

Technische Supraleiter

Technische Supraleiter (seit ca. 1965)

Parameter:

T_c kritische Temperatur

B_{c2} obere kritische magnetische Flussdichte

j_c kritische Stromdichte

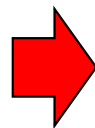
Quench:

(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?

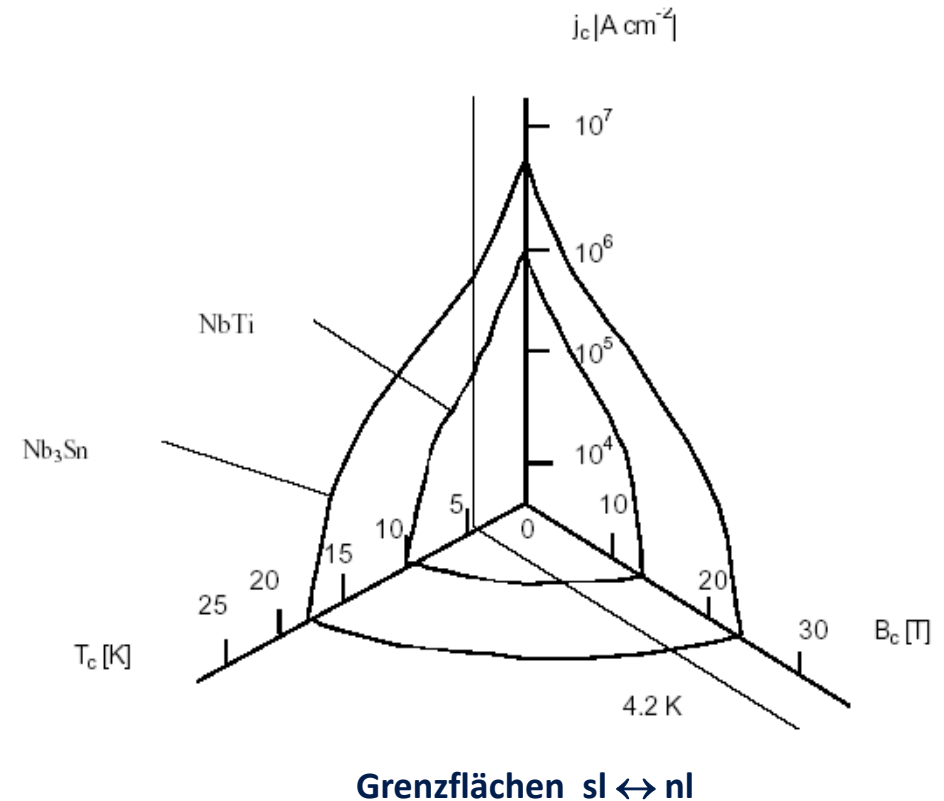


$$W = \frac{1}{2} \mu_0 \cdot B^2 \cdot A \cdot l$$

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

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

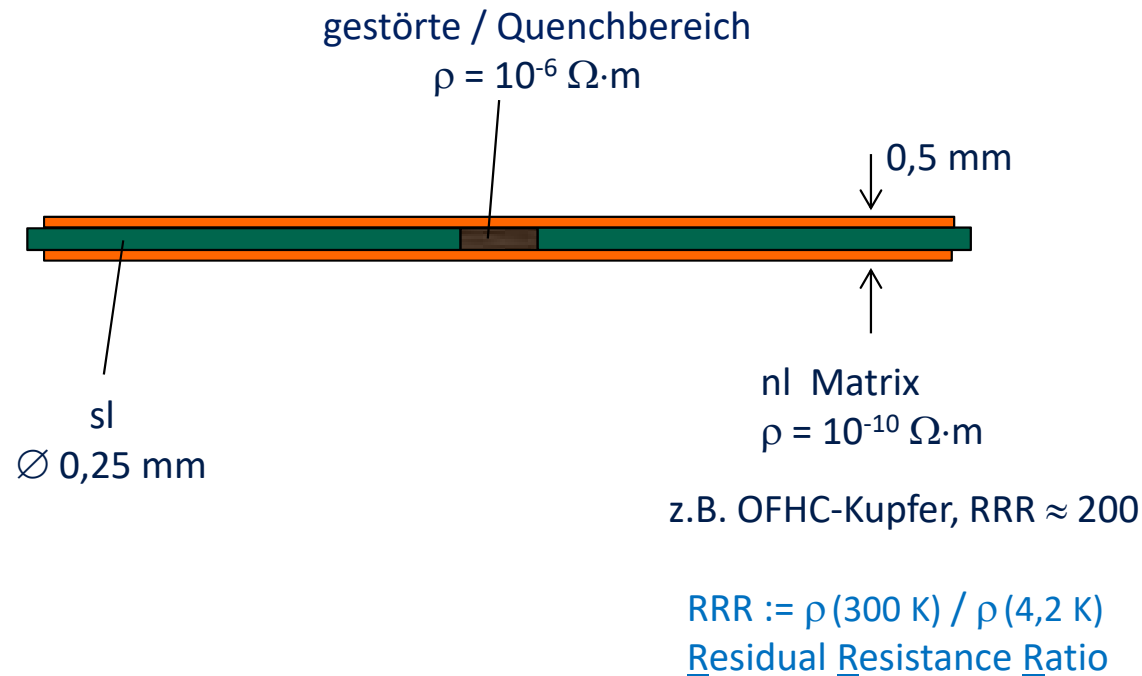
freigesetzt in msec !



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

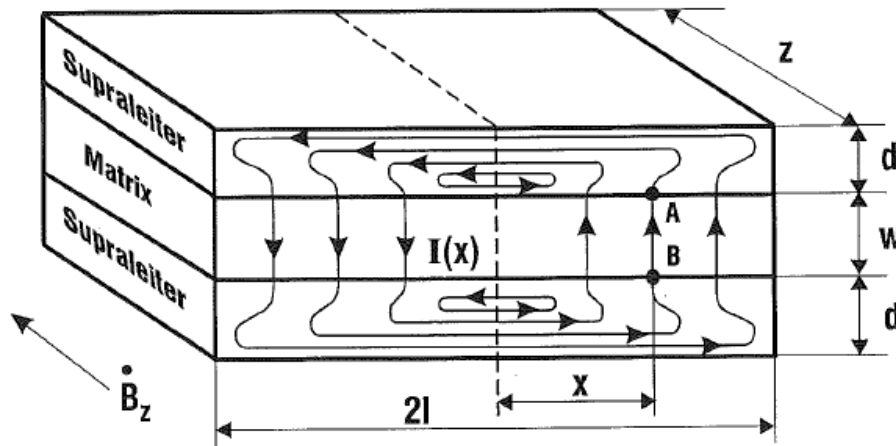
$\alpha_{\text{st}} < 1$: Abklingen der Störung

$\alpha_{\text{st}} > 1$: 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

⇒ Joule'sche Verluste, Energiedissipation

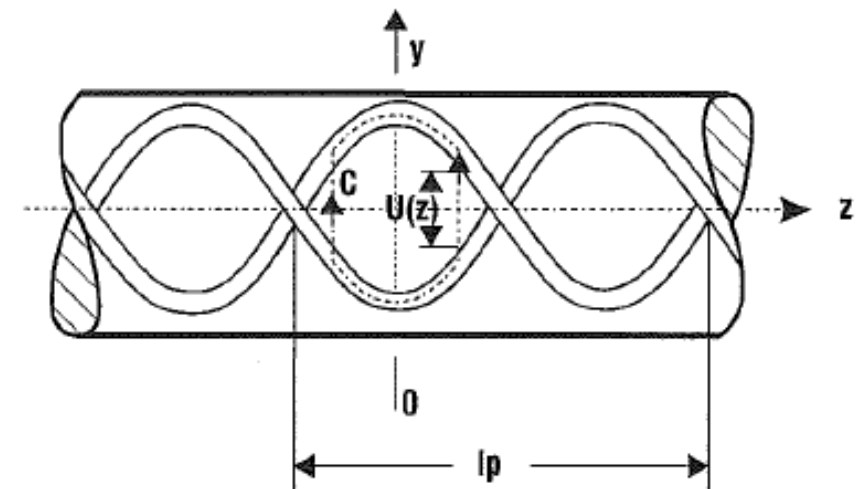
Reduktion: Verdrillen ("Twisten" der Filamente innerhalb der Matrix)

verbleibende Verlustleistung P_e pro Volumen V :

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

\dot{B} bzw. geringfügige Energiedissipation unvermeidlich:

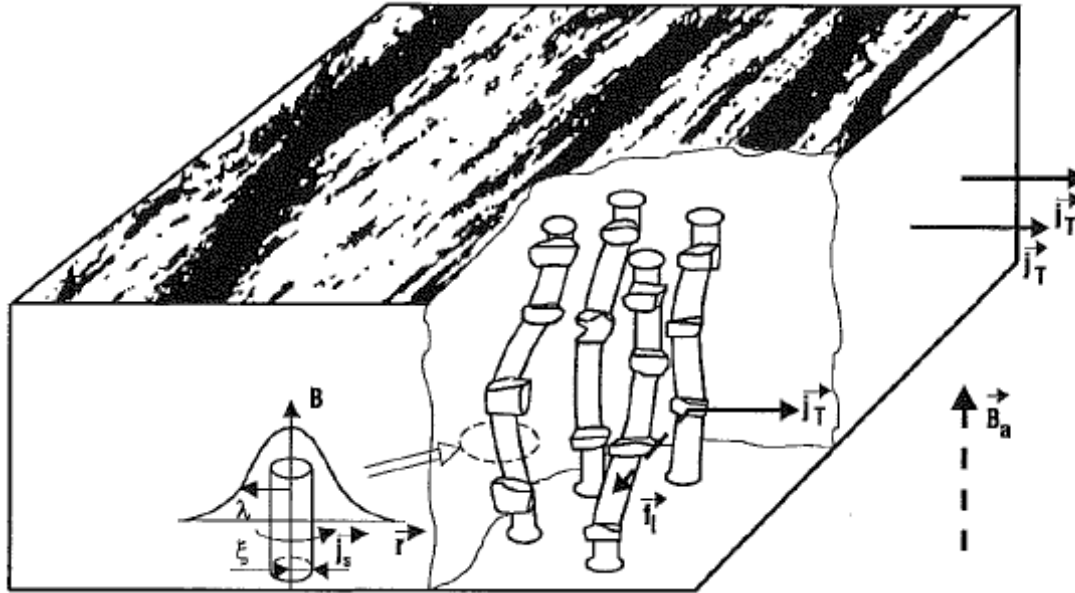
- Hoch-/Herunterfahren des Stroms
- Wechselstrom



Filamentisierung:

- ermöglicht - hohes j_c
- Stabilisierung
- AC-Kabel

Technische Supraleiter



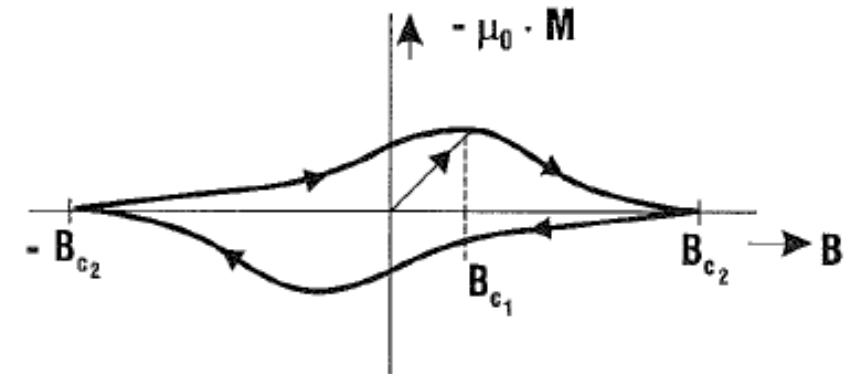
“harte”, technische SL (Typ III):

Flussschläuche an Pinning-Zentren verankert

Lorentz-Kraftdichte $\mathbf{j} \times \mathbf{B} = \mathbf{f}_l$ wirkt auf die Flussschläuche

Pinning-Zentren: Haltekraftdichte \mathbf{f}_p

$j < j_c$, solange $\mathbf{f}_l < \mathbf{f}_p$



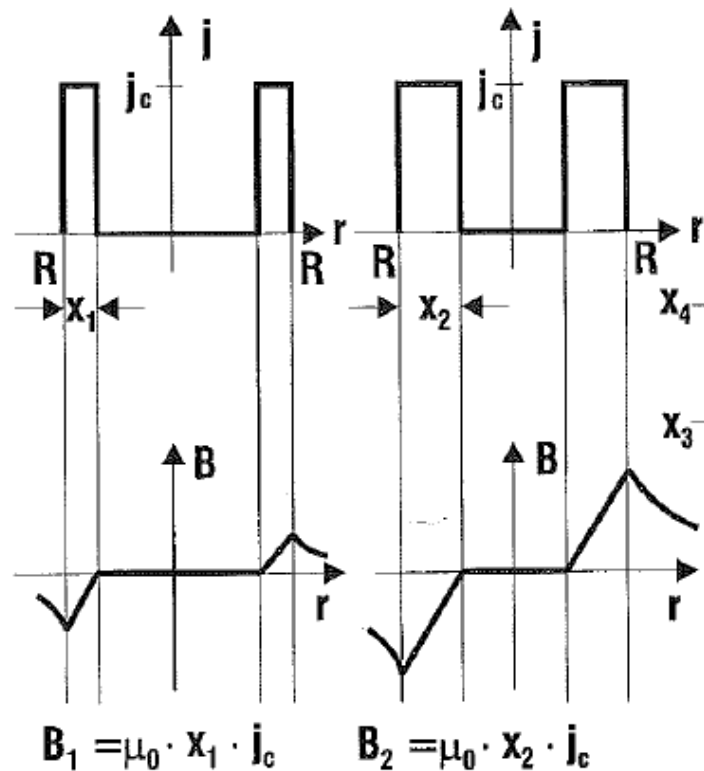
Ummagnetisierungskurve Typ III – SL

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

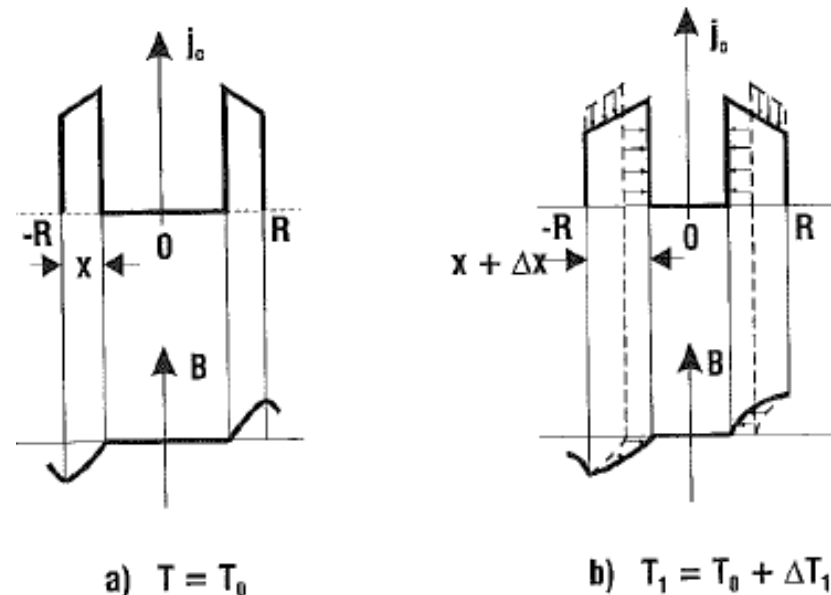
Bean-Modell

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

makroskopische Beschreibung B-Eindringtiefe, Abschirmströme, Stabilitätskriterien



Abschirmstrom bei Stromstärke I bzw. $2 \cdot I$
 Stromfluss zunächst nur im Randbereich (jeweils j_c)
 $I = I_c$: gesamter Leiterquerschnitt erreicht
 jede Änderung Eindringtiefe B : dissipativer Prozess



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

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
- V_3Ga inzwischen von Nb_3Sn verdrängt
- Nb_3Ge ideale Daten, aber metallurgisch / fertigungstechnisch keine Lösung gefunden

Material	Kristall- klasse	$T_c(0)$ [K]	$B_{c2}(0)$ [T]	Einsatzumfang
NbTi	bcc	9,6	$12 \div 14$	weltweit eingesetzt Standardmaterial für $B \leq 9\text{ T}$
Nb_3Sn	A 15	18	~ 25	Standardmaterial für den Hochfeldbereich
Nb_3Al	A 15	18,7	$30 \div 32$	Möglicher Konkurrent zu Nb_3Sn , technisch noch nicht ausgereift
V_3Ga	A 15	14,8	$21 \div 27$	Technisch nur wenig eingesetzt (Kosten), von Nb_3Sn in B_{c2} eingeholt
Nb_3Ge	A 15	22,5	> 36	Trotz der attraktiven Parameter nur in dünnen Schichten kurzer Länge realisiert
$Nb(C_xN_{1-x})$	B 1	18	> 27	Nur als Labordraht realisiert. Bisher gegenüber Nb_3Sn nicht konkurrenzfähig
$Pb(Sn) Mo_6S_8$	orthorombisch	15	~ 50	Bisher nur als Labordraht realisiert

Metallische Supraleiter

NbTi

Standard-SL bis 9 T @ 4,2 K

12 T @ 1,8 K

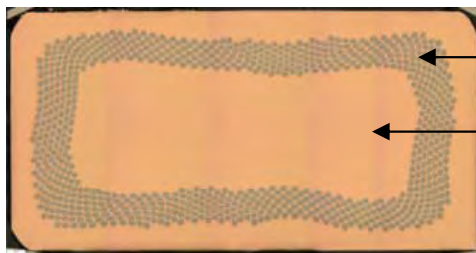
- mit Abstand häufigst-verwendeter technischer SL -

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

Umsatz weltweit: ca. 5000 t/Jahr

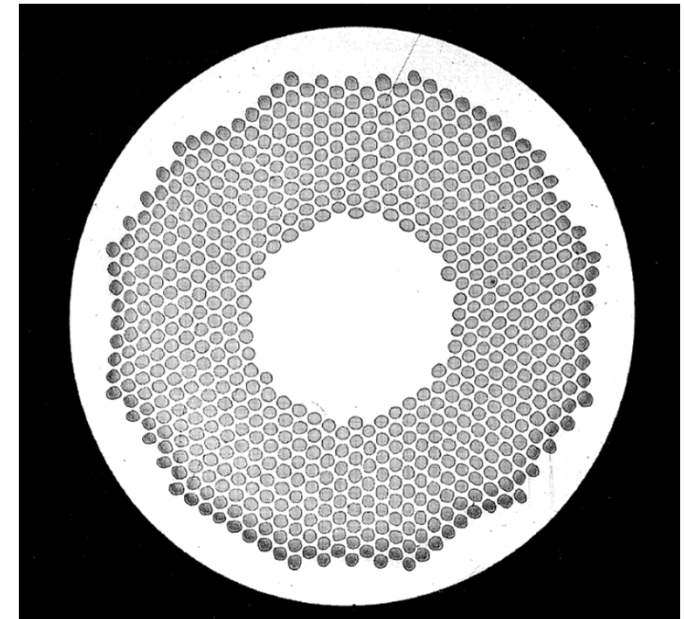
Preis (1999): ca. 50 ... 100 EUR/kg

2,5 ... 4 EUR/kA·m (bei 8 T)



NbTi

Cu



NbTi-Draht, \varnothing 0,8 mm

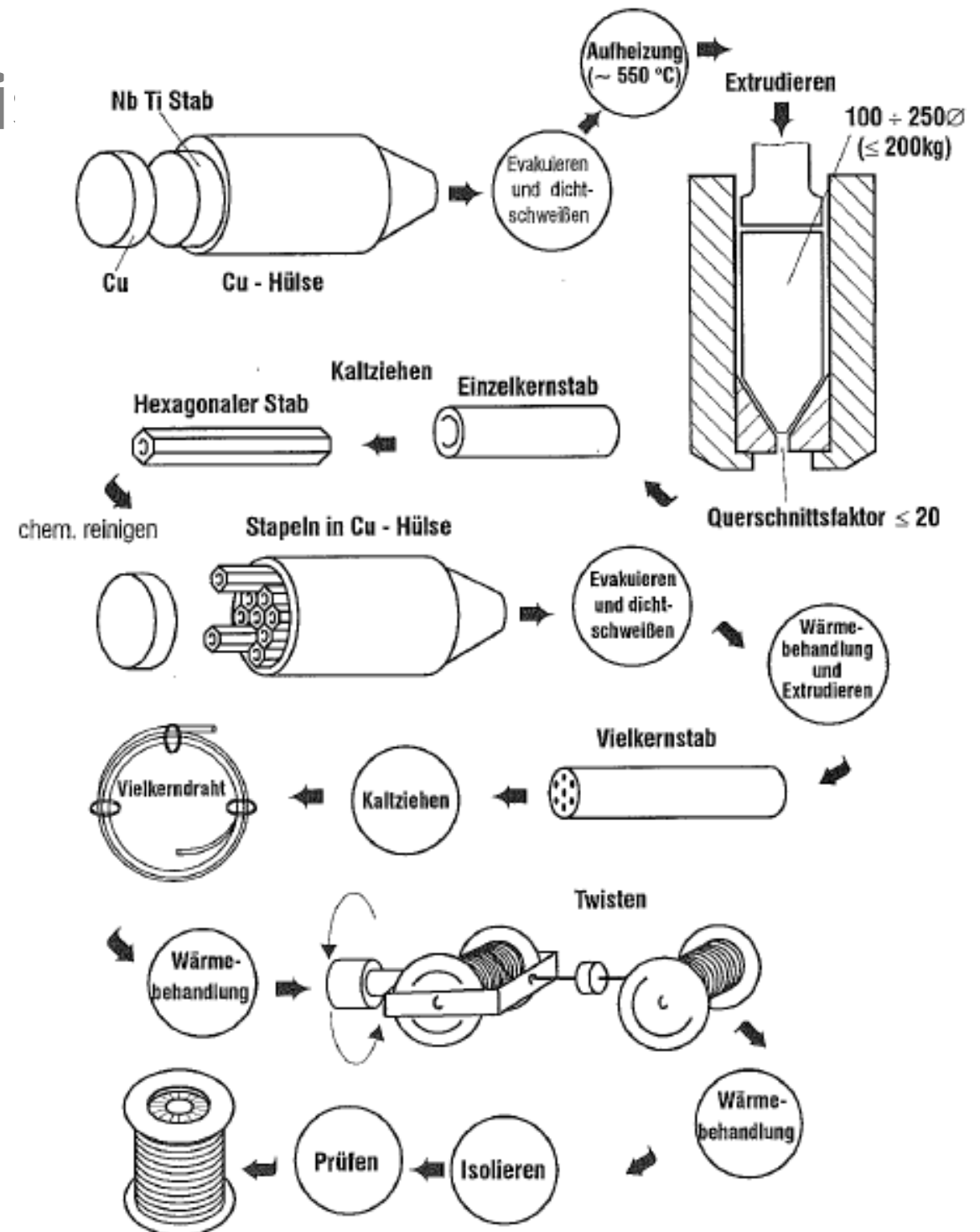
636 NbTi-Filamente in Kupfermatrix

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

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

Nb_3Sn

für $B > 9 \text{ T}$ (bis zu 25 T)

- zweitwichtigster technischer SL;

Verwendung nur für extrem hohes B -

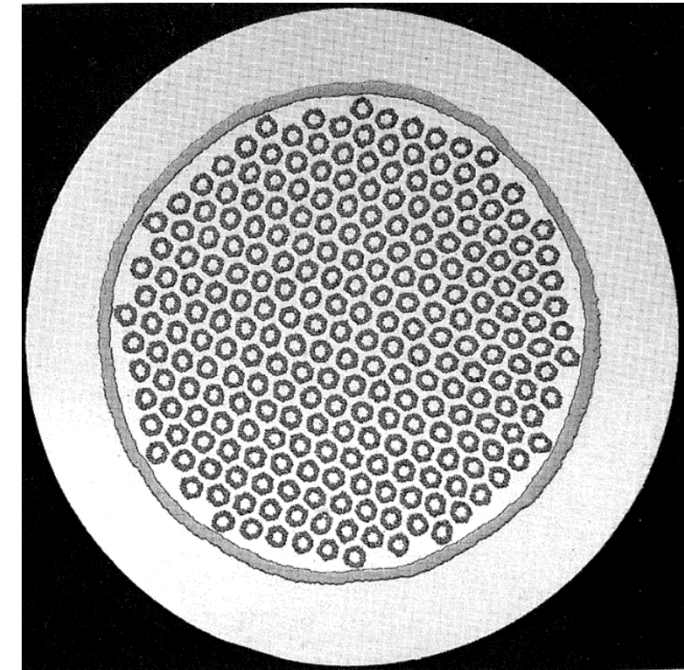
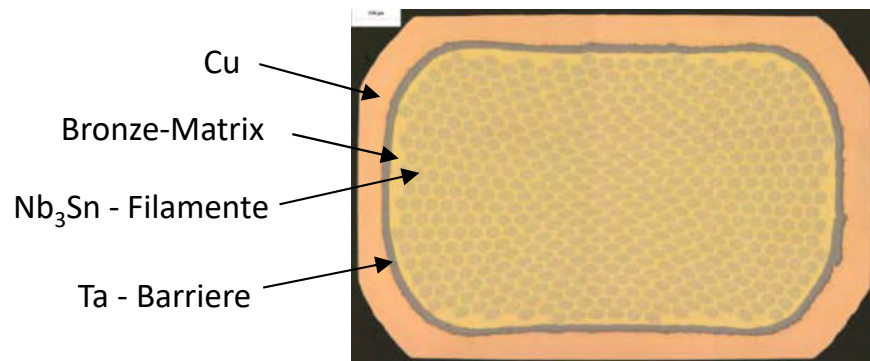
intermetallische Verbindung, spröd,

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)

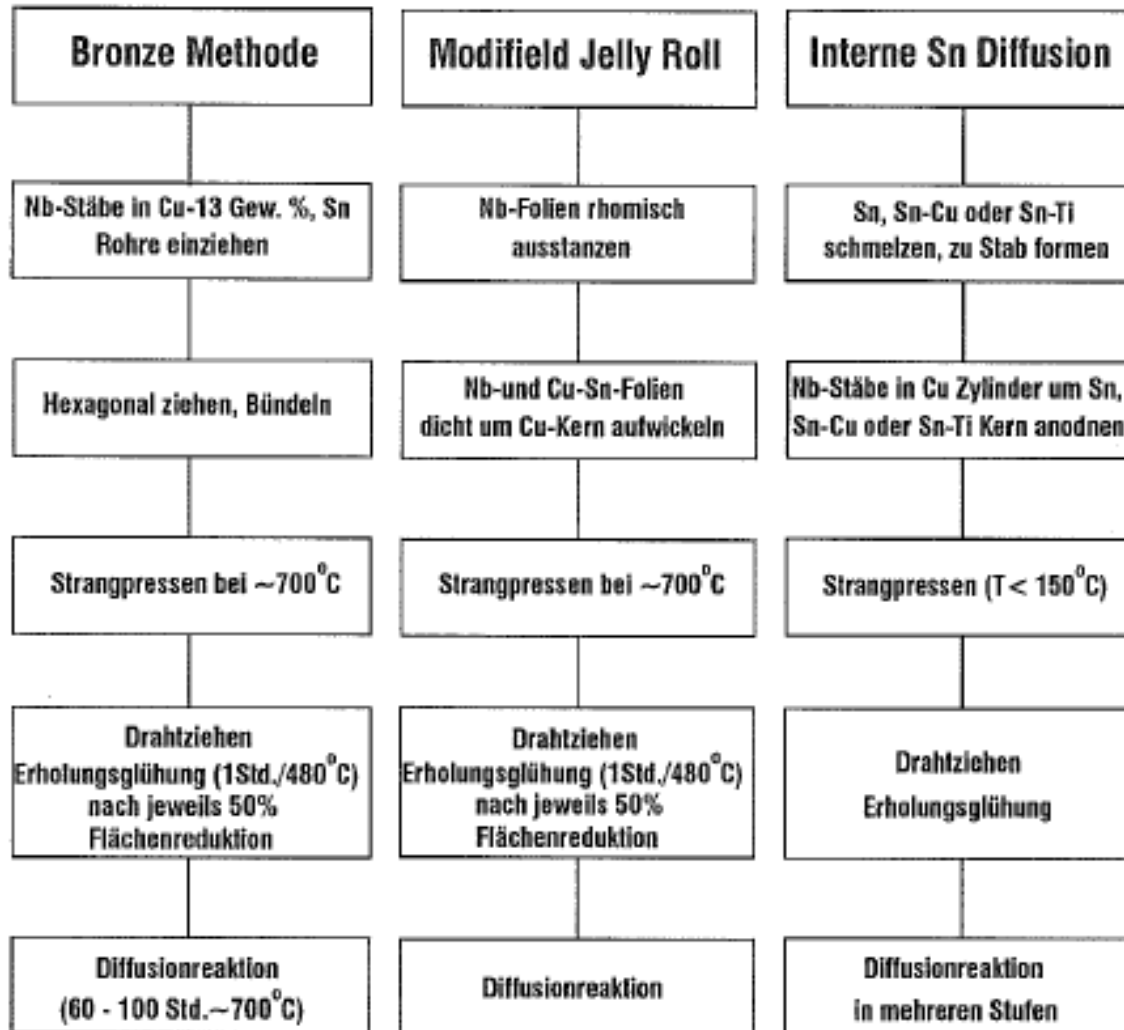


Nb₃Sn - Draht, Ø 1,7 mm
23 000 Nb₃Sn -Filamente
in Bronze-Matrix,
außen Kupfer-Stabilisierung,
Tantal-Barriere

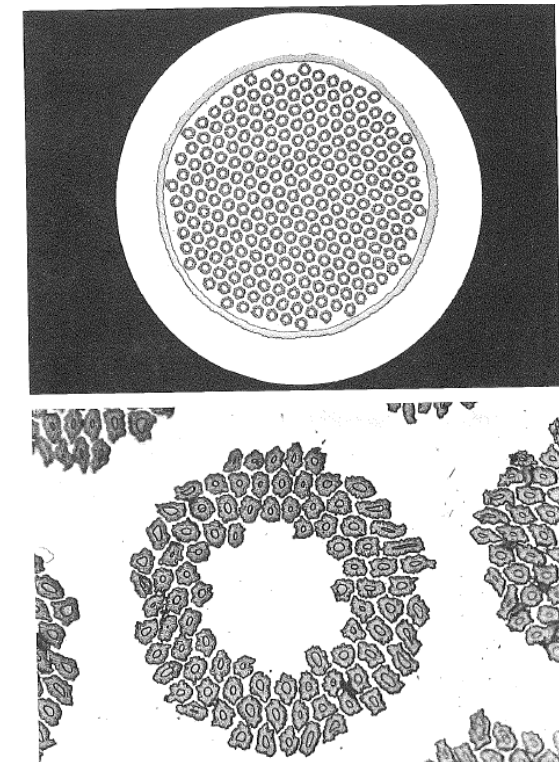
$I_{\max} = 750 \text{ A @ } 12 \text{ T} / 4,2 \text{ K}$

Metallische Supraleiter

Quelle: P. Komarek,
 Hochstromanwendung
 der Supraleitung, 1995



Standardverfahren zur Herstellung
 von Nb_3Sn – Drähten



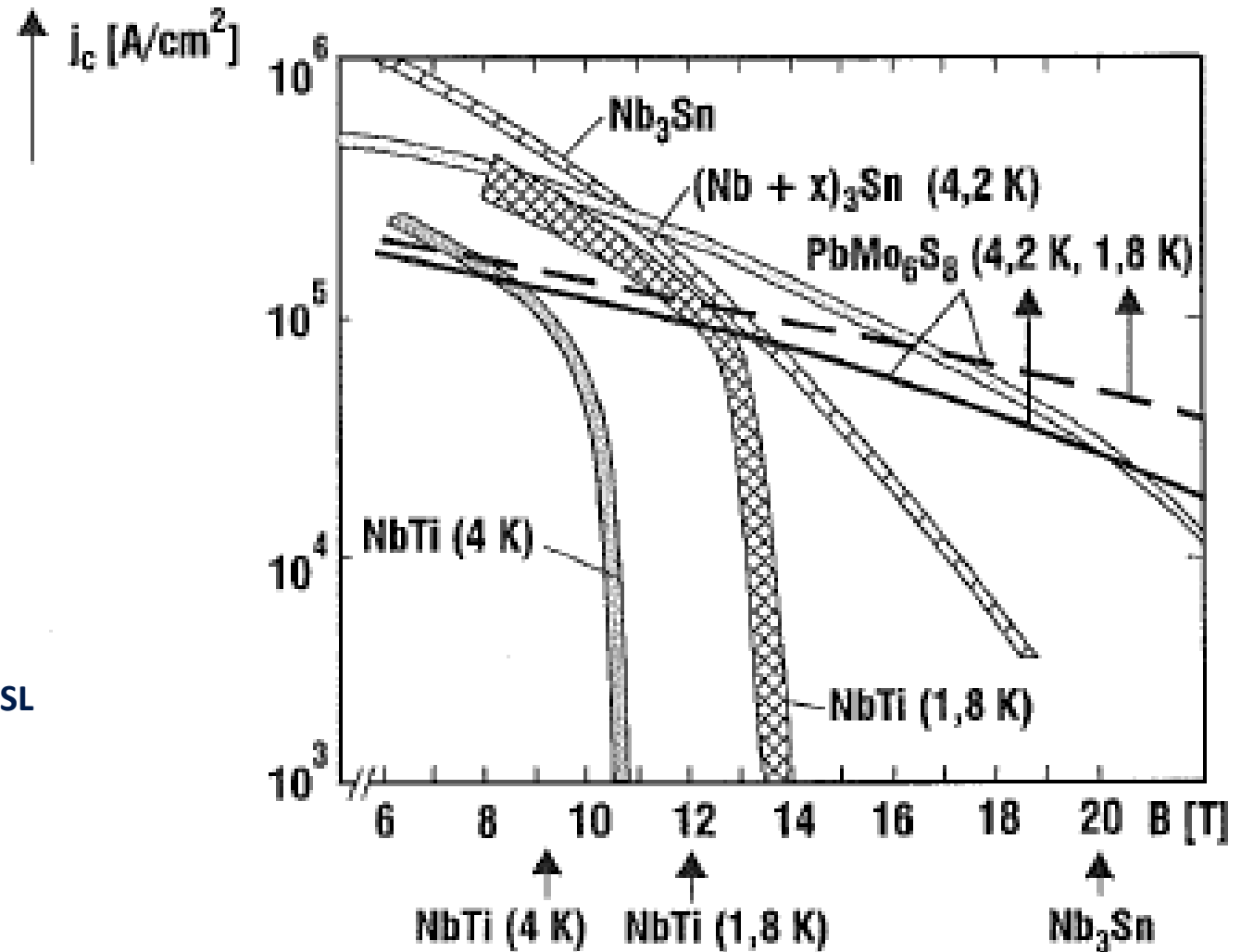
Nb_3Sn – Vielkernleiter $\varnothing 1,7 \text{ mm}$:

Ausschnittsvergrößerung Einzelfilamente
 und Nb_3Sn – Diffusionszone

(Bild Fa. VAC Hanau)

Metallische Supraleiter

Einsatzgrenzen metallischer SL
 (abhängig von j_c und T)



Hochtemperatursupraleiter

Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL; HT_c)

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

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



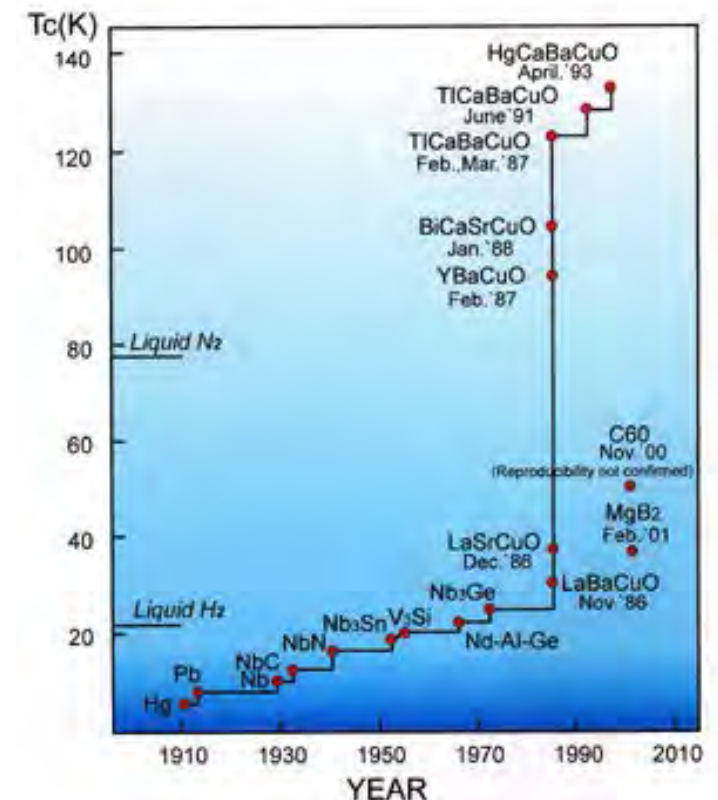
K. A. Müller, J. Bednorz

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

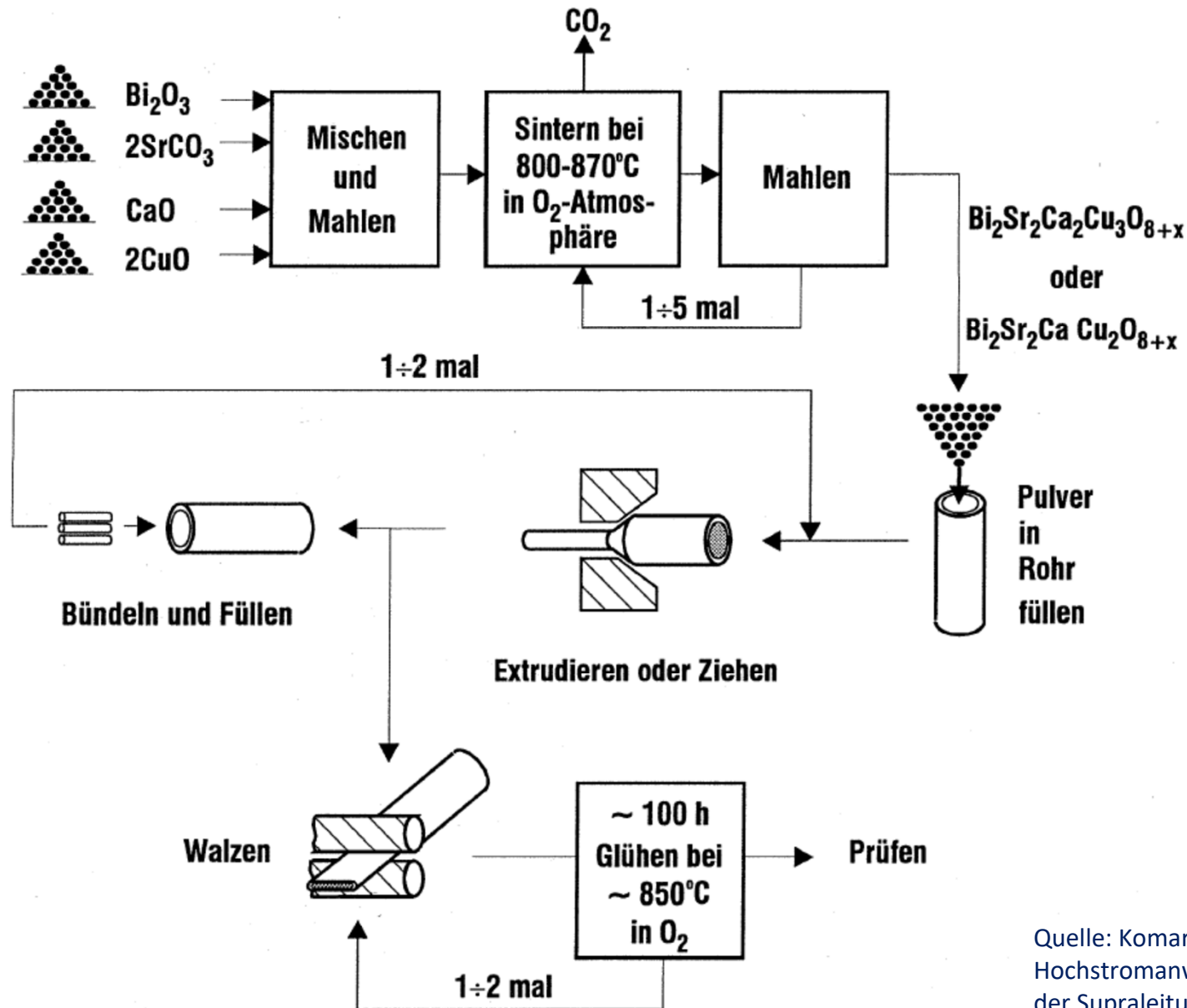
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

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



Quelle: F. Werfel, ATZ Adelwitz

Hochtemperatursupraleiter

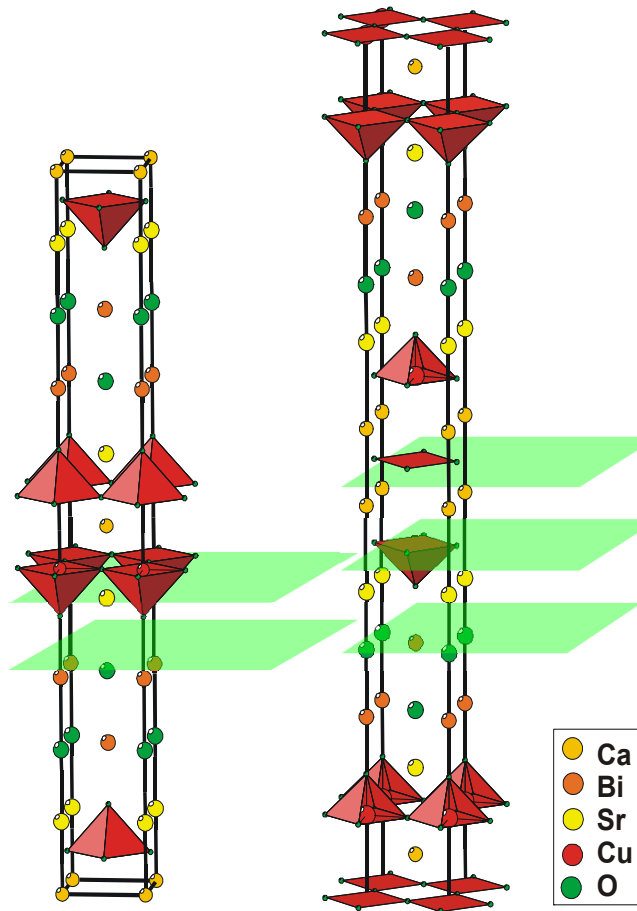
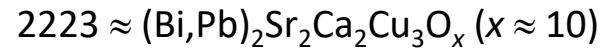
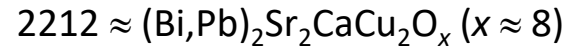


BSCCO -
Drahtherstellung

Quelle: Komarek,
Hochstromanwendungen
der Supraleitung (1995)

Hochtemperatursupraleiter

BiSCCO



Bi(Pb)-2212
 $T_c = 85 \text{ K}$

Bi(Pb)-2223
 $T_c = 110 \text{ K}$

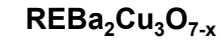
komplexe Keramiken
mit Schichtstruktur
(2-dimensional)

CuO_2 -Ebenen
verantwortlich für
Supraleitung

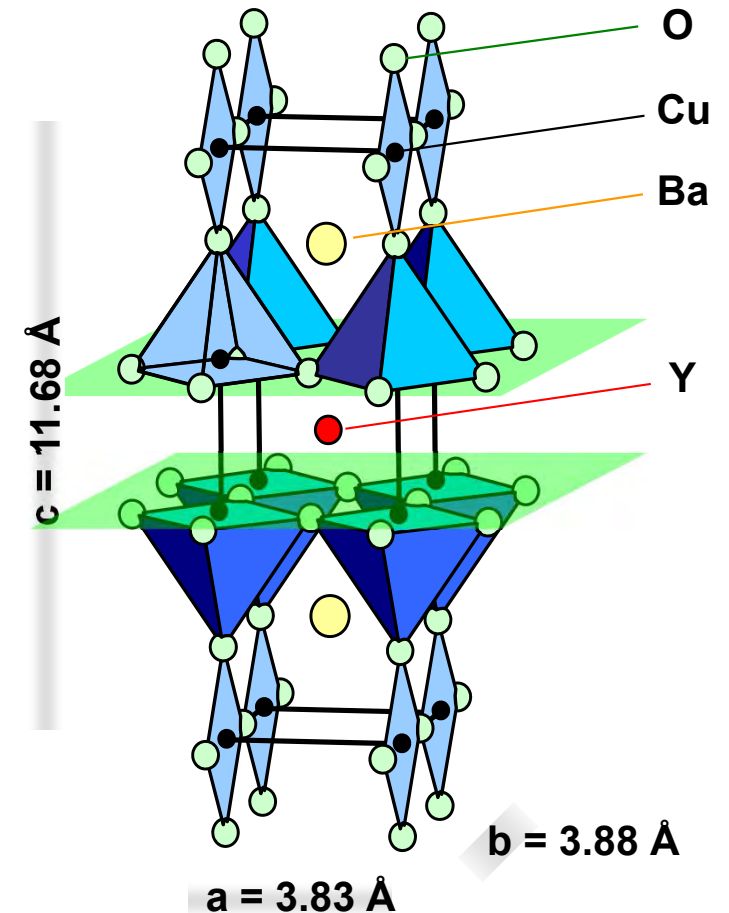
Eigenschaften
zeigen starke
Anisotropien

Darstellungen:
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

REBCO

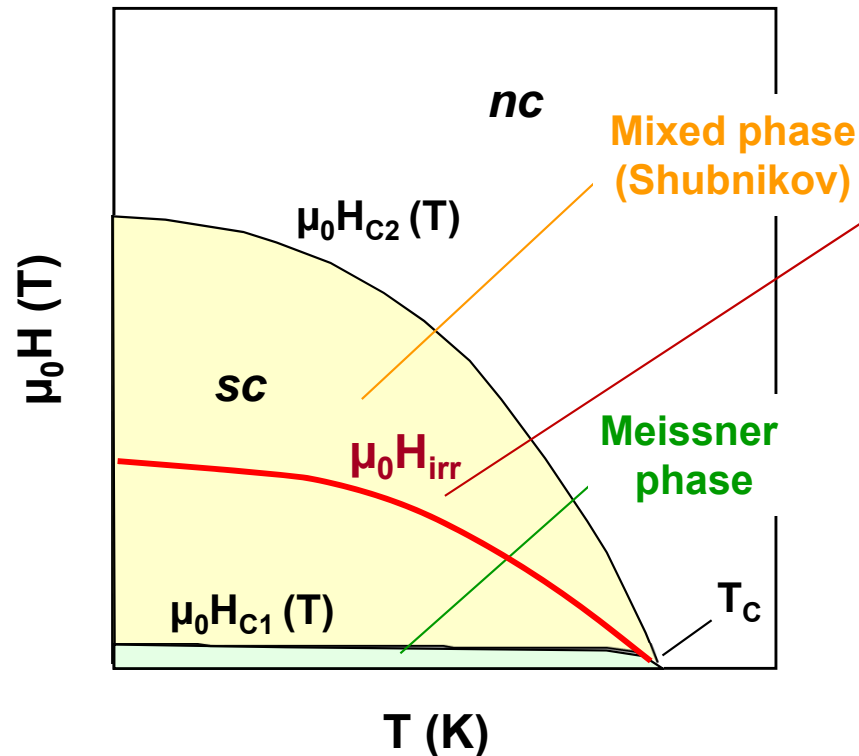


RE: Y, Nd, Er, Gd, Eu...



$T_c = 92 \text{ K}$

Hochtemperatursupraleiter



Problem HTSL:

geringe Pinningkraft;

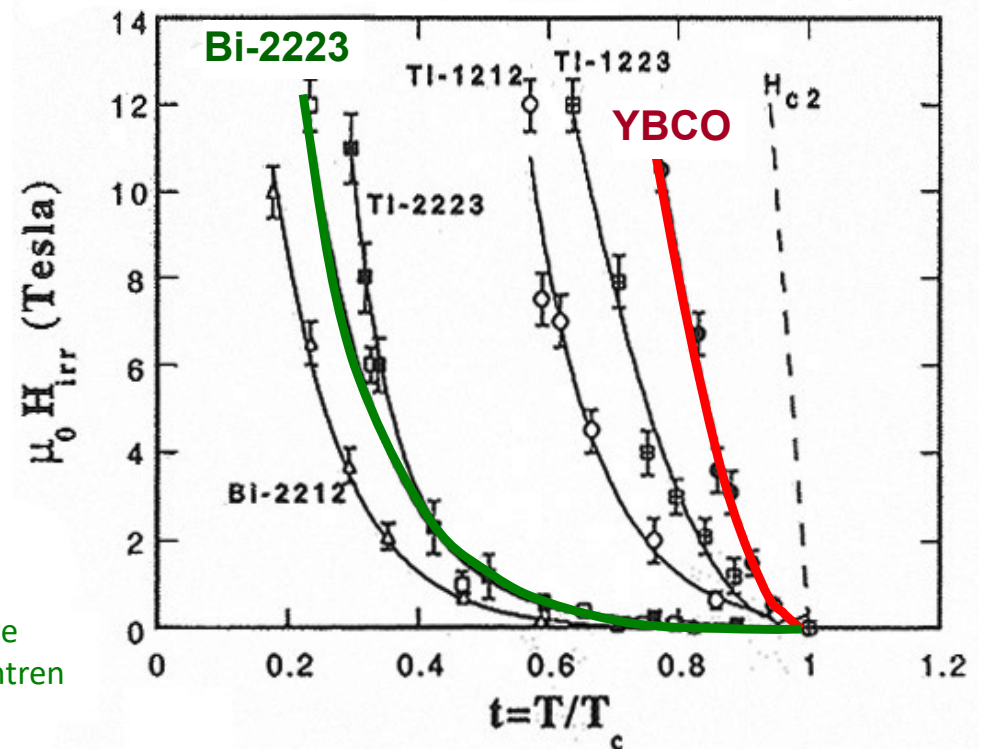
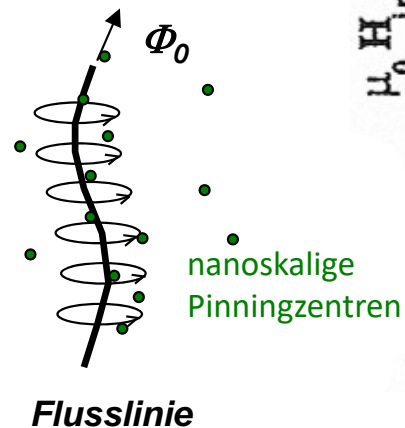
zusätzliche Irreversibilitätsgrenze $B(T_{irr})$

ab dort Fluss-Fließen,

„Schmelzen des Flussliniengitters“

Irreversibilitätsfeld begrenzt
Anwendbarkeit

→ Einbau von künstlichen
Pinningzentren

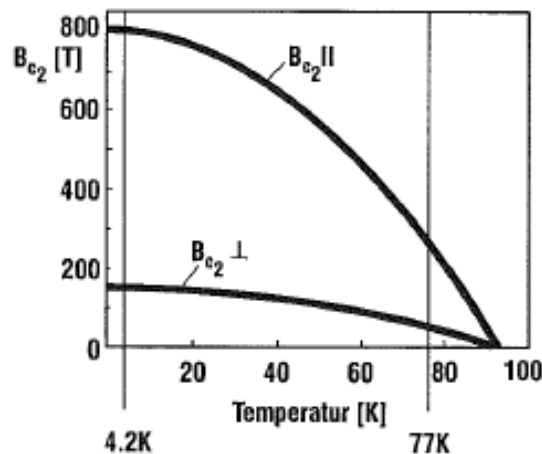


Darstellungen: B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

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)

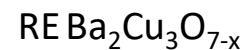


Anisotropie YBCO

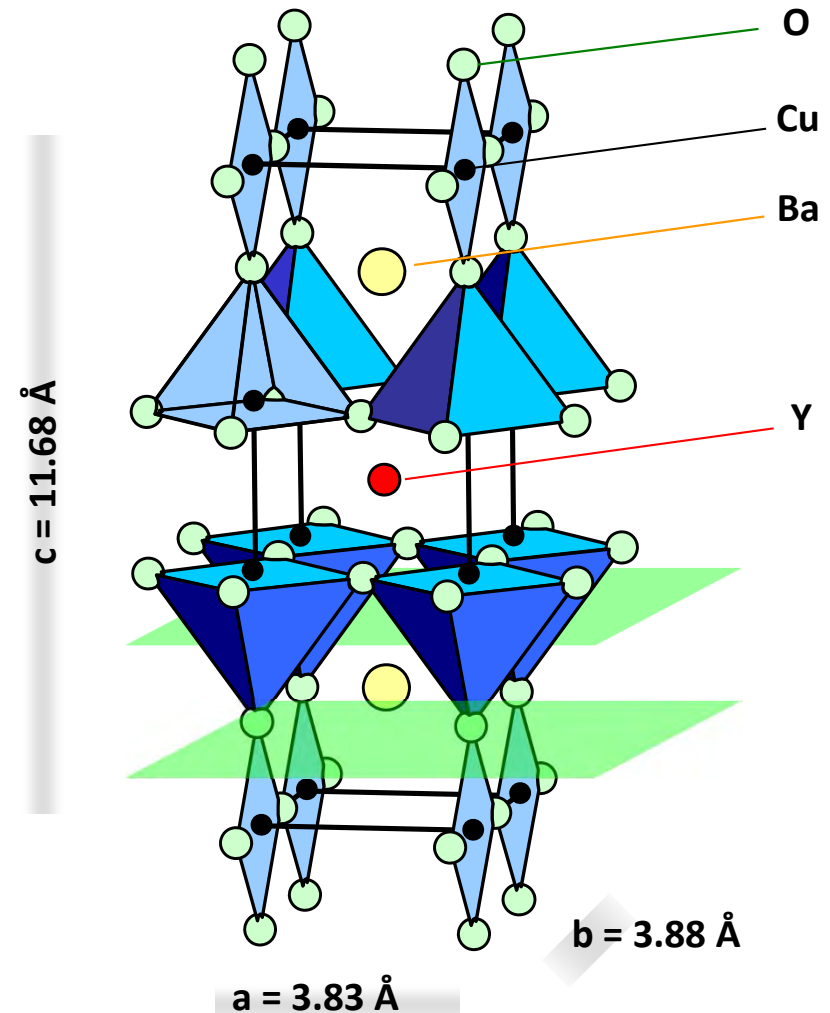
RE BCO

(RE: rare earth)

z.B.:

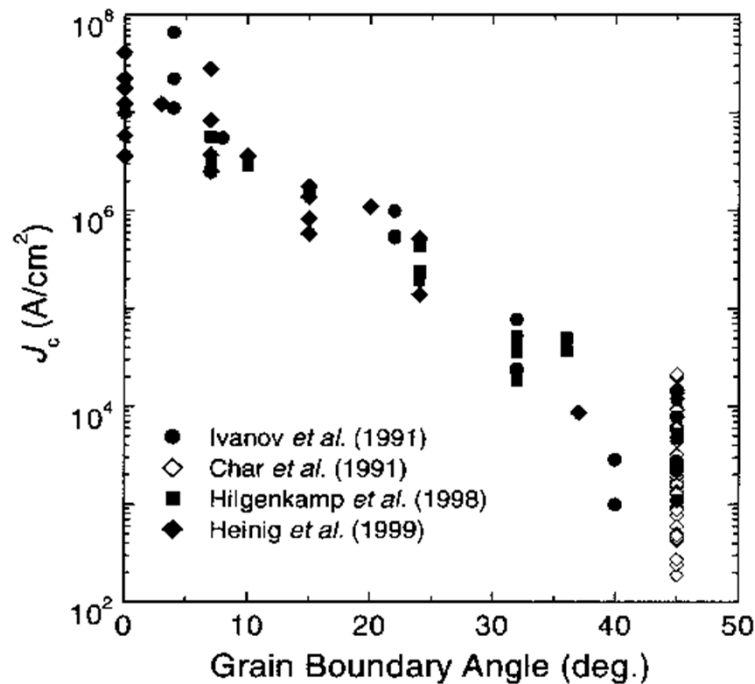


RE: Y, Nd, Er, Gd, Eu...

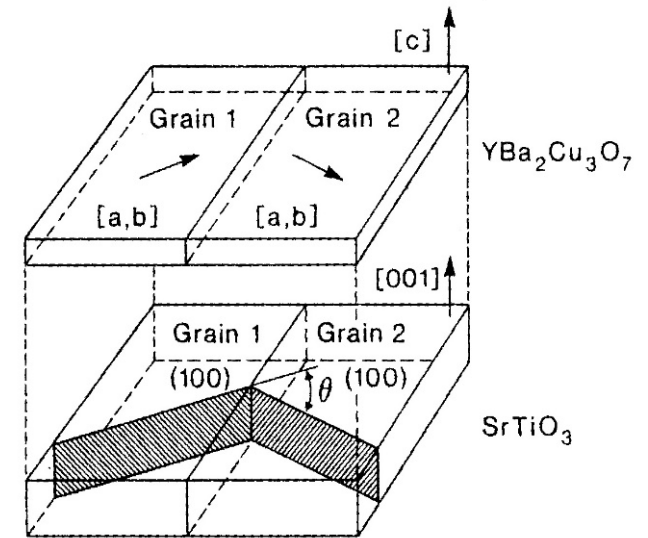


Darstellungen: B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

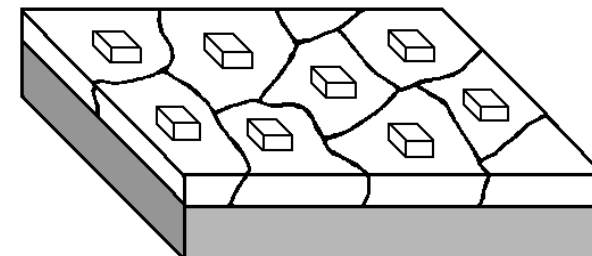
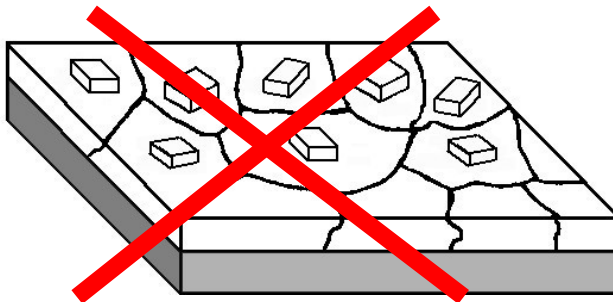
Hochtemperatursupraleiter



Messungen an künstlichen Korngrenzen
(Bikristalle)

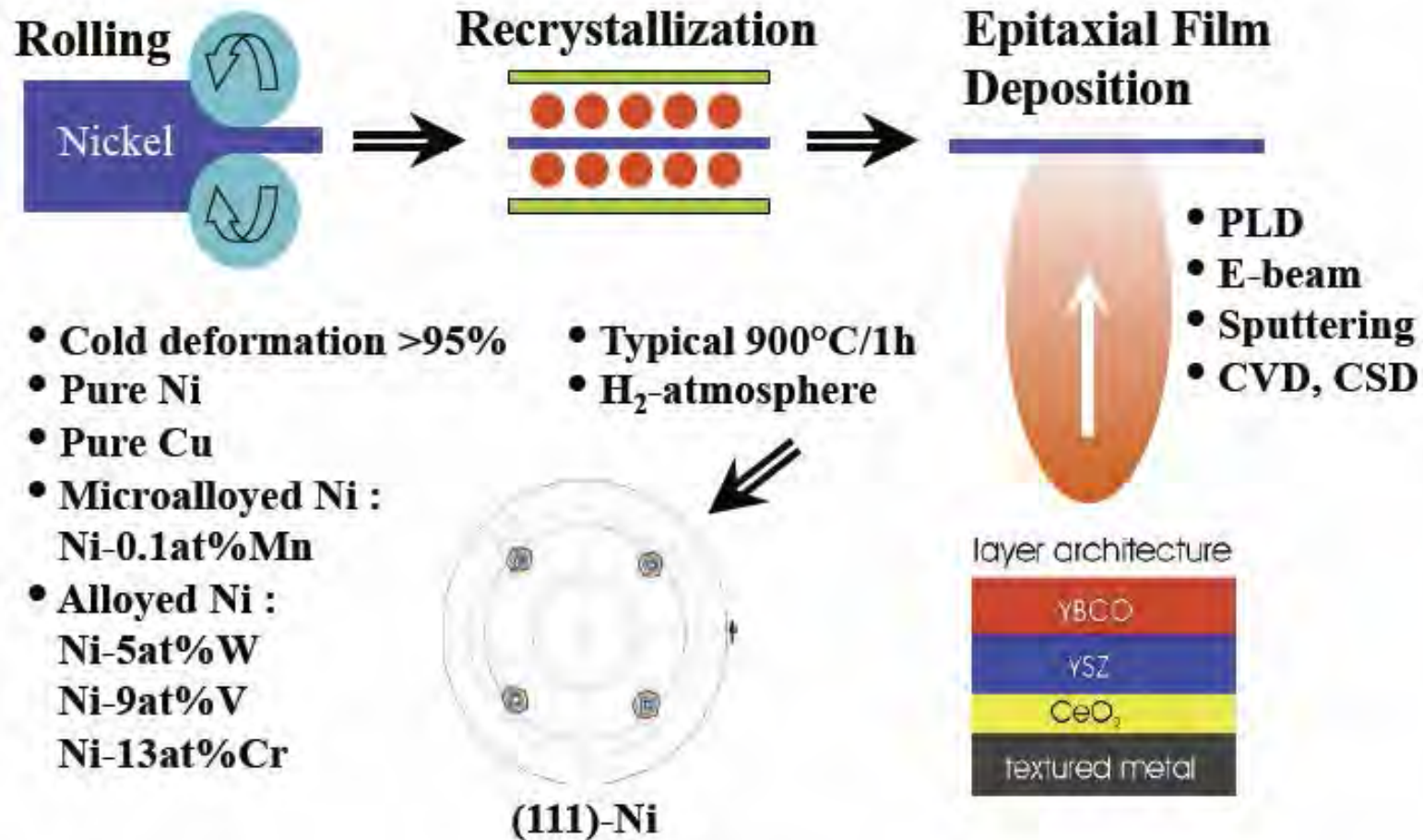


↪ Hohe Stromtragfähigkeit erfordert eine scharfe Würfeltextrur



Darstellungen: B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

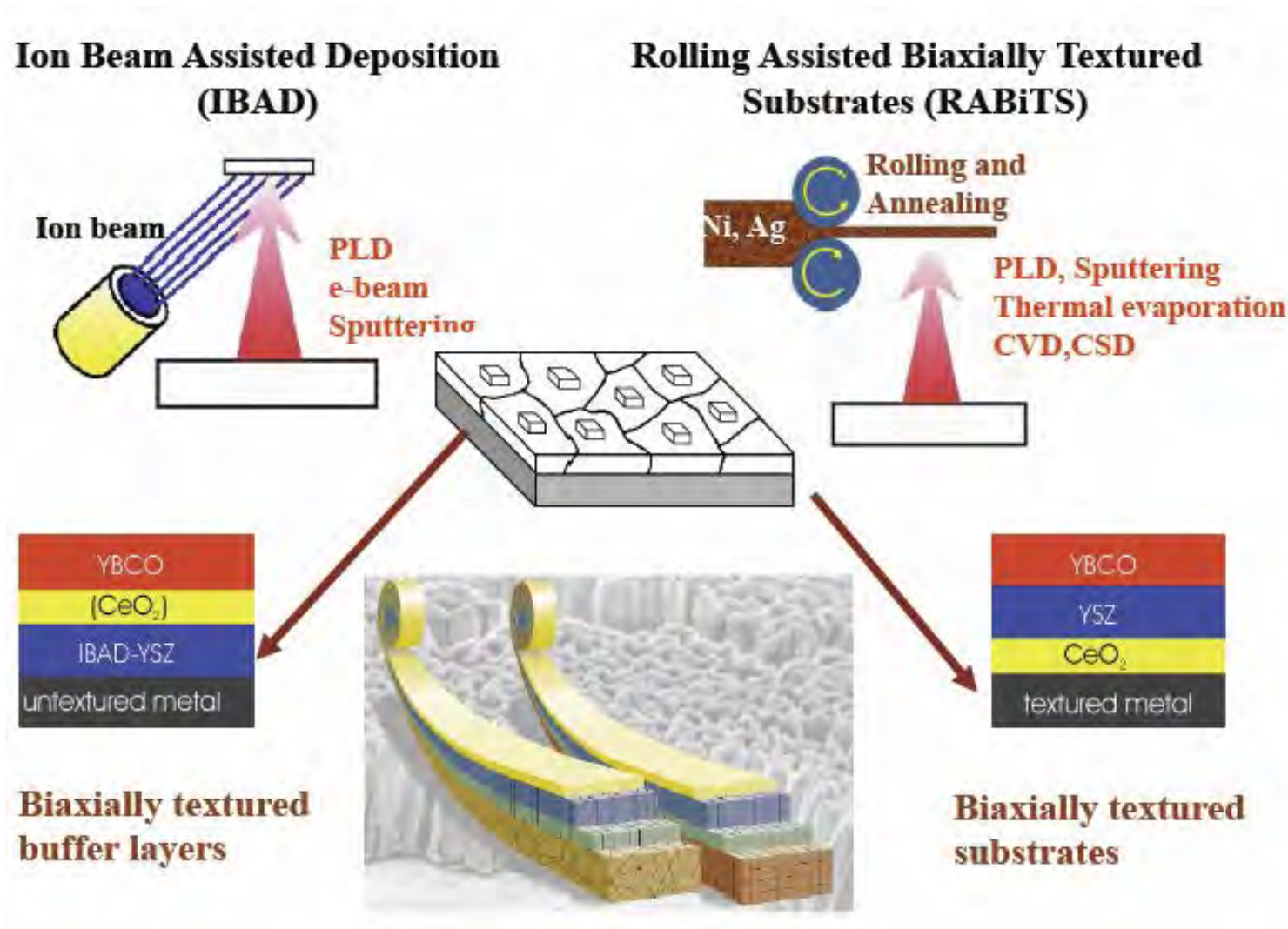
Hochtemperatursupraleiter



B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Herstellung Y123 - Dünnsfilm-SL

Hochtemperatursupraleiter

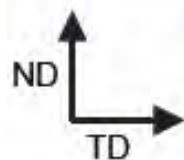
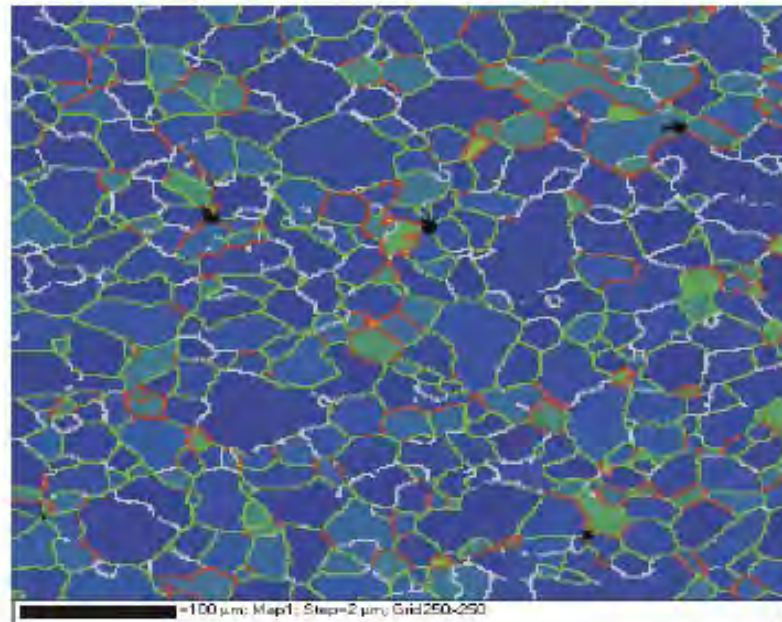


B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Herstellung Y123 - Dünnsfilm-SL

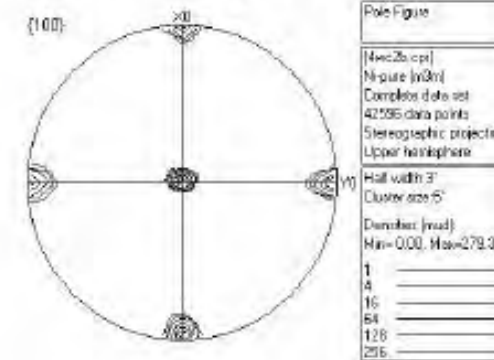
Hochtemperatursupraleiter

EBSD Texture Map

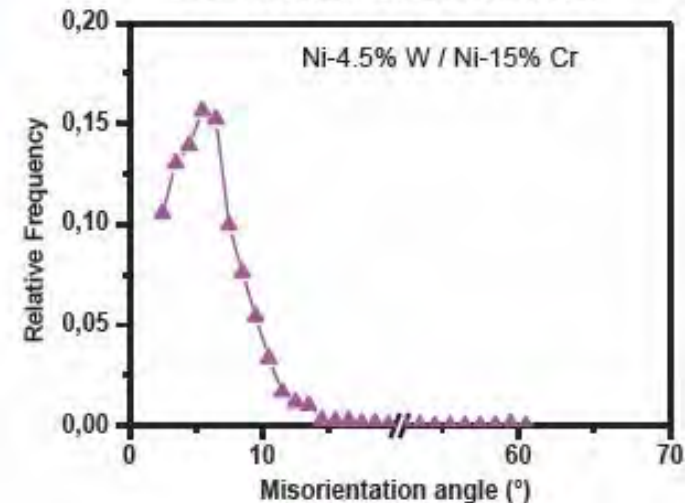


- Misorientation angle < 5°
- Misorientation angle < 10°
- Misorientation angle > 10°

Pole Figure



GB Misorientation



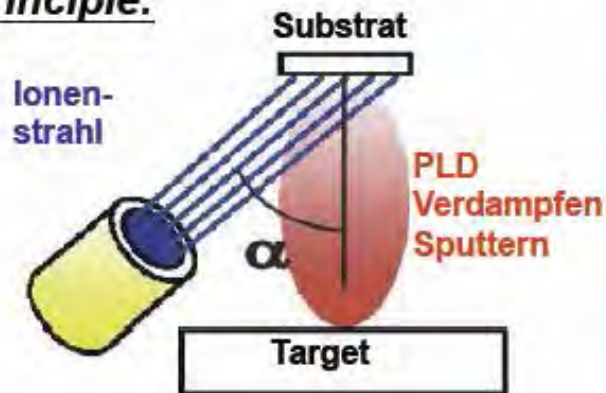
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Bestimmung Kristallausrichtung (Electron BackScattering Defraction)

Hochtemperatursupraleiter

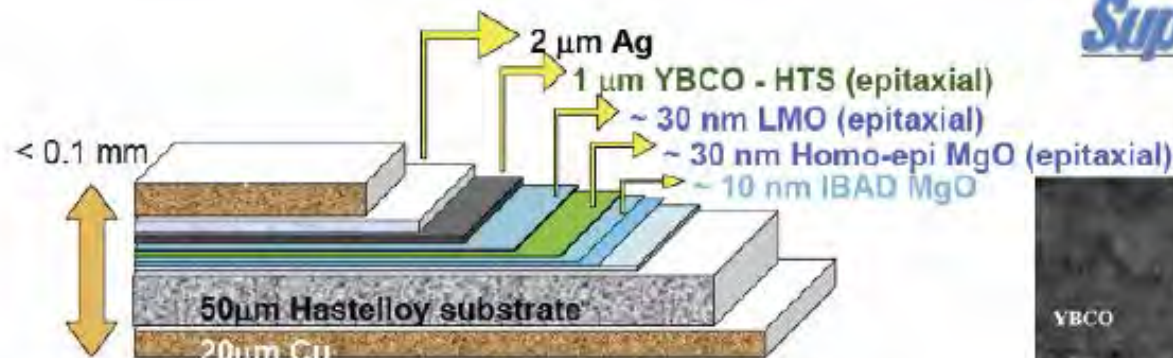
Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)

Principle:

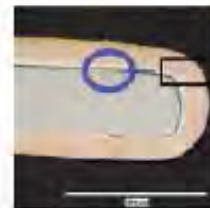


Comparison to RABiTS

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



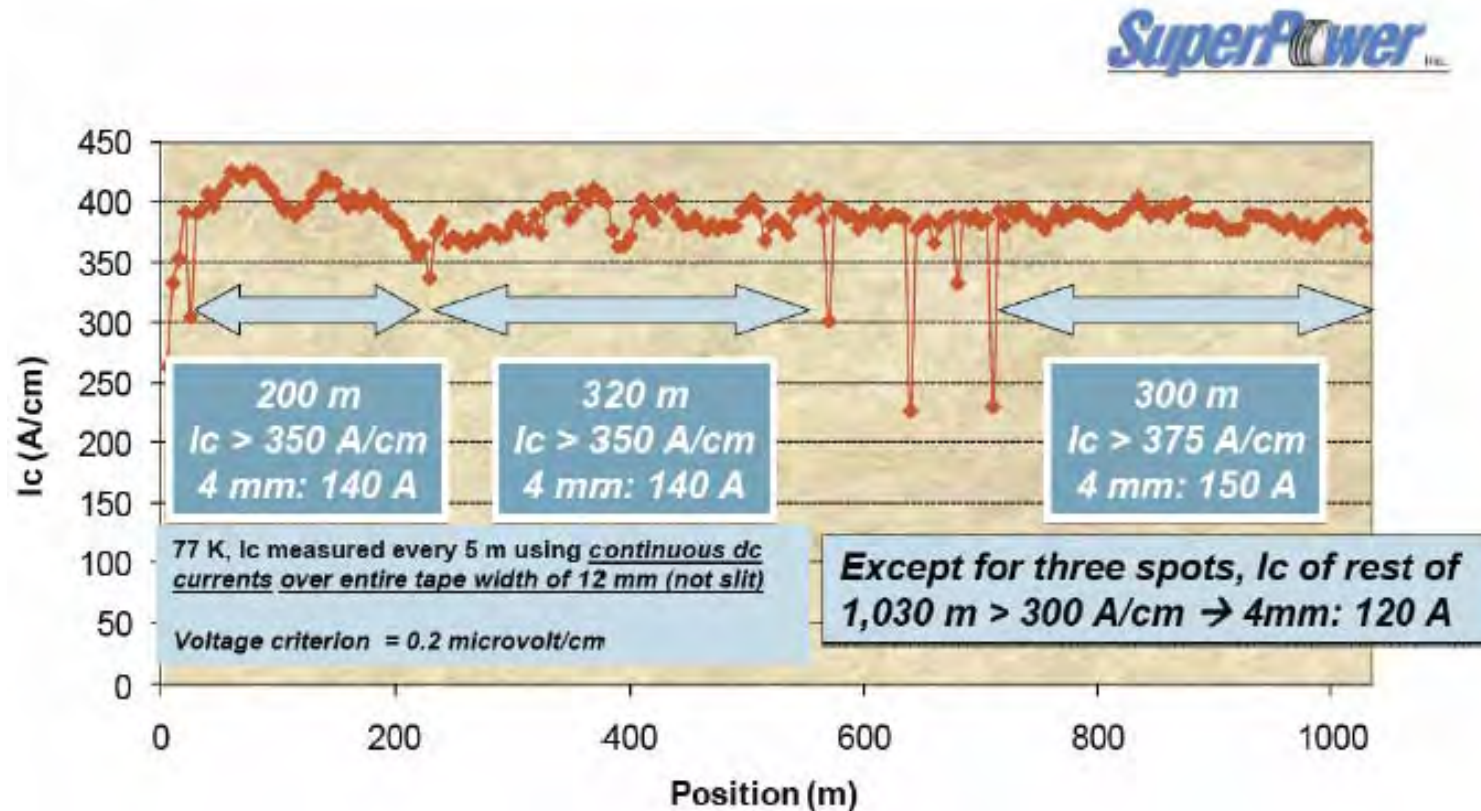
SuperPower Inc.



Herstellung Dünnschicht-HTSL-Leitermaterial

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

Hochtemperatursupraleiter



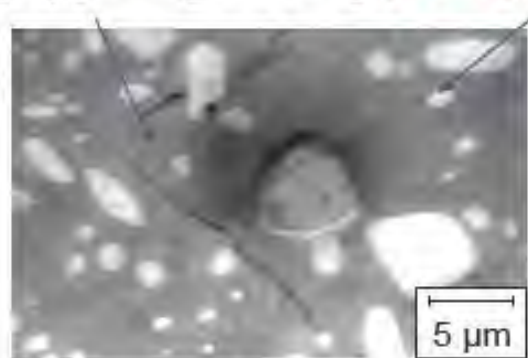
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

HTSL-Dünnschicht-Leitermaterial

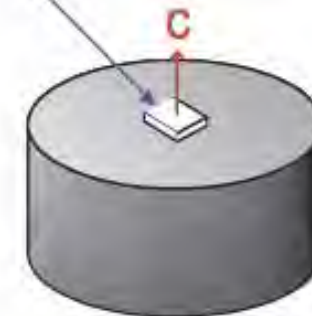
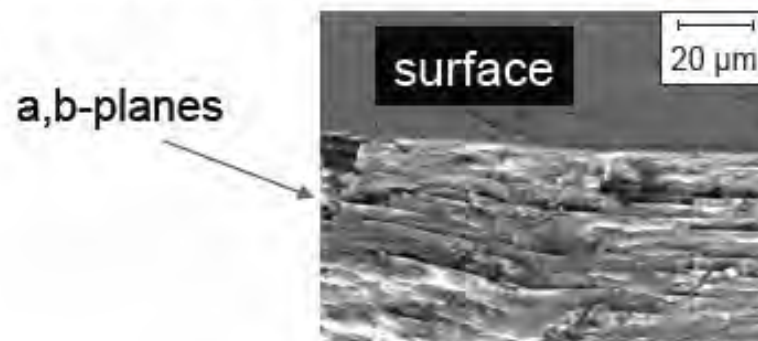
Problem: Herstellung große Längen ohne Defekt

HTSL-Bulkmaterial

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



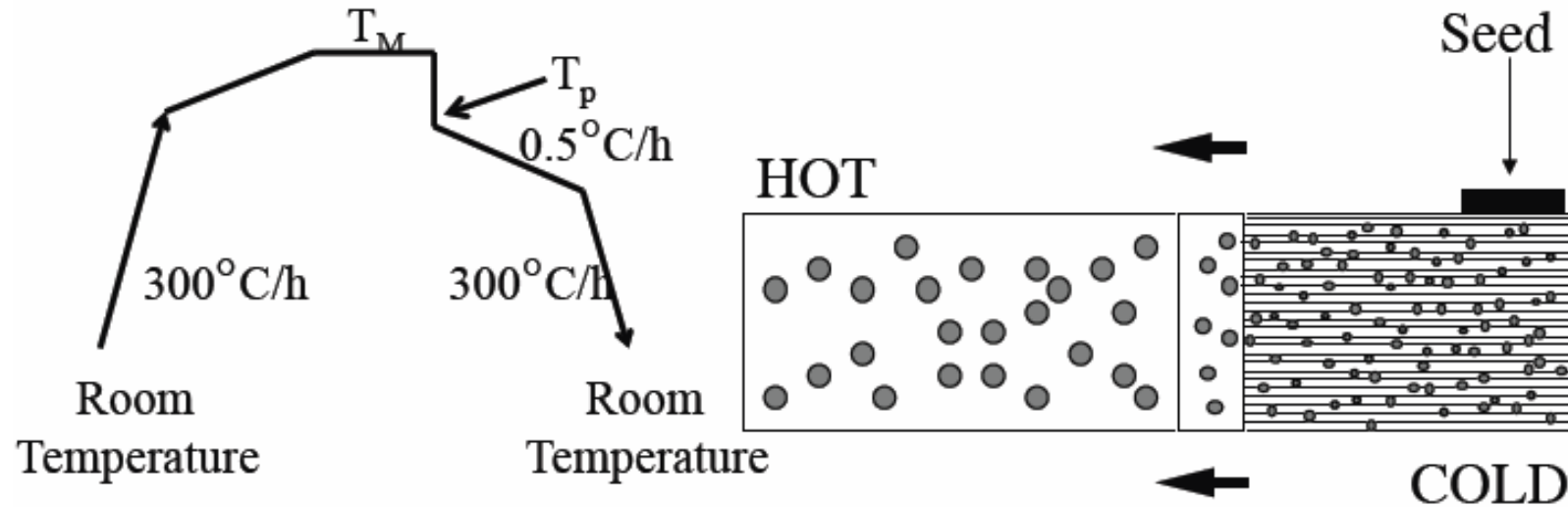
- Orientation of the grains by using $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ seed crystals
 $T_p(\text{Sm123}) \sim 1070^\circ\text{C}$ vs. $T_p(\text{Y123}) \sim 1015^\circ\text{C}$



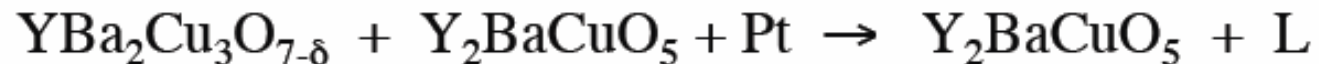
Herstellung YBCO-Bulkmaterial (schmelztexturiert)

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 Y_2O_3 and 0.1 wt% Pt;

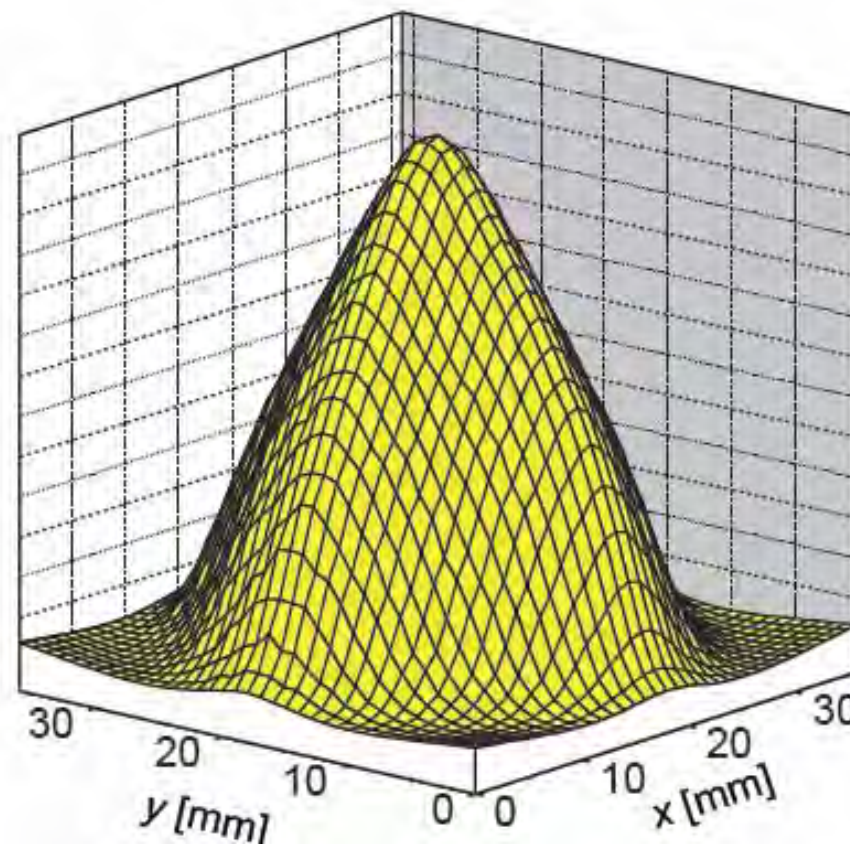


Herstellung YBCO-Bulkmaterial (schmelztexturiert)

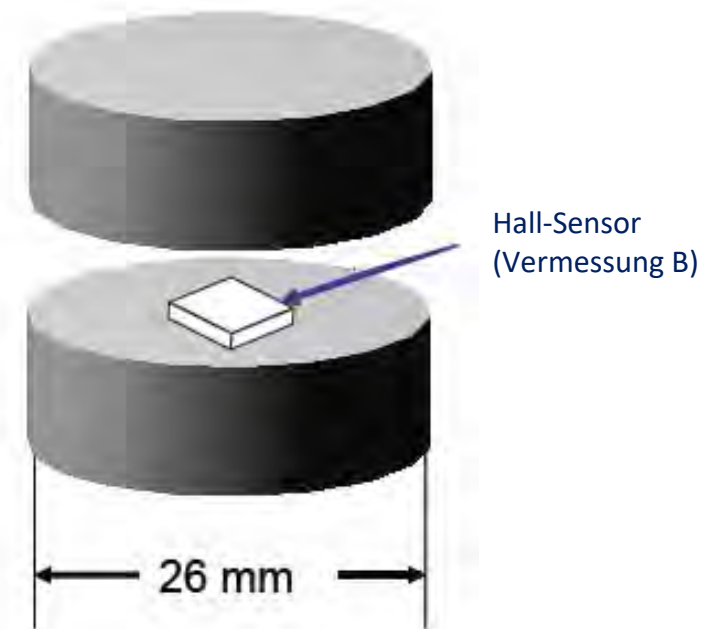
B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

HTSL-Bulkmaterial

Trapped magnetic field in YBCO



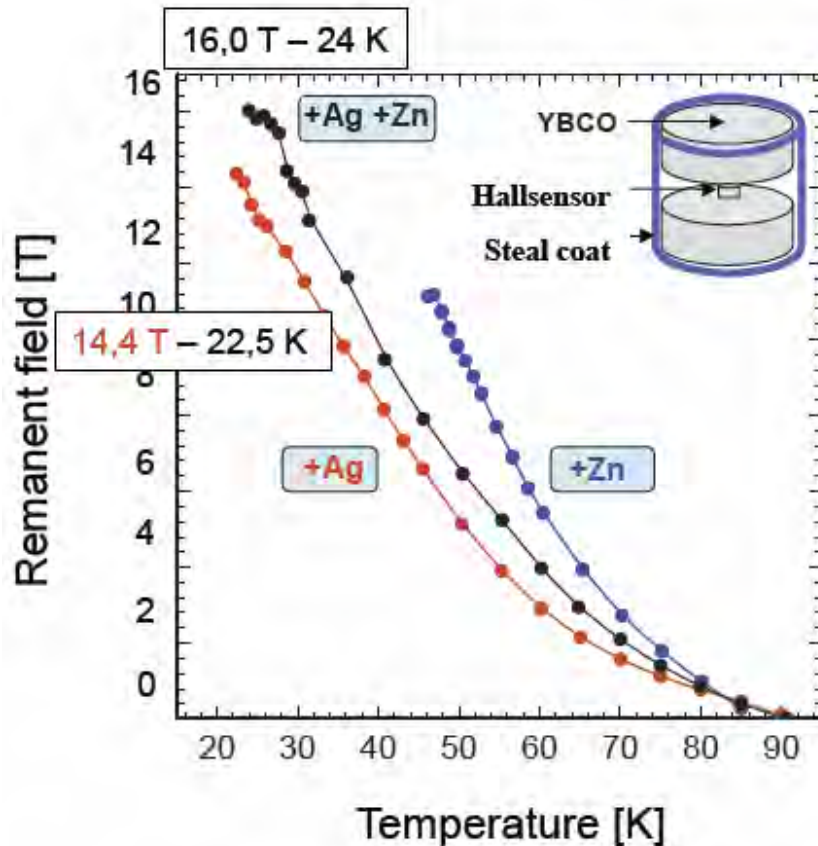
sample geometry



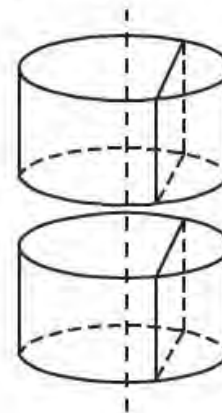
Herstellung YBCO-Bulkmaterial (schmelztexturiert)

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

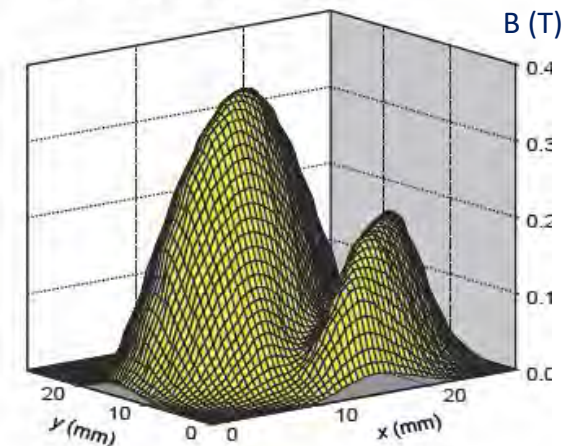
HTSL-Bulkmaterial



- 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

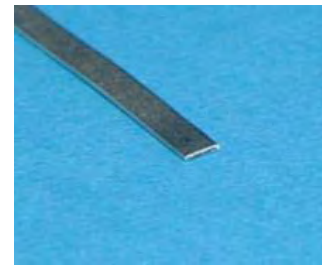
YBCO-Bulkmaterial für extreme Magnetfelder

⇒ starke Ummantelung nötig, um radiale Magnetkräfte abzufangen

Hochtemperatursupraleiter

HTSL-Herstellung

- **Draht:** Oxide mischen, sintern, mahlen, Hüllrohr aus Silber (= Stabilisierung),
kaltziehen, Temperaturbehandlung (~ 100 h)



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



H. Piel,
Univ. Wuppertal

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



Quelle:
F. Werfel, ATZ Adelwitz

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

- 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,
moderater Preis; $j_c = 10^6$ A/cm² (4.2 K / 1 T)

große Anfangseuphorie, potentielle Alternative zu HTSL

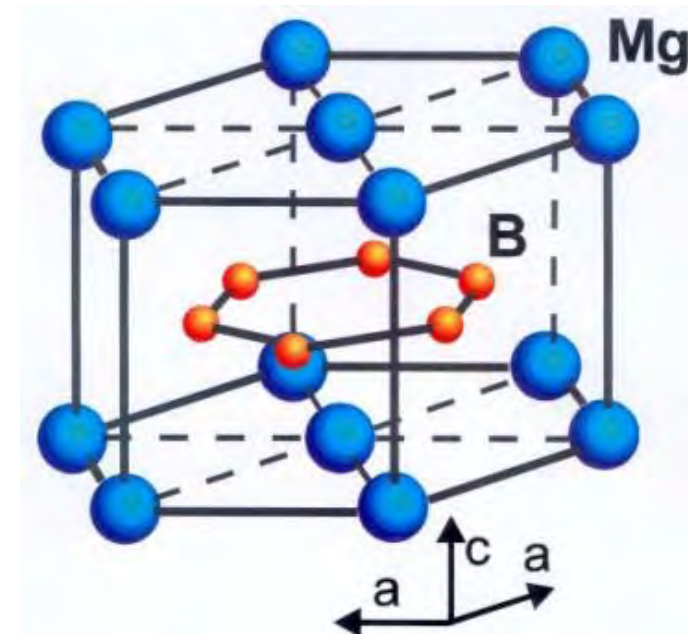
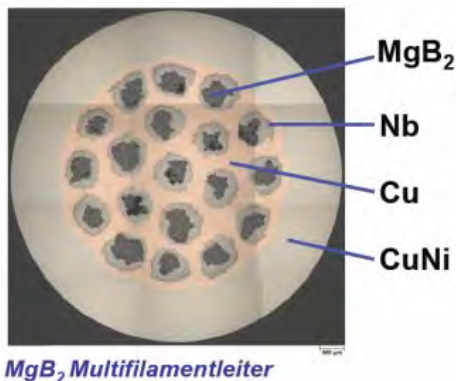
(LH₂ als Kühlmedium!?)

derzeit diverse Entwicklungen am Laufen

Herstellung: PIT (powder-in-tube)

Weltraumanwendungen;

sl Hochstromkabel (EU-Projekt BEST PATHS)

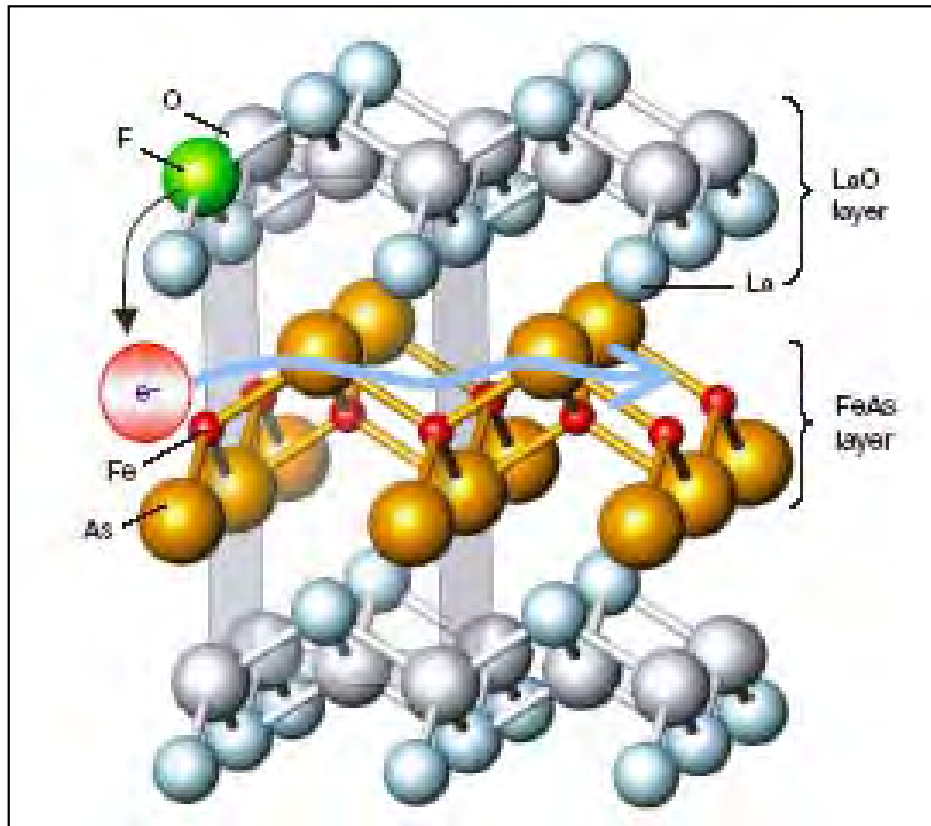


große Kohärenzlänge: $\xi_{ab} = 7-10$ nm

Korngrenzen nicht begrenzendes Kriterium für j_c

B. Holzapfel, IFW Dresden; KIT

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 = $2,67 \cdot 10^6 \text{ bar}$

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