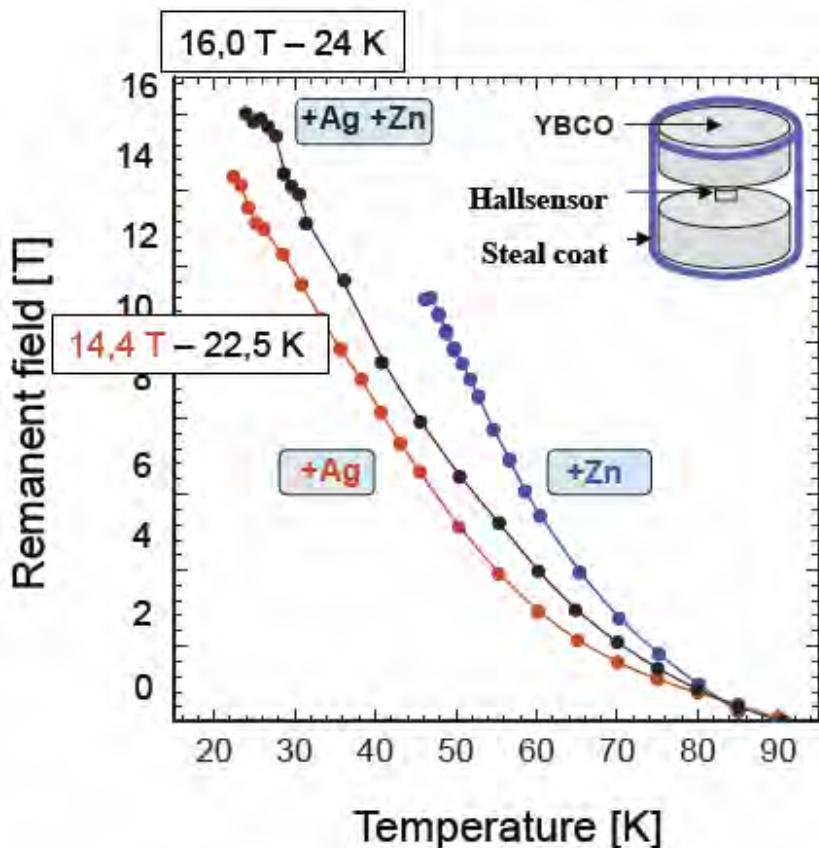
sample geometry



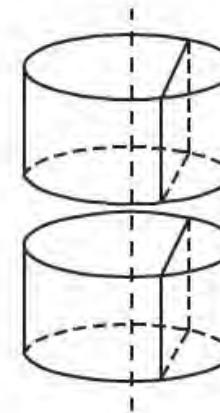
Herstellung YBCO-Bulkmaterial (schmelztexturiert)

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

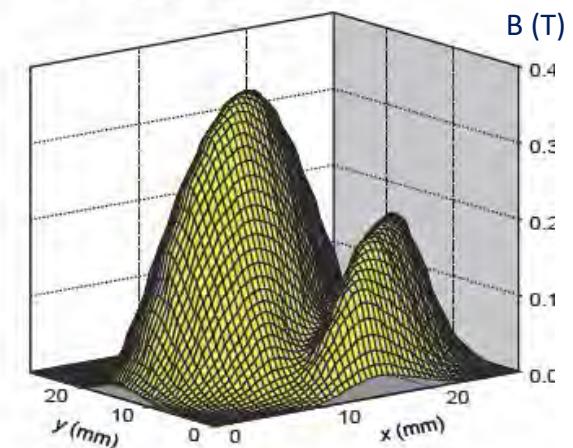
HTSL-Bulkmaterial



- Sketch of the cracks in a disk pair



- Field profile at 77 K after sample damage



- Tensile stresses by Lorenz forces
- estimated **tensile strength:** **25 MPa**

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

YBCO-Bulkmaterial für extreme Magnetfelder
 ⇒ starke Ummantelung nötig, um radiale Magnetkräfte abzufangen

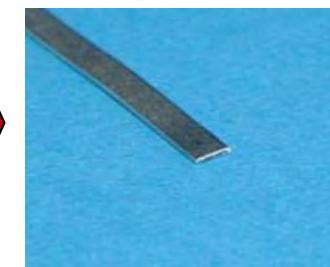
Hochtemperatursupraleiter

HTSL-Herstellung

- **Draht:** Oxide mischen, sintern, mahlen, Hüllrohr aus Silber (= Stabilisierung),



kaltziehen, Temperaturbehandlung (~ 100 h)



- **Dünnfilm:** auf Substrat gesputtert (Edelstahl + Pufferschichten + sl + ...)



- **Bulk-Material:** gießen, schmelztexturieren mit Saatkristall



Preis: ~ 3000,- EUR/kg (Bi-Draht)

H. Piel,
Univ. Wuppertal

Quelle:
F. Werfel, ATZ Adelwitz

- unverändert große Entwicklungsanstrengungen, ständige kleine Fortschritte
- jedoch: bis heute keine einzige kommerzielle HTSL-Anwendung zu verzeichnen!
- gewisse Resignation anstelle der "Goldgräberstimmung" der ersten Jahre

Hochtemperatursupraleiter

MgB₂

„der übersehene Supraleiter“

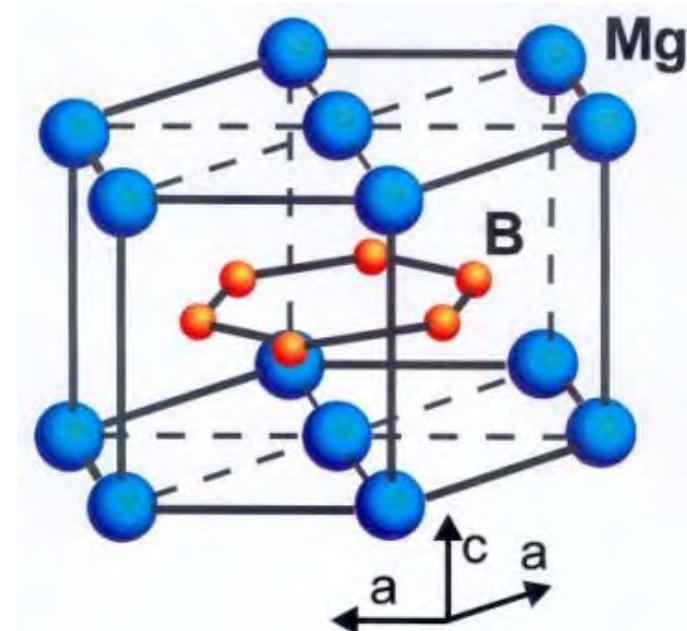
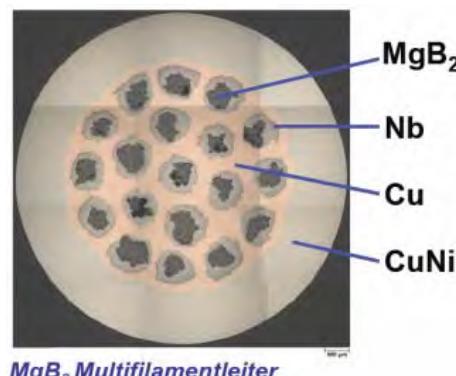
sl 2001 neu entdeckt (Japan, Nagamatsu et al.)

$T_c = 39$ K (Rekord unter binären SL)

intermetallische Verbindung, einfach herzustellen,
moderer Preis; $j_c = 10^6$ A/cm² (4.2 K / 1 T)

große Anfangseuphorie, potentielle Alternative zu HTSL
(LH₂ als Kühlmedium!?)

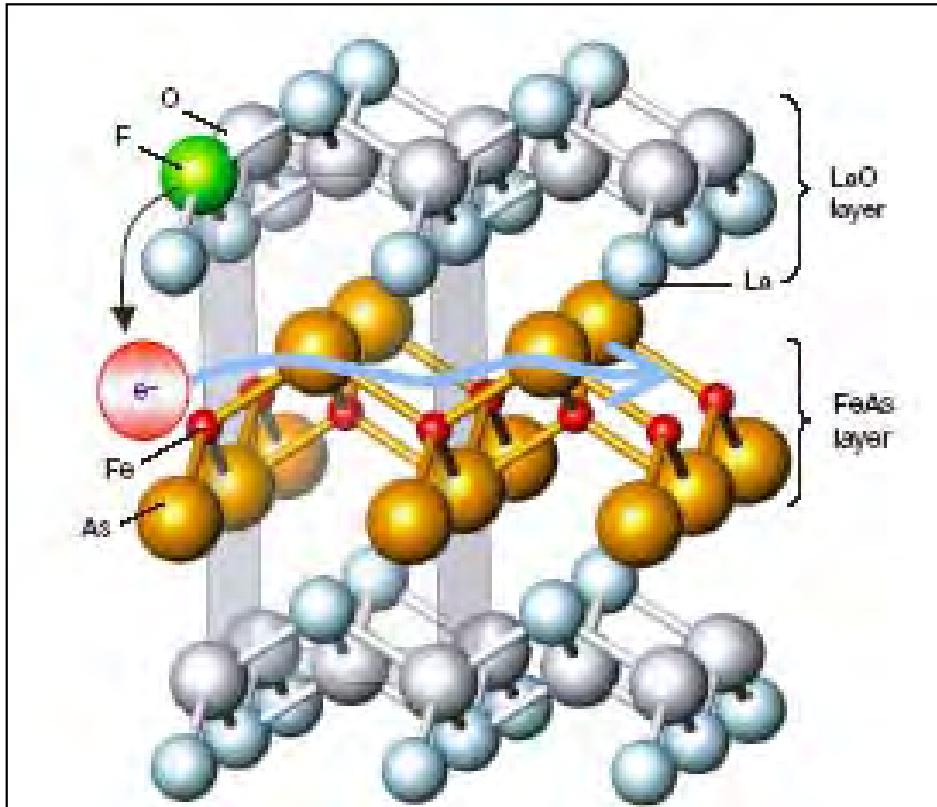
derzeit diverse Entwicklungen am Laufen
 Herstellung: PIT (powder-in-tube)
 Weltraumanwendungen;
 sl Hochstromkabel (EU-Projekt BEST PATHS)



große Kohärenzlänge: $\xi_{ab} = 7\text{-}10$ nm

Korngrenzen nicht begrenzendes Kriterium für j_c

Hochtemperatursupraleiter



B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Fe-Pnictide und -Chalcogenide

seit 2008;

sl trotz Fe - Anwesenheit

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	$T_c \sim 26 \text{ K}$
$\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	$T_c \sim 53 \text{ K}$
$\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	$T_c \sim 55 \text{ K}$
$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$	$T_c \sim 38 \text{ K}$
$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$	$T_c \sim 15 \text{ K}$
...	

⇒ Forschung hierzu am IFW Dresden

Nachtrag: 2019 SL nachgewiesen bei La-Hydrat @ **250 K / 160 GPa**;

2020 bei H_3S @ **288 K / 267 GPa = $2,67 \cdot 10^6$ bar**

(nur hinsichtlich Grundlagenforschung interessant; keine technische Bedeutung hier erwartet)