



FACHBEREICH C -PHYSIK-
BERGISCHE UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

**Optimierung von Pufferschichtsystemen
auf metallischen Substraten für
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter**

El Miloudi El Mechaouri

Juli 2009
WUB-DIS 2009-08

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20110107-143920-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20110107-143920-7>]



FACHBEREICH C -PHYSIK-
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

**Optimierung von Pufferschichtsystemen auf
metallischen Substraten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grads
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

von
Dipl.-Phys. El Miloudi El Mechaouri
aus Rabat/Marokko

Juli 2009
WUB-DIS 2009-08

Diese Arbeit widme ich meinem Sohn Tarik

Abstract

Up to now $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) from the REBCO (RE = rare earth) family is the best investigated high-temperature superconductor (HTS), and above all epitaxially grown films are of technological interest. But for good superconducting properties, as well textured, nearly monocrystalline substrate surface is needed. Here The RA-BiTS (rolling-assisted biaxially textured substrates) process could make long-scale applications possible. Flexible substrates are from nickel alloys by rolling and subsequent heating in Vacuum.

An epitaxial growth of the HTS is possible after the deposition of suitable buffer layer, which serve as a chemical barrier between the ferromagnetic Nickel substrate and match the structural properties of the substrate tape and the YBCO layer. In order to deposit high quality YBCO films on textured Nickel substrates highly (100) textured and crack free buffer layers are needed. Only few materials such as CeO_2 and Yttria-stabilised Zirconia (YSZ) are suited for the use as a buffer layer. In this thesis several deposition techniques such as rf sputtering, thermal reactive evaporation were optimized for the deposition of highly textured CeO_2 - and YSZ-films on Highly cube textured Ni-W-RABiTS tapes. The buffer layers were characterised by means of a series of characterization techniques including XRD, SEM, AFM, EBSD optical microscopy and profilometry. The growth behaviour of buffer layer was studied in detail to ensure (100) oriented growth on the cube textured NiW substrate. In order to investigate the influence of buffer layers on the transfer of the biaxial texture to the upper layers, a new method has been devised for examining selected areas of surfaces using Diamond pyramid of Vickers micro-Hardness Tester, this was employed to create a set of markers so that the exact area can be refound in the subsequent SEM, AFM and EBSD Measurement. With providing information on the propagation of the grain morphology, texture, and grain boundary network from the substrate to the buffer layers in the same expected area.

The EBSD data were collected in the form of orientation map, misorientation map, pole figure, and misorientation distribution histogram. The histograms for the CeO_2 sample reveal a maximum of misorientation of the grain boundaries at about $3,8^\circ$ and for YZO at about $2,7^\circ$. The in-plane-alignment shows a nearly 45° rotation of CeO_2 and YSZ with respect to the NiW-substrate. The misorientation of the cube out-of-plane texture exhibits maxima at angles of about $2,5^\circ$ and $3,5^\circ$, respectively. YBCO films were deposited by dc-sputtering and metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) on the buffer layers and the resulting superconducting properties were performed on the prepared samples at different temperatures and magnetic fields.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	15
2.1	Kristallstruktur und Materialeigenschaften	15
2.2	YBCO als Supraleiter 2. Art, Pinning und Irreversibilitätslinie	17
2.3	Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern	18
2.3.1	Struktur der Korngrenzen	18
2.3.2	Das Korngrenzenproblem der Hoch- T_C -Supraleiter	20
2.4	Die Herstellung von HTSL-Bändern und erforderliche Eigenschaften für eine technische Anwendung	23
3	Depositionsverfahren und Charakterisierungsmethoden	29
3.1	Thermische Evaporation	29
3.2	Sputter-Deposition	30
3.2.1	Der DC-Sputterprozess	31
3.2.2	Der HF-Sputterprozess	32
3.2.3	Aufbau eines Transportsystems zur kontinuierlichen Beschichtung	35
3.3	MOCVD-Verfahren	36
3.4	Charakterisierungsmethoden	37
3.4.1	Topographie	37
3.4.1.1	Differenziellen Interferenzkontrastmikroskopie	37
3.4.1.2	Optisches Profilometer	38
3.4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	38
3.4.1.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	41
3.4.2	Texturanalyse	41
3.4.2.1	Röntgertexturuntersuchungen	41
3.4.2.2	Electron Backscattering Diffraction (EBSD)	48
3.4.3	Supraleitende Eigenschaften	55
3.4.3.1	Induktive J_c - und T_c -Messung	55

3.4.3.2	Magnetooptik	58
4	Ergebnisse und Diskussion	59
4.1	Verwendete Substrate	59
4.1.1	Oxidationsempfindlichkeit	59
4.1.2	Rekristalisation	60
4.1.3	Substrate vom IFW Dresden	61
4.1.4	Mikromarkierung für Untersuchungen zur lokalen Mikrostrukturänderungen	65
4.2	Optimierung und Charakterisierung von CeO_2 -Pufferschicht auf NiW-Substrate	67
4.2.1	Deposition epitaktischer CeO_2 -Schichten mittels reaktiver thermischer Evaporation	68
4.2.1.1	Stabilität von Oxiden in Wasserdampf	69
4.2.1.2	Wachstumsverhalten von CeO_2 -Schichten auf NiW-Bänder	73
4.3	Pufferschichtherstellung durch Sputterverfahren	81
4.3.1	Deposition epitaktischer YSZ-Schichten auf CeO_2/NiW Mehrlagen	82
4.3.2	Deposition einer weiteren CeO_2 -Schicht auf YSZ/ CeO_2/NiW Mehrlagen	88
4.3.3	Mechanische bzw. physikalische Stabilität von Substrat-Puffersystemen	89
4.4	Sukzessive Mikrostruktur- und Mikrotextruntersuchungen im markierten Bereichen	94
4.4.1	Interferenzkontrastmikroskopie Untersuchung	94
4.4.2	Profilometer Messungen	97
4.4.3	REM Messungen	99
4.4.4	Lokale Mikrotextranalyse mittels EBSD	100
4.5	Resultierende YBCO-Beschichtung	104
4.5.1	YBCO-Deposition mit DC-Hochdruckputtern	105
4.5.1.1	Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie	106
4.5.1.2	Analyse der Morphologie	107
4.5.1.3	Variation der Pufferarchitektur	109
4.5.2	YBCO-Beschichtung mit MOCVD	110
4.5.3	Untersuchung des YBCO-Wachstums auf $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ - und vereinfachten CeO_2/NiW -Mehrlagen	112
4.5.4	Supraleitende Eigenschaften der YBCO-Schichten	114

5 Zusammenfassung und Ausblick	119
Literaturverzeichnis	132
Abbildungsverzeichnis	152

Kapitel 1

Einleitung

Schon nach der Entdeckung der widerstandslosen Leitung des elektrischen Stroms in Quecksilber durch Kammerlingh-Onnes [1], erkannten Physiker technische Anwendungsmöglichkeiten der Supraleitung, vor allem zur Erzeugung von hohen Magnetfeldern. Jedoch wurde ein darüber hinausgehender wirtschaftlicher Einsatz der Supraleiter aufgrund der erforderlichen niedrigen kritischen Temperaturen, unterhalb der die derzeit bekannten metallischen Elemente, Verbindungen und Legierungen in den supraleitenden Zustand übergehen, sehr erschwert. Trotz intensiver Materialforschung schien es lange Zeit unmöglich, Supraleiter zu finden, die eine kritische Temperatur besitzen, die oberhalb der Übergangstemperatur von 23,2 K liegt, die bei Nb_3Ge gefunden wurde [2].

Es war eine Überraschung, als Bednorz und Müller im Jahre 1986 eine sensationelle Entdeckung machten. Sie konnten zum ersten Mal einen steilen Abfall des Widerstandes knapp unterhalb von 30 K und schließlich den supraleitenden Zustand bei 10 K in dem System $BaLa_2CuO_4$ nachweisen [3]. Es war der erste Hinweis, dass es Materialien mit einer deutlich höheren Übergangstemperatur gibt, als die der jetzt sogenannten klassischen Supraleitern. Diese Entdeckung löste einen regelrechten Forschungsboom in der Supraleiterforschung aus, der bis heute anhält. Bald folgten weitere Erfolge, die Übergangstemperatur deutlich zu erhöhen.

Der erste supraleitenden Zustand oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff wurde 1987 von Wu *et al.* in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) entdeckt, mit einer Übergangstemperatur von 92 K [4]. Danach wurden noch weitere keramische Verbindungen mit einer höheren Übergangstemperatur entdeckt. Die Spitzenreiter sind derzeit Quecksilber-Verbindungen mit einer kritischen Temperatur von bis zu 155 K unter einem Druck von über 10 GigaPascal [5, 6]. Sie sind jedoch instabil bei niedrigen Drücken. Aufgrund der unkomplizierten Eigenschaften von YBCO wird in diesem Materialsystem daher nach wie vor das größtmögliche Anwendungspotenzial gesehen, so dass YBCO bis heute Gegenstand intensiver Forschung geblieben ist.

Neben der hohen Übergangstemperatur müssen keramische Hochtemperatursupraleiter (HTSL) vor allem das Kriterium erfüllen, eine hohe kritische Stromdichte im Bereich von mehreren MA/cm^2 verlustfrei tragen zu können, um technisch anwendbar zu sein.

Eine Herausforderung besteht derzeit in der Entwicklung und Herstellung langer Bandleiter mit hohen kritischen Stromdichten J_c . Dabei stellen die ausgeprägten anisotropen Eigenschaften der HTSL große Anforderung an die Herstellungsmethode. Für die Herstellung von BSCCO-2223-Bandleitern, den sog. HTSL-Bandleiter der 1. Generation, wird das Pulver-im-Rohr-Verfahren (Powder-In-Tube - PIT) angewendet [22]. Die Herstellung von YBCO-Bandleitern, den sog. HTSL-Bandleiter der 2. Generation, erfolgt durch die epitaktische Abscheidung von YBCO-Schichten auf geeigneten, vorzugsweise metallischen Substraten. Diese erfordern die zusätzliche Abscheidung von Pufferschichten als Diffusionsbarrieren. Aufgrund der kleinen Kohärenzlänge von YBCO stellen Korngrenzen Barrieren für den Suprastrom dar. So zeigt die kritische Stromdichte einen exponentiellen Abfall mit zunehmenden Mißorientierungswinkel. Die Gründe hierfür werden in Kapitel 2.3 behandelt. Um hohe j_c -werte zu erreichen, ist eine scharfe biaxiale Textur der YBCO-Schicht zwingend erforderlich (sogenannte „Würfellagentextur“).

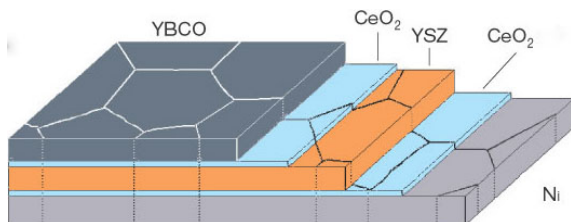


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines YBCO-Bandleiters auf einem texturierten Substrat.

Für die Abscheidung epitaktischer bzw. texturierter Puffer- und YBCO-Schichten stehen drei Prozesswege zur Verfügung: Die ionenstrahlunterstützte Abscheidung (Ion Beam Assisted Deposition - IBAD), die Abscheidung auf geeigneten Substraten (Inclined Substrate Deposition - ISD) und die Abscheidung auf biaxial texturierten Substraten (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates - RABiTS).

Beim IBAD- und ISD-Verfahren erfolgt die Schichtabscheidung auf untexturierten polykristallinen oder sogar amorphen Substraten, wobei die Texturierung der abgeschiedenen Schicht durch eine ionenstrahlinduzierte Wachstumsauslese bestimmter Orientierung (IBAD) bzw. durch eine Kippung des Substrates zu den einfallenden Beschichtungspartikeln (ISD) erreicht wird.

Als Beschichtungsmethoden stehen u. a. Sputtern, gepulste Laserdeposition (PLD), Elektronenstrahlverdampfen und reaktives thermisches Verdampfen zu Verfügung. Neben den bereits genannten physikalischen Beschichtungsverfahren (PVD) können hierbei insbesondere chemische Abscheidetechniken wie die Abscheidung aus der Gas-

phase (Chemical Vapour Deposition - CVD und Metal Chemical Vapour Deposition - MOCVD) und die chemische Abscheidung aus der Lösung (Chemical Solution Deposition - CSD) zum Einsatz kommen.

Für die großtechnische Herstellung von YBCO-Bandleitern ist die RABiTS-Methode aufgrund ihrer Flexibilität eine der attraktivsten Methoden. Bei RABiTS wird durch spezielles Walzen und nachfolgende Rekristallisation eines bestimmten Metalls wie Nickel (Ni) oder eine Ni-Legierung ein metallisches Band mit biaxialer Würfeltexur hergestellt. Da z. B. der HTSL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit Nickel reagiert und dadurch die Transporteigenschaften beeinträchtigt werden, ist es nicht möglich, YBCO direkt auf das Nickelband zu deponieren. Daher benötigt man eine oder mehrere Pufferschichten zwischen YBCO und dem Metallband. Diese Zwischenschichten mit einer Dicke in der Größenordnung bis etwa $1\ \mu\text{m}$ sollen das Eindiffundieren von Metallatomen aus dem Trägermaterial in das HTS-Material verhindern, um eine damit verbundene Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften des HTS-Materials zu vermeiden. Zugleich kann mit einer solchen als Diffusionsbarriere dienenden Zwischenschichten auch die Oberfläche geglättet und die Haftung des HTS-Materials verbessert werden. Entsprechende Zwischenschichten bestehen insbesondere aus Metalloxiden und sind somit in der Regel elektrisch isolierend.

Neben der Eigenschaft als Diffusionsbarriere soll diese mindestens eine Zwischenschicht darüber hinaus die Forderung erfüllen, dass sie ein texturiertes Wachstum des auf ihr aufzubringenden HTS-Materials ermöglicht. Folglich müssen die Zwischenschichten selbst eine entsprechende Textur besitzen. Der Übertrag der kristallographischen Orientierung beim Wachstum einer Schicht auf einer chemisch andersartigen Unterlage ist unter dem Begriff „Heteroepitaxie“ bekannt. Hierbei muss die Zwischenschicht an die Gitterkonstanten des HTS-Materials möglichst gut angepasste Abmessungen ihrer Einheitszellen besitzen. Darüber hinaus sollte sie einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, der mit dem des HTS-Materials zumindest annähernd übereinstimmt, um so unerwünschte mechanische Spannungen bei den für Anwendungen der Supraleitungstechnik und eine Schichtpräparation vermeidbaren Temperaturzyklen oder -unterschieden und gegebenenfalls dadurch bedingten Schädigungen wie Abplatzen zu vermeiden. Ausgehend von bereits biaxial texturierten Metallbändern werden dabei die Pufferschichten und das YBCO epitaktisch aufgebracht. Die Textur des Substrates kann damit auf die Pufferschicht und von dort auf die Supraleiterschicht übertragen werden.

Hauptschwierigkeit der Produktion von Coated Conductors ist die Tatsache, dass die HTSL-Schicht eine extrem hohe Textur, d.h. kristallographische Orientierung aufweisen muss. Die einzelnen Kristallite der Schicht dürfen nur um einen minima-

len Betrag gegeneinander verkippt sein, da sonst die supraleitenden Eigenschaften massiv beeinträchtigt werden. Daher ist es notwendig zu verstehen, was während der verschiedenen Prozessschritte geschieht, und wie sich die biaxiale Textur von Schicht zu Schicht verändert. Die Vorliegende Arbeit, die im Rahmen eines YBCO-Bandleiterprojekts der Helmholtz-Gemeinschaft entstanden ist, beschäftigte sich mit der Herstellung und Charakterisierung derzeit meist erfolgreichsten Pufferschichtarchitektur CeO_2 /YSZ/ CeO_2 auf biaxial texturierten Ni-5at%W-Substraten.

Ziel dieser Arbeit ist es, Mehrlagen bestehend aus YBCO und Pufferschichten auf epitaktischen Nickel-Schichten zu optimieren und zu untersuchen, was die Transporteigenschaften der YBCO-Schicht besonders beeinflusst.

Im Anschluss an diese Einleitung werden in **Kapitel 2** zunächst grundlegende Eigenschaften der Supraleitung bzw. des Hochtemperatursupraleiters YBCO in Hinblick auf die Entwicklung und Anwendung von Bandleitern vorgestellt. Es folgt eine Überblick über die Eigenschaften von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern, wie sie auch in polykristallinen Bandsupraleitern vorkommen. Beginnend mit einer Klassifikation von Korngrenzen wird die Struktur der Korngrenzen spezifiziert und das eigentliche Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleitung, nämlich die exponentielle Reduktion der kritischen Stromdichte der Korngrenzenwinkel diskutiert. Anschließend werden die erforderlichen Eigenschaften von YBCO-Bandleitern sowie über relevante Substrat- und Puffermaterialien ausführlich erläutert.

Das **dritte Kapitel** beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Herstellungsverfahren und Charakterisierungstechniken. Dies sind zunächst die unterschiedlichen Pufferdepositionsprozesse, der YBCO-Depositionsprozess, der an die speziellen Anforderungen der Beschichtung von Metallsubstraten angepasst werden musste, sowie Röntgenuntersuchungen, und verschiedene mikroskopische Charakterisierungsmethoden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der, in dieser Arbeit neue entwickelte Mikromarkierungsmethode zur lokale Untersuchung der Korngrenzen und Orientierungsänderungen der Körner mit Hilfe der Electron Backscattering Diffraction (EBSD) Technik. Die supraleitenden Eigenschaften der YBCO-Schichten wurden durch induktive Messungen der Übergangstemperatur und der kritischen Stromdichte J_C untersucht.

In **Kapitel 4** werden Schicht für Schicht die verschiedenen Schritte zur Optimierung der Mehrlagen YBCO/ CeO_2 /YSZ/ CeO_2 beschrieben und für jede Schicht die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Ebenfalls wurden im **Kapitel 4** die Ergebnisse der Untersuchungen an markierten Bereich detailliert vorgestellt.

In **Kapitel 5** werden alle Ergebnisse zusammengefasst, und die Arbeit mit einem Ausblick abgeschlossen.

Kapitel 2

Der Hochtemperatursupraleiter

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO oder Y123) war die erste Verbindung, für die eine Übergangstemperatur ($T_c \cong 90 \text{ K}$) oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff nachgewiesen wurde. YBCO eignet sich auf Grund seiner elektrischen Eigenschaften sehr gut für Anwendungen in der Stromübertragung (Bandleiter, Fehlerstrombegrenzer u. a.), als auch für supraleitende Dauermagnete sowie in der supraleitenden Elektronik. Durch seine relativ einfache Herstellung und aufgrund der Vielzahl von Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist dieser Hochtemperatursupraleiter (HTSL) eine Modellschubstanz für die Reihe der SE123-Supraleiter (SE Seltene Erde).

2.1 Kristallstruktur und Materialeigenschaften

Der keramische Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur, die aus drei übereinander angeordneten perowskitähnlichen Struktureinheiten aufgebaut ist (Perowskit allgemein: ABX_3), deren Mitte abwechselnd Ba-, Y- und wiederum Ba-Atome besetzen (Abb.2.1). Da im Vergleich zur Perowskitstruktur nicht alle Sauerstoffplätze besetzt sind, bilden sich zwischen den Barium- und den Yttriumatomen die für HTSL-Verbindungen typischen CuO_2 -Ebenen und zwischen den Bariumatomen benachbarter Einheitszellen entlang der b -Achse CuO-Ketten aus.

Nach dem jetzigen Kenntnisstand findet die Supraleitung in den CuO_2 -Ebenen statt. Die CuO-Ketten leisten einen Beitrag, indem sie Ladungsträger aus den CuO_2 -Ebenen abziehen und somit eine Dotierung dieser Ebenen mit Löchern bewirken. Da der Sauerstoffgehalt entlang der CuO-Ketten variieren kann, kommt es bei ungenügender Sauerstoffbeladung während der Herstellung zu einem Defizit δ (entspre-

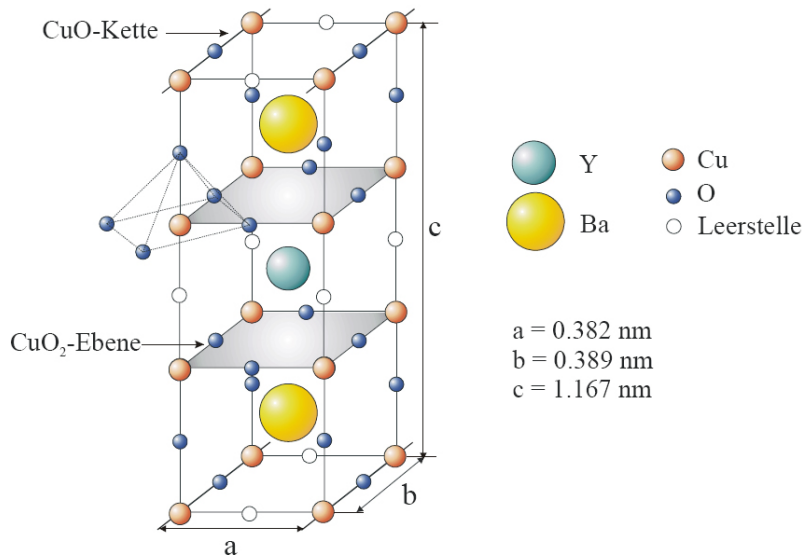


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Perowskit-Kristallstruktur von SrTiO_3 und der orthorhombischen Einheitszelle von YBCO, die aus drei übereinandergelegten, sauerstoffdefizitären Perowskitstrukturen besteht.

chend $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Zusätzlich auftretende Sauerstoffleerstellen führen bei $\delta = 1$ zu einer Auflösung der CuO-Ketten. Es liegt dann eine nichtsupraleitende tetragonale Struktur des YBCO vor, die ein antiferromagnetischer Isolator ist. Bei $\delta \approx 0,6$ kommt es zu einer Phasenumwandlung in die supraleitende orthorhombische Phase, die im normalleitenden Zustand metallisches Verhalten zeigt [8, 9, 10]. Die Übergangstemperatur T_c von YBCO ist empfindlich vom Sauerstoffgehalt und dem damit verbundenen Grad der Dotierung der CuO_2 -Ebenen abhängig und erreicht bei $\delta \approx 0,6$ ein Maximum von 93 K [8]. Bei der Präparation wird die orthorhombische Struktur unter ausreichender Sauerstoffzufuhr bei Abkühlung unterhalb von 700 °C gebildet [11]. Der ausgeprägte zweidimensionale Charakter der Kristallstruktur bewirkt eine starke Anisotropie vieler physikalischen Eigenschaften, insbesondere der für die technische Anwendung wichtigen Größen B_{irr} (Irreversibilitätsfeld: Magnetfeld, bis zu dem verlustfreier Stromtransport möglich ist) und J_c (kritische Stromdichte) [7]. Die elektrische Leitfähigkeit ist parallel zu den CuO_2 -Ebenen wesentlich größer als senkrecht dazu [12, 13], wodurch in den CuO_2 -Ebenen viel höhere Stromdichten erreicht werden können. Ursache ist die kleine Kohärenzlänge $\xi_c \approx 0,4$ nm in c -Richtung im Vergleich zu $\xi_{ab} \approx 3,1$ nm [14] in den ab -Ebenen.

Für eine Anwendung, insbes. als Bandleiter, sind die mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Als Keramik ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ein sprödes Material. Daher darf bei Bandleitern ein Biegeradius von einigen Zentimetern (4-5 cm), der von der Schichtdicke d_{YBCO} bzw. der Bandleiterdicke abhängig ist, nicht unterschritten werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von YBCO, der für die Wahl

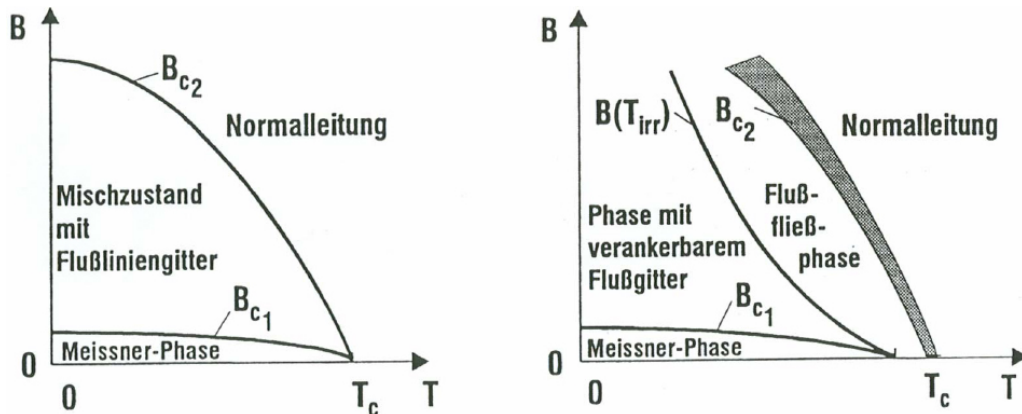


Abb. 2.2: $B(T)$ -Phasendiagramm von a) LTSL-Supraleiter, b) HTSL-Supraleiter: Für $B < B_{c1}$ liegt die Meissner-Phase (vollständige Feldverdrängung) und für $B_{c1} < B < B_{c2}$ der Mischzustand (Shubnikov-Phase) vor. Oberhalb der Irreversibilitätslinie $B_{irr}(T)$ tritt starkes, thermisch aktiviertes Flussfließen auf. Pinning ist nicht länger wirksam. [7].

der Substrat- und Puffermaterialien wichtig ist, beträgt im Bereich von 50 °C bis 450 °C $\alpha_{YBCO} = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15].

2.2 YBCO als Supraleiter 2. Art, Pinning und Irreversibilitätslinie

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ stellt einen Supraleiter extremer 2. Art¹ dar, da für den Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa = \lambda_L/\xi$ (λ_L - Londonsche Eindringtiefe des Magnetfeldes) gilt: $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$. Ein Supraleiter 2. Art ist durch das Eindringen magnetischen Flusses in Form von Flusslinien im sog. Mischzustand (Shubnikov-Phase), der im $B(T)$ -Phasendiagramm (Abb. 2.2) als Bereich zwischen einer unteren ($B_{c1}(T)$) und einer oberen kritischen Magnetflussdichte ($B_{c2}(T)$) definiert ist, gekennzeichnet. Wirken keine äußeren Kräfte, ordnen sich die Flusslinien in einem idealen (defektfreien) Supraleiter 2. Art in Form eines hexagonalen Flussliniengitters (*Abrikosov-Gitter*) an. Durch Anlegen eines elektrischen Stromes I kommt es aufgrund der Lorentzkraft F_L^b zu einer Bewegung der Flusslinien, die mit Dissipation im Supraleiter verbunden ist. Erst eine Verankerung (*Pinning*) der Flusslinien an Haftzentren (*Pinningzentren*) ermöglicht verlustfreien Stromtransport. Als effektive Pinningzentren, die auf die Flusslinien eine Pinningkraft ausüben, wirken neben Korngrenzen oder Kristalldefekten (z. B. Versetzungen) insbesondere kleinste normalleitende Ausscheidungen, deren Größe im Bereich der Kohärenzlänge ξ liegt. Aus dem Gleichgewicht der Lor-

¹Eine ausführliche Darstellung der theoretischen Grundlagen der Supraleitung findet sich u. a. bei *Buckel* [13] und *Poole et al.* [16]

entzirkraftdichte f_L und der Pinningkraftdichte f_p ($f_p = j_c \cdot B$ bei $j \perp B$) ergibt sich eine obere Grenze für verlustfreien Stromtransport (Depinning-Stromdichte j_{dp}). Aufgrund der genaueren Bestimmbarkeit wird i. A. eine kritische Stromdichte j_c über den Abfall einer bestimmten Spannung pro Längeneinheit (Feldkriterium) am Supraleiter definiert [7, 17].

Von entscheidender Bedeutung für die Anwendung der HTSL ist das Auftreten einer thermisch aktivierten Flusslinienbewegung². Aufgrund der kleinen Kohärenzlänge ξ , der großen Eindringtiefe λ_L und der relativ hohen Betriebstemperatur ($T = 77$ K) ist die Pinningenergie pro Längeneinheit einer einzelnen Flusslinie klein und ein Losreißen von ihren Pinningzentren leicht möglich (*thermisch aktiviertes Kriechen*). Ab einer Temperatur $T_{irr} (< T_c)$, die von der Magnetflussdichte B abhängt, besitzt das Flussliniengitter keine Scherfestigkeit mehr, und es kommt zu einem Schmelzen des Gitters. Aufgrund der dadurch relativ unabhängigen Bewegung der einzelnen Flusslinien (Flussfließphase) ist im Bereich $T_{irr} < T < T_c$ kein verlustfreier Stromtransport möglich³. Der Zusammenhang $T_{irr}(B)$ oder $B_{irr}(T)$ (Irreversibilitätsfeld) wird als Irreversibilitätslinie bezeichnet. Nur unterhalb dieser Grenzlinie ist eine Verankerung des Flussliniengitters und damit verlustfreier Stromtransport möglich [7]. Für YBCO-Einkristalle wurde das entsprechende $B(T)$ -Phasendiagramm von *Nishizaki und Kobayashi* beschrieben [18]. Ein Überblick über den Stromtransport und Dissipationsmechanismen in HTSL findet sich u. a. bei *Prester* [19].

2.3 Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern

2.3.1 Struktur der Korngrenzen

Zur Beschreibung der Lage einer Korngrenze (KG) sind im allgemeinen fünf Parameter (Eulerwinkel) nötig. Dies sind für die Ebenennormale \vec{n} der Korngrenze zwei und für die Drehachse \vec{u} zwei. Der Drehwinkel α stellt den fünften. Man unterscheidet je nach

- Lage der Achsen: Dreh- und Kippkorngrenzen

Liegen Drehachse und Ebenennormale parallel, bezeichnet man die Korngrenze als Drehkorngrenze, liegen sie senkrecht zueinander, als Kippkorngrenze. Der häufigste Fall sind jedoch Mischformen, bei denen Drehachse und Ebenennormale einen beliebigen Winkel einschließen (Abb. 2.4)

²Zur ausführlichen Beschreibung dieses Verhaltens dient das Anderson-Kim-Modell.

³ T_{irr} kann (bei einer bestimmten Magnetflussdichte B) deutlich kleiner als T_c sein. Damit sind nur für $T \ll T_c$ hohe kritische Stromdichten j_c zu erwarten [7].

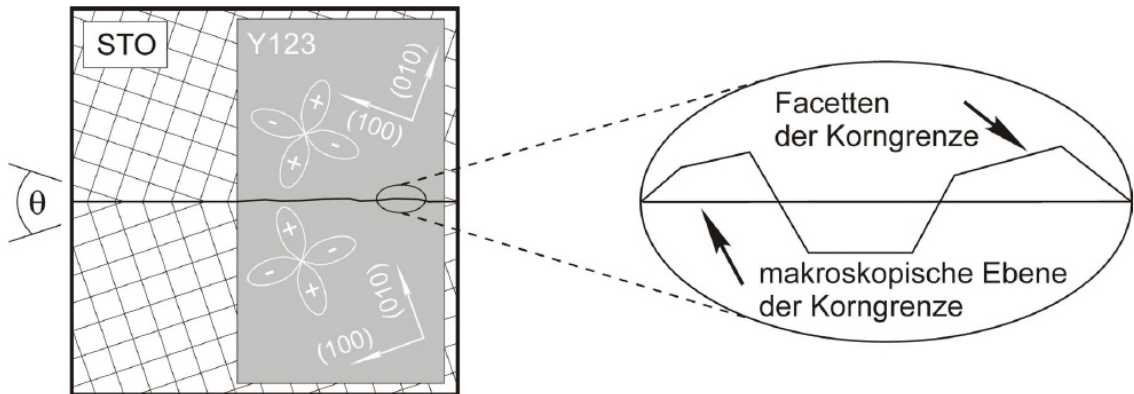


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Facettierung entlang der Korngrenze sowie der Verdrehung

- Lage der Korngrenze: symmetrisch und asymmetrisch
Bildet die KG-Normale mit zwei Kristallrichtungen in beiden Gittern den gleichen Winkel, ist die KG symmetrisch, andernfalls asymmetrisch.
- Größe des Drehwinkels: Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen
Korngrenzen mit kleinen Drehwinkeln α (Kleinwinkelkorngrenzen) bestehen aus einer regelmäßigen Folge von Versetzungen, symmetrische Kippkorngrenzen z. B. aus Stufenversetzungen im Abstand $h = |\vec{b}| / \tan \alpha$ (Frank-Gleichung), mit dem Burgersvektor \vec{b} . Bei asymmetrischen Korngrenzen ist mehr als eine Versetzungsart erforderlich. Die Grenzflächenenergie steigt mit wachsendem α aufgrund der Verzerrungs- und Spannungsfelder um die Versetzungen nahezu linear an. Zwischen 10 K und 15 K beginnen sich die Versetzungskerne zu überlappen, die Korngrenze besteht nun nicht mehr aus einzelnen Versetzungen, sondern muss durch strukturelle Einheiten, gegebenenfalls mit größeren Freiräumen, beschrieben werden. Diese Korngrenzen werden als Großwinkelkorngrenzen bezeichnet. Die Grenzflächenenergie ist nahezu konstant, nur bei speziellen Winkeln gibt es niedrigere Energien, wie z. B. bei den Zwillingkorngrenzen.

Die Struktur von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern ist seit Beginn der 90er Jahre intensiv untersucht worden, da schnell klar war, dass sie eine entscheidende Rolle für die kritische Stromdichte j_c spielen. Sowohl die Versetzungsreihen in Kleinwinkelkorngrenzen [37, 38] als auch die strukturellen Einheiten in Großwinkelkorngrenzen konnten durch hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Aufnahmen nachgewiesen werden. Großwinkelkorngrenzen wachsen meist facettiert [39, 36], wie in Abb. 2.4 skizziert, d. h. die Korngrenze folgt nicht der

nominellen Orientierung, sondern ist aus (100)/x- und (110)/x-Anteilen zusammengesetzt, wobei x für eine hochindizierte Gitterebene steht. Dies ist besonders an Korngrenzen in Dünnschichten auf Bikristallsubstraten beobachtet worden

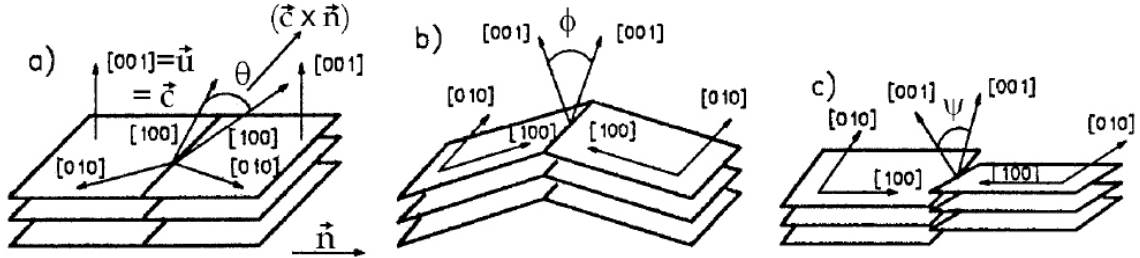


Abb. 2.4: Schematische Darstellung spezieller Korngrenzen im Hinblick auf die Lage von \vec{n} relativ zu \vec{u} und Bezeichnung der Korngrenzenwinkel, a): [001]-Kippkorngrenze b): [010]-Kippkorngrenze und c): [100]-Drehkorngrenze. Die Ebenen symbolisieren die CuO_2 -Lagen der HTSL [35]

2.3.2 Das Korngrenzenproblem der Hoch- T_C -Supraleiter

Neben seiner Abhängigkeit von der Temperatur T , einem äußeren Magnetfeld der Flussdichte B und den Pinningeigenschaften wird der kritische Strom in polykristallinem YBCO entscheidend durch das Korngrenzenetzwerk limitiert. Das Transportverhalten des Stromes wurde daher in zahlreichen Untersuchungen an definierten Korngrenzen in Schichten betrachtet (YBCO: [20, 21, 22, 23, 24], BSCCO: [17, 25, 26], die auf Bi-Kristallen abgeschieden wurden. Dabei zeigte sich unabhängig vom supraleitenden Material und von der Orientierungsbeziehung der Körner zueinander eine exponentielle Abnahme der kritischen Stromdichte j_c mit zunehmendem Korngrenzenwinkel θ . Für sehr kleine Korngrenzenwinkel wurde ein Plateau der kritischen Stromdichte j_c beobachtet, wobei j_c erst ab einem Grenzwinkel zwischen 2° und 5° exponentiell abnimmt [23, 24, 27]. Nach *Holzapfel et al.* besteht für Kleinwinkelkorngrenzen (bis $\theta = 16^\circ$) in bikristallinen YBCO-Schichten, die mittels PLD abgeschieden wurden, eine Abhängigkeit von j_c vom Korngrenzenwinkel θ nach folgendem Zusammenhang (Abb. 2.5) [23]:

$$\frac{j_c(\theta)}{j_c(0)} = \exp\left(-\frac{\theta - 4}{\alpha}\right) \quad \text{für} \quad \theta > 4 \quad (2.1)$$

Gleichung 2.1 gilt für $T = 77\text{K}$ und $B = 0\text{T}$, wobei $\alpha = 2,4$. Für $\theta < 4$ gilt $j_c(\theta) = j_c(0)$.

Als Ursache für diese starke Winkelabhängigkeit wird eine Reihe von Gründen diskutiert, die je nach Korngrenze und Material mehr oder weniger verantwortlich

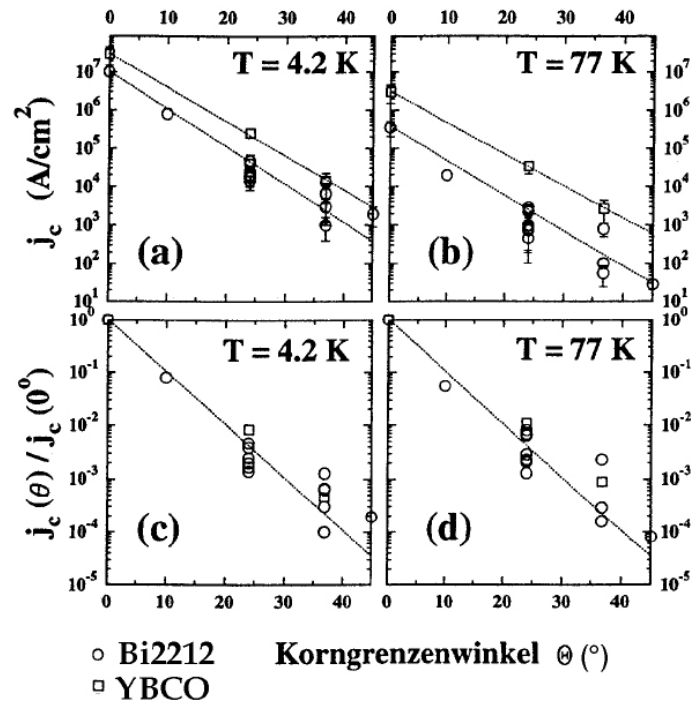


Abb. 2.5: Abhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c vom Korngranzwinkel θ bei $T = 4,2 \text{ K}$ (a, c) und $T = 77 \text{ K}$ (b, d) in Bi2212 und Y123, gestrichelte Linien: Regressionsgeraden [36]

sind und sich gegenseitig bedingen und beeinflussen. Da der Paarungsmechanismus in HTSL noch nicht vollständig verstanden ist, bleibt einiges jedoch Spekulation.

- Mikrostruktur: Um die Versetzungen in Kleinwinkelkorngranzen bilden sich Spannungs- und Verzerrungsfelder, die lokal die elektronische Struktur stören können. Dadurch kommt es in diesen Gebieten zu einem Phasenübergang vom supraleitenden zum normalleitenden bzw. zum isolierenden, antiferromagnetischen Phasengebiet. Die Kleinwinkelkorngranz bildet demnach eine Abfolge von supraleitenden und nichtsupraleitenden Gebieten (*Dayem-bridge-Modell*). Kommt der Abstand der Verzerrungsfelder in die Nähe der Kohärenzlänge, setzt Josephsonlimitierung ein. Da der durch die Phasenübergänge gestörte Bereich in Großwinkelkorngranz mit wachsendem Korngranzwinkel (linear) ansteigt, fällt die kritische Stromdichte exponentiell, wenn angenommen wird, dass die Tunnelbarrierenhöhe unabhängig vom Winkel ist. Weitere strukturelle Effekte, die als Ursachen der Strombegrenzung diskutiert werden, sind elektrische Ladungen innerhalb der Korngranz, also eine Veränderung der Cu-O-Hybridorbitale, was zu einem isolierenden Bereich führen müßte. Im Kontrast zu diesen j_c -vermindernden Effekten kann aber die inhomogene Struktur der Korngranz in Form von Facetten oder Versetzungen über die Bereitstellung von zusätzlichen Pinningzentren zur Erhöhung der kritischen Stromdichte in

Magnetfeldern beitragen.

- Stöchiometrie: In den Versetzungskernen und erst recht bei Großwinkelkorn-grenzen kommt es zu Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, insbeson-dere zu Sauerstoffleerstellen.
- Raumladungszone: In Analogie zu Halbleitern ist für Hochtemperatursupra-leiter wegen der relativ niedrigen Ladungsträgerdichte eine Verbiegung der Bandstruktur in der Nähe der Korngrenze als weitere mögliche Ursache für die isolierenden Schichten in Korngrenzen bzw. einer Unterdotierung in der Nähe der Korngrenze vorgeschlagen worden. Das heißt, in diesen Materialien ist die elektrostatische Abschirmlänge $\lambda_{el} \approx 1$ nm größer als der Abstand nächster Nachbarn, somit ist auch der Einfluß der Grenzfläche größer als die strukturell gestörte Region⁴.
- Wellensymmetrie des Ordnungsparameters: Durch Untersuchungen an soge-nannten corner junctions (Y123-Isolator-Blei) sowie an Trikristallproben konn-te gezeigt werden, dass der Ordnungsparameter zum größten Teil $d_x^2 - y^2$ -Symmetrie aufweist. Daneben gibt es auch eine kleine Komponente der s-Symmetrie. Konsequenzen der $d_x^2 - y^2$ -Symmetrie, die zu einer j_c -Reduzierung führen, sind u. a. eine Reduzierung des Ordnungsparameters aufgrund von Frustration in einem Bereich von ξ um die KG, die Abhängigkeit der kriti-schen Stromdichte von der Komponente des Ordnungsparameters senkrecht zur KG sowie gebundene Quasipartikelzustände.
- Direkte Unterdrückung des Paarbildungsmechanismus: Sollte es für den Spin der cooperpaarbildenden Elektronen eine bevorzugte Richtung geben, z. B. durch eine endliche Spin-Bahn-Kopplung, könnte der Ordnungsparameter durch Spin-flip-Prozesse unterdrückt werden. Auch durch eine Störung der antifer-romagnetischen Ordnung in den CuO₂-Ebenen kann der Paarbildungsmecha-nismus unterdrückt werden. Dieser Mechanismus entfällt allerdings für [001]-Kippkorngrenzen.

Die Abscheidung von epitaktischen YBCO-Schichten auf biaxial texturierten tech-nischen Substraten im RABiTS-Prozess führt zur Ausbildung eines Korngrenzen-netzwerkes in der YBCO-Schicht. In YBCO-Bandleitern wird j_c entscheidend durch die Eigenschaften der biaxial texturierten Substratbänder, wie deren Korngröße und -Verteilung sowie durch das Aspektverhältnis der Körner und die Texturqualität

⁴Allerdings ist sie auch mit dem mittleren Abstand der Ladungsträger vergleichbar, womit eine Kontinuumsbeschreibung eigentlich nicht möglich ist.

(Größe und Verteilung der Korngrenzenwinkel) beeinflusst. Da der Korngrenzenwinkel im Korngrenzenetzwerk der Substrate variiert, ist nach Gl. 2.1 j_c an allen Korngrenzen unterschiedlich. Dadurch bilden sich im Leiter Pfade unterschiedlicher Stromtragfähigkeit aus. Man spricht von einem perkolativen Stromtransport. Durch Simulationsrechnungen, die auf die experimentell bestimmten Eigenschaften der Korngrenzenetzwerke zurückgreifen, kann man j_c in YBCO-Schichten auf biaxial texturierten Substraten im Vergleich zu einkristallinen YBCO-Schichten näherungsweise berechnen [33, 34]. Die kritische Stromdichte j_c kann auch durch die makroskopische Struktur der Korngrenzen reduziert werden.

Hohe Rekristallisationstemperaturen der metallischen Substrate führen zu einem sog. Korngrenzen- Grooving, bei dem durch thermische Ätzprozesse tiefe und breite Korngrenzgräben entstehen. Diese übertragen sich in die Puffer und YBCO-Schichten und können durch eine Störung des YBCO-Gitters in diesem Bereich die kritische Stromdichte weiter reduzieren [33]. Die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte über Korngrenzen in YBCO-Bandleitern wurde in zahlreichen Studien untersucht [32, 46]. Dabei wurde ein *Crossover*-Verhalten der magnetfeldbedingten Limitation von j_c beobachtet. Während bei kleinen magnetischen Flussdichten $B < B_{cr}$ (B_{cr} : Crossover-Magnetflussdichte) j_c durch das Korngrenzenetzwerk limitiert wird, sind bei größeren Flussdichten $B > B_{cr}$ die Pinningeigenschaften der YBCO-Körner der limitierende Faktor. Die Größe B_{cr} ist signifikant von der Textur abhängig, wobei eine bessere Texturqualität einen kleineren B_{cr} -Wert zur Folge hat. Um bei 77 K einen sehr großen B-Bereich im B(T)-Phasendiagramm (Abb. 2.2) zu erhalten, in dem j_c unabhängig von den Substrateigenschaften ist, sind RABiTS-Bänder mit einer scharfen biaxialen Textur erforderlich. Große Irreversibilitätsfelder $B_{cr}(T)$ können durch Verbesserung der Pinningeigenschaften der supraleitenden Schichten erhalten werden.

2.4 Die Herstellung von HTSL-Bändern und erforderliche Eigenschaften für eine technische Anwendung

Der prinzipielle Aufbau eines YBCO-Bandleiters aus Substrat, Pufferschicht(en), YBCO-Schicht und Schutzschicht wurde in der Einleitung dargestellt (Abb. 1). Für dessen Herstellung in Längen von mehreren 100 Metern bis zu Kilometern, die den Einsatz flexibler technischer Substrate zur Schichtabscheidung erfordern, wird die RABiTS-Methode gegenüber dem IBAD- und ISD-Verfahren bevorzugt. Das von

Goyal et al. entwickelte RABiTS-Verfahren geht von biaxial texturierten Nickelbändern aus, bei denen der Texturübertrag auf nachfolgende Puffer- und YBCO-Schichten durch epitaktisches Wachstum erfolgt [47, 48]. Die Eigenschaften der so erhaltenen YBCO-Schichten werden maßgeblich von den Eigenschaften der eingesetzten Substrate bestimmt. Abbildung 2.6 gibt einen Überblick über die Einflussfaktoren bzw. Eigenschaften von Substrat, Pufferschichten und YBCO-Schicht, die für die Herstellung von YBCO-Bandleitern mit hoher kritischer Stromdichte entscheidend sind.

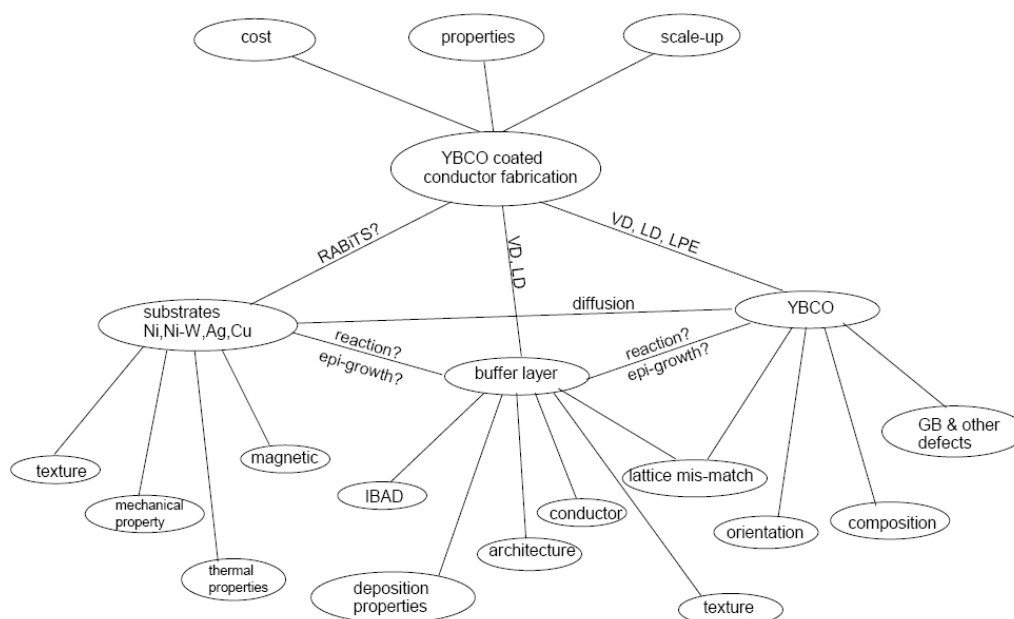


Abb. 2.6: Überblick über die entscheidenden Eigenschaften von Substrat, Pufferschichten und YBCO-Schicht, die für die Herstellung von YBCO-Bandleitern mit hoher kritischer Stromdichte maßgebend sind (in Anlehnung an [49]).

RABiTS-Substrate

Als geeignete Substratmaterialien werden insbes. Nickel, Silber und Kupfer diskutiert [55, 57, 58]. Für das RABiTS-Verfahren hat sich die Anwendung von nickelbasierten Substratbändern durchgesetzt. Entscheidende Faktoren sind ein dem YBCO ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha_{Ni} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (bei $T = 50^\circ\text{C}$), eine gute Hochtemperaturstabilität (Schmelztemperatur $T_{SN} = 1455^\circ\text{C}$) und die sehr gute Texturierbarkeit. Ni hat eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur mit $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$. Die Gitterfehlpassung zu YBCO beträgt 8,1 % (bezogen auf $\alpha_{YBCO} = 3,83 \text{ \AA}$). Die Notwendigkeit einer sehr guten biaxialen Textur der Substrate liegt in der Abhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c der epitaktisch abgeschiedenen YBCO-Schicht vom Korngrenzenwinkel begründet (Kap. 2.3.2). Die Ausbildung der

biaxialen Textur ($\{100\}\{001\}$ -Würfeltextr) der Nickel-Substratbänder wird durch mehrere Walzschritte und anschließende Glüh- bzw. Rekristallisationsprozesse erreicht (Abb. 2.7). Eine detailliertere Beschreibung des Prozesses geben *Goyal et al.* [55] und *Eickemeyer et al.* [62].

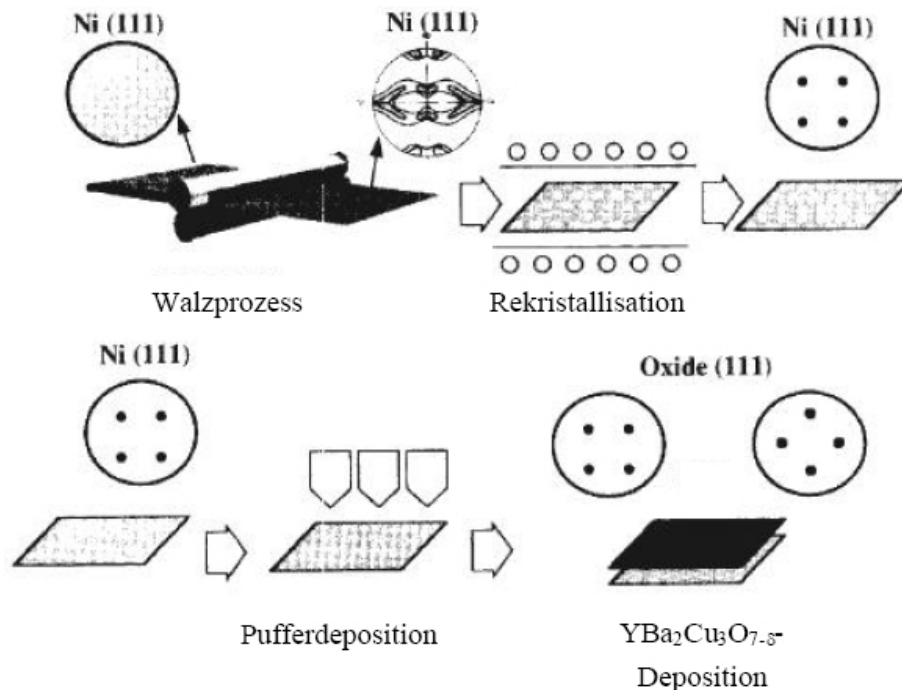


Abb. 2.7: *Prinzipdarstellung der Herstellung eines HTSL-Bands nach dem RABiTS Verfahren (aus [55]).*

Eine weitere Anforderung an das Substratmaterial ist eine hohe Zugfestigkeit, da dies die Herstellung dünner Substrate bei gleicher Belastbarkeit ermöglicht. Dadurch kann eine höhere „Ingenieur-Stromdichte“ j_e erzielt werden, in deren Berechnung der gesamte Leiterquerschnitt einschließlich Substratband, Puffer- und Deckschichten eingeht. Typische Dicken der eingesetzten Substrate liegen bei $50\ \mu\text{m}$ bis $150\ \mu\text{m}$. Wichtig ist eine große Zugfestigkeit bei den oft hohen Temperaturen (600°C - 1000°C), die zur Herstellung nachfolgender Pufferschichten und der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht benötigt werden. Die ferromagnetischen Eigenschaften von Ni (Curietemperatur $T_{\text{curie}} = 627\ \text{K}$) führen zu Ummagnetisierungsverlusten bei Wechselstromanwendungen der YBCO-Bandleiter. Durch das Zulegieren verschiedener Metalle lässt sich die Curietemperatur von Ni senken und gleichzeitig die Zugfestigkeit ($\sigma_{y\text{Ni}} = 60\ \text{MPa}$ bei $77\ \text{K}$) durch Mischkristallhärtung steigern. V und Cr ($\geq 10\ \text{at.}\%$) bewirken eine Steigerung der Zugfestigkeit um den Faktor 3 sowie Curietemperaturen $T_{\text{curie}} < 77\ \text{K}$ [63, 64, 65]. Ein Nachteil dieser Legierungsbestandteile besteht in deren leichter Oxidierbarkeit an der Oberfläche der Substratbänder. Durch die Entwicklung spezieller Substratbänder, der Kompositbänder, deren Kern eine andere Legierungszusammen-

setzung aufweist als die Hülle, kann dieses Problem umgangen werden (z. B. Kern: Ni-10 at.% Cr-1,5 at.% Al, Hülle: Ni-3 at.% W, *Sarma et al.*[66]). Ni-W-Legierungen zeigen ebenfalls eine signifikant erhöhte Zugfestigkeit und eine geringere Curietemperatur als reines Ni. Die in dieser Arbeit verwendete Ni-5 at.% W-Legierung weist eine Zugfestigkeit von 254 MPa bei 77 K und eine Curietemperatur von 334 K [49] auf. Der Gitterparameter von Ni-5 at.% W ist nur geringfügig größer als der von reinem Ni und beträgt $a_{Ni-at.\%W} = 3,54\text{\AA}$.

Pufferschichten

Als Verunreinigung in YBCO hat Nickel bereits in sehr geringer Konzentration eine signifikante Reduzierung der Sprungtemperatur und der kritischen Stromdichte zur Folge [67]. Daher sind Pufferschichten als Diffusionsbarriere zwischen dem Ni-Substrat und YBCO erforderlich. Für die erfolgreiche epitaktische Abscheidung der Pufferschichten und der nachfolgenden YBCO-Schicht ist vor allem eine geringe Gitterfehlpassung zum Substrat und zu YBCO sowie eine geringe Oberflächenrauigkeit der Ni-Substrate und der Pufferschichten notwendig. Neben der Hauptaufgabe als Diffusionsbarriere gegenüber einer Nickeldiffusion in die supraleitende YBCO-Schicht haben geeignete Pufferschichten weitere wichtige Aufgaben zu erfüllen. Da die nachfolgende YBCO-Beschichtung unter oxidierenden Bedingungen stattfindet, ist eine Barrierewirkung gegen Sauerstoffdiffusion wünschenswert. Die Bildung einer NiO-Schicht an der Grenzfläche, die bevorzugt in der (111)-Orientierung aufwächst, kann das epitaktische Wachstum der Pufferschicht stören oder diese zum Abplatzen bringen [68]. Daraus ergibt sich auch die Notwendigkeit, zumindest die erste Pufferschicht in reduzierender Atmosphäre abzuscheiden, um eine Oxidation des Substratbandes zu vermeiden. Diese Forderung kann die Wahl der meist oxidischen Puffermaterialien einschränken. Weiterhin dienen Pufferschichten dem Texturübertrag vom Substrat auf die YBCO-Schicht (Epitaxie) und zur Reduzierung der Gitterfehlpassung zu YBCO. Die Ausbildung rissfreier und dichter Schichten ausreichender Dicke und Barrierewirkung, ihre Inertheit gegenüber Wechselwirkungen mit dem Substrat und YBCO und ihre Kompatibilität mit den späteren Beschichtungsbedingungen der YBCO-Schicht sind selbstverständliche Anforderungen. Wünschenswert sind zudem leitfähige Pufferschichten (siehe Abschnitt *Schutzschicht* in diesem Kapitel). In der Regel erfüllt ein gewähltes Puffermaterial nicht alle erforderlichen Eigenschaften gleich gut. Eine einzelne Pufferschicht ist deshalb oft nicht ausreichend, so dass meist Pufferschichten verschiedener Materialien kombiniert werden und somit eine geeignete Pufferschichtarchitektur aufgebaut wird.

YBCO-Schicht

Um hohe kritische Stromdichten zu erreichen, ist eine biaxiale Textur der Schichten zwingend erforderlich. Die Notwendigkeit c -Achsen-orientierten Wachstums ($c \ll$ Substratnormale) ergibt sich aus der Anisotropie der YBCO-Struktur und die der biaxialen Ausrichtung aus der diskutierten j_c -Abhängigkeit vom Korngrenzwinkel (Abb. 2.5). Für technische Anwendungen werden kritische Stromdichten von $j_c > 1 \text{ MA/cm}^2$ ($T = 77 \text{ K}$, $B = 0 \text{ T}$) und YBCO-Schichtdicken von $d_{YBCO} > 1 \mu\text{m}$ angestrebt. Die kritische Stromdichte j_c ist von der Schichtdicke d_{YBCO} abhängig und nimmt mit zunehmender Schichtdicke ($d_{YBCO} > 0,5\text{-}1 \mu\text{m}$) ab. Dieses Verhalten wurde von *Leonard et al* an PLD-YBCO-Schichten auf Ni-RABiTS [69] und von *Smith et al.* an TFA-YBCO-Schichten auf einkristallinen LaAlO_3 -Substraten [70] beobachtet. Als Lösungsmöglichkeit schlugen *Jia et al.* die Abscheidung einer Multischichtstruktur bestehend aus YBCO ($1 \mu\text{m}$)/ CeO_2 (50 nm)/YBCO($1 \mu\text{m}$) mittels PLD vor, wobei beide YBCO-Schichten ein j_c von $1,5 \text{ MA/cm}^2$ aufwiesen [71]. Zur Erhöhung der kritischen Stromdichte, die gerade bei größeren magnetischen Flussdichten B ($B > 4 \text{ T}$, bei 77 K [46]) nicht mehr vom Korngrenzenetzwerk, sondern von den Pinningeigenschaften abhängig ist, wird intensiv an der Verbesserung dieser Eigenschaften geforscht. Dabei wird u. a. das gezielte Einbringen von Defekten in Form von Nanopartikeln in die YBCO-Schicht [72, 73] und die Substitution von Y durch andere Seltenerdelemente (z.B. Sm, Gd, EU) [74, 75] diskutiert. Neben hohen kritischen Stromdichten ist für den konkreten Einsatz von YBCO-Bandleitern in energietechnischen Anwendungen die Minimierung auftretender Verluste (Ummagnetisierungsverluste, Wirbelströme) in Wechselstromanwendungen wichtig. Wirbelströme können durch eine Unterteilung der supraleitenden Schicht in einzelne Filamente und deren Entkopplung signifikant reduziert werden [77, 78].

Schutzschicht

Nach der Abscheidung der YBCO-Schicht wird die Oberfläche des Bandleiters i. A. mit einer metallischen Schutzschicht versehen, die außerdem der besseren elektrischen Kontaktierung dient. Die Hauptaufgabe der Schutzschicht besteht darin, beim Überschreiten der kritischen Stromstärke im Leiter den Strom aus dem Supraleiter abzuführen und dadurch eine Zerstörung durch Überhitzung zu vermeiden. Durch eine lokale Überschreitung des kritischen Stromes in der YBCO-Schicht kommt es zur Ausbildung eines normalleitenden Bereiches, in dem ohmsche Verluste auftreten. Die Ausbreitung dieses Bereiches (ein sog. Quench) kann durch den damit verbundenen Anstieg der Wärmeentwicklung zur Zerstörung des Leiters führen. Durch einen

parallel geschalteten Leiter, z. B. dem Substratband oder der Schutzschicht, kann eine Stabilisierung erreicht werden. Der Kontakt zum Substrat kann durch leitfähige Pufferschichten realisiert werden.

Kapitel 3

Depositionsverfahren und Charakterisierungsmethoden

3.1 Thermische Evaporation

Ein physikalisches Standardverfahren zur Herstellung von Dünnschichten ist die thermische Evaporation. Das Verfahren überführt die abzuscheidenden Materialien in die Dampfphase, welche sich in der Depositionskammer ausbreiten. Zum Zweck der ungestörten Kollisionsfreien Teilchenausbreitung muss die Evaporationskammer bis zum Hochvakuum evakuiert werden, maximaler Druck ist hierbei etwa $5 \cdot 10^{-4}$ hPa, was einer mittleren freien Weglänge von 50 cm entspricht. In den Ausbreitungsweg der Verdampfungskeule wird nun das zu beschichtende Substrat positioniert, auf dem eine Kondensation des Verdampfungsmaterials stattfindet. Abbildung 3.1 zeigt den technischen Aufbau der verwendeten Anlage.

Bei der thermischen Evaporation gibt es 3 wichtige Parameter, von denen die Eigenschaften der aufwachsenden Schichten abhängen:

1. Die Substrattemperatur. Diese wird meistens aktiv über den Substratheizer eingestellt.
2. Die Beschichtungsrate. Von ihr wird die Wachstumsdynamik der aufgetragenen Schicht beeinflusst.
3. Prozessgasdruck und Prozessgaszusammensetzung. Dieser Parameter ist von großer Bedeutung, wenn das verdampfte Material bei der thermischen Evaporation mit einem Prozessgas reagieren soll.

Das eigentliche Verdampfen der Materialien kann durch verschiedene Prozesse erfolgen. Weit verbreitet ist die thermische Evaporation, bei der hochtemperaturfeste Verdampferschiffchen (z. B. aus Wolfram, Molybdän oder Tantal) mit dem

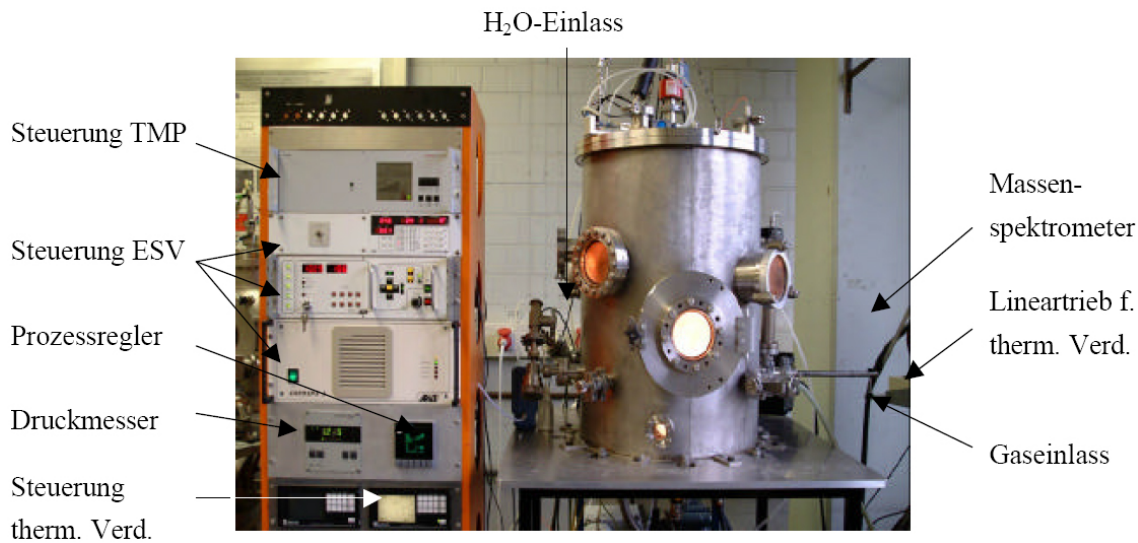


Abb. 3.1: *Evaporationskammer zum reaktiven thermischen Verdampfen von Cer*

zu verdampfenden Material befüllt und elektrisch geheizt werden, so dass sich der Dampfdruck des Verdampfungsmaterials auf etwa 10^{-6} hPa einstellt. Das Verfahren der thermischen Evaporation wird für die Verdampfung von Metallen und flüchtigen Oxiden eingesetzt, bei denen eine Maximaltemperatur von etwa $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschritten wird. Anderenfalls können die Verdampfungsmaterialien mit dem Verdampferschiffchen chemisch reagieren und so das Verdampfungsmaterial verunreinigen. Bei Verdampfungstemperaturen oberhalb von $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt das Elektronenstrahlverfahren zum Einsatz, bei diesem wird dem Verdampfungsgut durch Elektronenbeschuss Energie zugeführt.

3.2 Sputter-Deposition

Schon seit einigen Jahren kommen Kathodenzerstäubungsverfahren in der Arbeitsgruppe Hochtemperatursupraleitung an der Bergischen Universität Wuppertal (BUW) zum Einsatz. Vor allem zur Herstellung von YBCO-Schichten auf einkristallinen Substraten wurde mit Erfolg das DC-Sputtern (Gleichspannungskathodenzerstäubung) eingesetzt. Auch mit dem HF-Sputtern (Hochfrequenzkathodenzerstäubung) von oxidischen Pufferschichten (CeO_2 und YSZ) wurden bereits gute Ergebnisse erreicht.

3.2.1 Der DC-Sputterprozess

Mit „sputtering“ wird der Prozess beschrieben, bei dem durch Teilchenbeschuss Atome und Moleküle aus einer Festkörperoberfläche, dem Target, herausgelöst werden. Dieser Effekt ist als unerwünschte Begleiterscheinung in Gasentladungsröhren bekannt geworden, wo der stetige Beschuss der Kathoden mit Ionen oder Atomen zur Erosion des Kathodenmaterials führt [101]. Daher wird die Auslösung von Atomen und Molekülen auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet. Wird die Zerstäubung dagegen gezielt ausgenutzt, um das zerstäubte Material zur Generierung von dünnen Schichten einzusetzen, wird der Begriff „sputtering“ oder „sputter deposition“ verwendet.

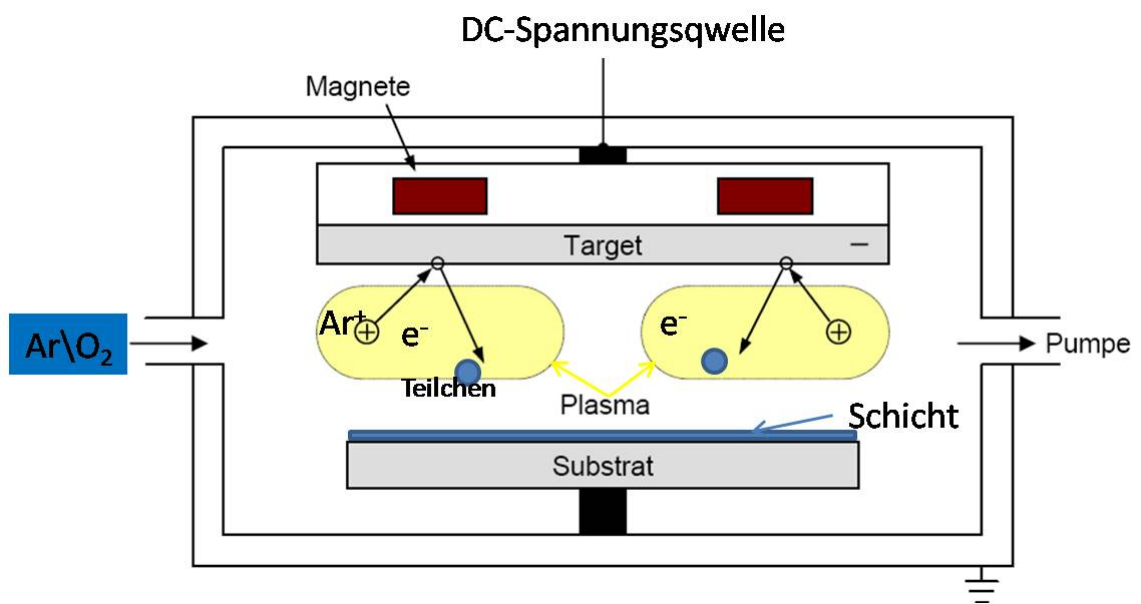


Abb. 3.2: a) Schematische Darstellung des DC-Magnetronspalterprozesses.

In dieser Arbeit wird zur Herstellung der YSZ und -Schichten ausschließlich das Magnetronspalter verwendet. Daher wird dieser Prozess in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Zuerst soll der Sputterprozess am einfachsten Fall des nicht-reaktiven Spalters von leitfähigen Targets mit einer DC-Anregung (Gleichspannung) erläutert werden. Dann wird auf besondere Anforderungen für nicht-leitfähige Targets sowie auf das reaktive Spalter eingegangen.

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen des Spalters vorgestellt. Für weitere Informationen sei auf die einschlägige Literatur [102, 103] verwiesen. Abb. 3.2 beinhaltet die notwendigen Bestandteile sowie die wesentlichen Vorgänge eines DC-Sputterprozesses. Zwischen zwei Kondensatorplatten wird ein elektrisches Feld \vec{E}

angelegt, welches bei geeignetem Druck in einer Gasentladung ein Plasma zündet. Der Plasmazustand eines Gases zeichnet sich durch die Koexistenz neutraler Gasteilchen, freier Elektronen und Ionen aus. Die vorhandenen geladenen Teilchen nehmen im elektrischen Feld Energie auf und können ihrerseits weitere Gasteilchen ionisieren. Unter speziellen Bedingungen kann sich das Plasma so selbst aufrechterhalten. Als Sputtergas dient meist das inerte Edelgas Argon, das aufgrund seiner hohen Masse einen hohen Impulsübertrag bei Stoßprozessen bewirkt. Die in der Gasentladung erzeugten Argon-Ionen (Ar^+) werden im elektrischen Feld \vec{E} zur Kathode hin beschleunigt. Vor der Kathode befindet sich ein leitfähiges Target aus dem Beschichtungsmaterial. Die im elektrischen Feld beschleunigten Ar^+ -Ionen mit Energien von einigen hundert Elektronenvolt schlagen auf das Target auf und geben ihre Energie in Stoßkaskaden an das Target ab. Durch die hohe, lokal eingebrachte Energie wird Material aus dem Target heraus gelöst. Das zerstäubte Targetmaterial (in der Grafik mit „T“ bezeichnet) gelangt aufgrund seiner kinetischen Energie von einigen Elektronenvolt bis zum Substrat, welches sich vor der Anode befindet. Dort kondensiert das gesputterte Material, und eine Schicht beginnt zu wachsen. Damit möglichst viele Targetpartikel das Substrat erreichen und dort zur Schichtbildung beitragen, ist eine hohe mittlere freie Weglänge der Teilchen im Plasmavolumen zwischen dem Target und dem Substrat erforderlich. Andernfalls geht ein Großteil des abgetragenen Targetmaterials durch Stöße und Rückstreuung an Teilchen im Plasma verloren. Der Gasdruck in der Plasma-Kammer ist damit ein sensibler Prozessparameter, der einerseits die Plasmadichte und andererseits die freie Weglänge der zu deponierenden Materialteilchen bestimmt.

3.2.2 Der HF-Sputterprozess

Für nicht oder nur schlecht leitende Targetmaterialien führt der oben beschriebene Prozess mit einem konstanten elektrischen Feld zu einer positiven Aufladung der Targetoberfläche. Die positiven Argon-Ionen hinterlassen auf der Targetoberfläche ihre Ladung, die aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht oder nur schlecht abgeführt werden kann. Die Aufladungen können zu Bogenentladungen auf dem Target führen, die sowohl die aufwachsende Schicht als auch das Target beschädigen können. Im Extremfall von isolierenden Targets bauen die Aufladungen ihrerseits ein dem äußeren Feld entgegengesetztes elektrisches Feld auf, so dass der Spannungsabfall vor der Kathode bereits nach kurzer Zeit zusammenbricht und keine Gasatome mehr ionisiert werden. Die noch vorhandenen Elektronen und Ionen rekombinieren, und das Plasma erlischt.

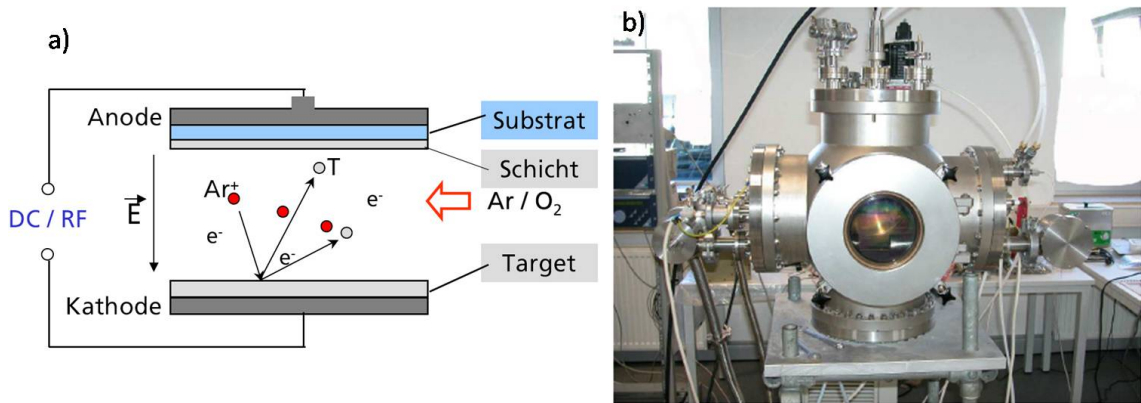


Abb. 3.3: a) Schematische Darstellung des Sputterprozesses. b) HF-Sputteranlage zur Deposition von YSZ- und CeO_2 -Schichten.

Die positive Aufladung des Targets kann unterbunden werden, wenn zusätzlich zu der Gleichspannung eine Wechselfspannung im MHz-Bereich zwischen den Elektroden angelegt wird. Bei der Industriestandardfrequenz von 13,56 MHz liegt die Spannung einer Polarität jeweils nur einen Bruchteil einer Mikrosekunde an den Elektroden an. Die Elektronen können dem elektrischen Wechselfeld folgen, die Ionen aufgrund ihrer wesentlich höheren Masse aber nicht. In jeder positiven Halbwelle gelangen die Elektronen aufgrund ihrer größeren Beweglichkeit auf das isolierende Target. In der nächsten Halbwelle gelingt es den schweren Ionen nicht, die Aufladung zu neutralisieren, da sie nur geringe Entfernungen ($\ll 1$ mm) im Wechselfeld zurücklegen. Die Targetoberfläche weist also im Mittel ein negatives Potential auf. Dadurch kommt es zum sogenannten „self biasing“ der Kathode. Dies führt während beider Halbwellen zu einem Ionenstrom auf das Target, so dass Targetmaterial zerstäubt wird und sich auf dem Substrat eine Schicht bilden kann.

Die Sputterrate von oxidischen Targets ist aus verschiedenen Gründen deutlich niedriger als von metallischen Targets. Von oxidischen Targets muss eine stärkere Sekundärelektronen-Emissionsrate beim Auftreffen von hochenergetischen Teilchen berücksichtigt werden. Daher wird ein großer Teil des Entladungsstromes durch Elektronen getragen, die keine Sputterwirkung auf dem Target hervorrufen. Außerdem ist in der RF-Entladung die Beschleunigungsspannung oft deutlich geringer als beim DC-Prozess, so dass die Sputterausbeute, also die Anzahl gesputterter Atome pro auftreffendes Ion, weiter reduziert ist. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der Sputterrate auf ca. ein Fünftel der Rate eines DC-Sputterprozesses von leitfähigen Targets bei gleicher Entladungsleistung.

Eine wichtige Variante des DC- HF-Sputterns ist das Sputtern mit einer Magnetronkathode (Abb. 3.2. Unter der Kathodenoberfläche befindet sich ein Permanentma-

gnet, der mit seinem Feld das Plasma in Targetnähe konzentriert. Die Magnetron-Entladung erhöht die Sputterrate, indem dem elektrischen Feld \vec{E} zwischen den Elektroden ein Magnetfeld \vec{B} überlagert wird. Dazu werden hinter der Kathode Permanentmagnete angebracht. Die Lorentzkraft $\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B})$ zwingt die Teilchen mit Geschwindigkeit \vec{v} und Ladung q auf gekrümmte Bahnen. Wegen der sehr viel größeren Masse der Argon-Ionen $m_{Ar}/m_e = 7,3 \cdot 10^4$ ist die Wirkung der Lorentzkraft auf diese zu vernachlässigen. Für die Elektronen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Für $\vec{B} \parallel \vec{E}$ werden die Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu \vec{B} auf Schraubenbahnen mit der Zyklotronresonanzfrequenz $\omega_e = eB/m_e$ vom Target weggeführt. Der Weg der Elektronen wird dadurch wesentlich verlängert, wodurch die Stoßwahrscheinlichkeit und damit die Ionisation erhöht wird.
- Für $\vec{B} \perp \vec{E}$ und $\vec{B}; \vec{E} = const.$ folgen die Elektronen einer Zykloidenbahn in $\vec{B} \times \vec{E}$ -Richtung. Die vom Target weg beschleunigten Elektronen werden durch das Magnetfeld auf eine zur Targetoberfläche parallele Bahn geführt. Die daraus resultierende starke Konzentration der Elektronen an der Targetoberfläche erhöht die Ionisation und reduziert die Wandrekombination.

Die aus dem Target hervorgehenden Sekundärelektronen bewegen sich auf spiralförmigen Bahnen um die Feldrichtung und ionisieren so weit mehr Gasatome als ohne Magnetfeld. Die Sputterausbeute wird dadurch deutlich erhöht. Erst durch die Einführung der Magnetrontechnik konnte sich das HF-Sputtern als eine Methode zur industriellen Herstellung dünner Schichten durchsetzen [104]. Das HF-Sputterverfahren kommt in der Arbeitsgruppe Hochtemperatursupraleitung an der Universität Wuppertal zur Abscheidung von CeO_2 – und YSZ-Pufferschichten zum Einsatz. Die elektrische Leitfähigkeit dieser beiden Materialien ist zu gering, um den notwendigen Stromfluss durch das Target für die Gasentladung aufrecht zu erhalten. Die Sputterleistung muss kapazitiv in Form einer HF-Signale über das Target eingekoppelt werden. Verwendet wird ein HF-Generator der Firma Hüttinger, der bei einer Frequenz von 13,56 MHz eine Leistung von maximal 100 Watt bereitstellen kann. Diese HF-Leistung wird über ein Koaxialkabel und ein LC-Anpassungsnetzwerk (Matchbox) in die Kathode eingespeist. Die Matchbox dient zur Impedanzanpassung zwischen Generator und Target und minimiert bei optimaler Einstellung die reflektierte HF-Leistung, was für eine maximal erreichbare Depositionsrates von Vorteil ist. Abbildung 3.3 zeigt die Anordnung der HF-Sputteranlage in der BUW. Der Aufbau ist bis auf die geänderte Leistungszuführung ähnlich dem der DC-Sputteranlage, die Prozessgasdrücke liegen beim HF-Sputtern jedoch wie schon oben beschrieben

niedriger als beim DC-Sputtern, deshalb muss die Apparatur mit einer Turbomolekularpumpe (TMP) evakuiert werden. Desweiteren wird eine Magnetronkathode verwendet, um die Sputterrate zu erhöhen. In Targetnähe ist ein Magnet eingebaut, durch das Magnetfeld werden die Ladungsträger im Plasma auf kreisförmige Bahnen gezwungen und durch diese Unsymmetrie die Sputterrate und somit die Beschichtungsrate erhöht.

3.2.3 Aufbau eines Transportsystems zur kontinuierlichen Beschichtung

Um die Beschichtung von texturierten Metallbändern über größere Längen im kontinuierlichen Depositionsbetrieb zu ermöglichen, wurde eine Transportkammeranordnung entwickelt. Es handelt sich um zwei Rezipienten, die jeweils eine Bandspule aufnehmen. Die Antriebsachsen werden durch Vakuum- Drehdurchführungen aus den Rezipienten geführt. Die Wicklung erfolgt über einen an die Achse des aufspulenden Teils gekoppelten Gleichstromelektromotor. Die notwendige Band-Spannung wird über eine an der Achse des abwickelnden Teils angebrachte Friktionseinrichtung erzeugt. Die Spulenkammern sind über KF-Verbindungen mit der Depositionsapparatur verbunden. Abbildung 4.9 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus. Eine durch dieses Transportprinzip notwendige Drehzahlregelung des Gleichstrom-

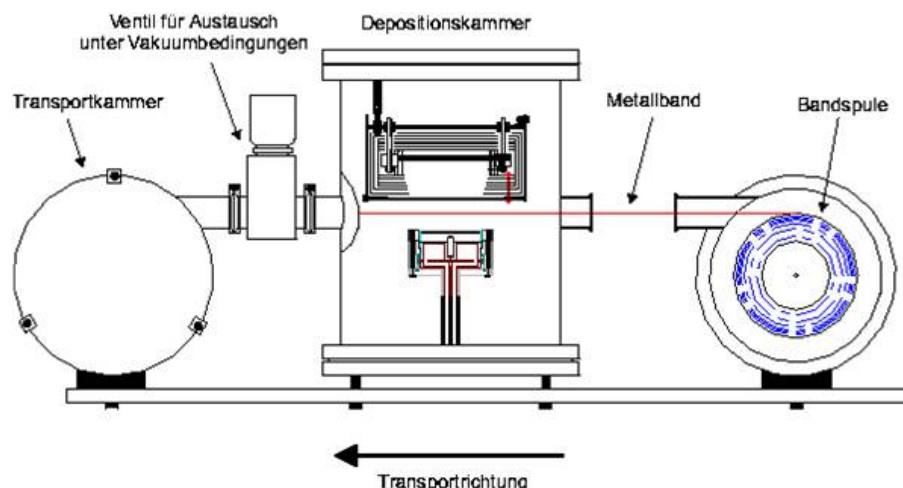


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Depositionsapparatur mit Bandtransportsystem

motors kann über eine programmierbare Spannungsquelle erfolgen. Die Transportgeschwindigkeit liegt im Bereich von 2 cm/h für Pufferschichtdicken der einzelnen Lagen von 300 nm.

3.3 MOCVD-Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch MOCVD-Deponierte Schichten charakterisiert. Die Schichten wurden am Institut für Oberflächentechnik der Technischen Universität Braunschweig MOCVD bedeutet metal-organic chemical vapor deposition (dt.: Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung). Metallorganisch ist dabei der Prekursor, chemisch die Reaktion und vor der Reaktion befindet sich der Prekursor im gasförmigen Aggregatzustand. Im Unterschied dazu werden z.B. beim Sputtern die Schichtbestandteile durch Beschuss mit Ar-Ionen mechanisch vom Target zum Substrat überführt und der Abscheideprozess ist physikalisch durch Adhäsions- oder Kohäsionskräfte (PVD: physical vapor deposition). Den MOCVD-Prozess kann man in folgende Teilprozesse gliedern, wie es in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist:

- Verdampfung: Überführung des Prekursors in die Gasphase.
- Massentransport: Der gasförmige Prekursor wird zum Reaktor transportiert.
- Gasphasenreaktion (unerwünschter Teil des Prozesses): Der Prekursor kann sich chemisch zersetzen oder mit dem Lösungsmittel oder anderen Prekursoren reagieren.
- Diffusion: Durch einen Temperatur- oder Konzentrationsgradienten bewegt sich der Prekursor vertikal in Richtung Substratoberfläche.
- Adsorption: Über Physisorption (ohne Ladungstransfer, schwache Bindungskräfte) oder über Chemisorption (mit Ladungstransfer, starke Bindungskräfte) lagert sich der Prekursor auf dem Substrat oder der wachsenden Schicht an.
- Dekomposition: Thermisch getrieben zersetzt sich der Metallkomplex des Prekursors auf der heißen Oberfläche.
- Oberflächendiffusion: abgeschiedene Atome besitzen eine gewisse Beweglichkeit auf der Oberfläche und können zusammen Keime bilden oder sich an vorhandene Keime anlagern.
- Einbau: Die Atome diffundieren zu den Gitterplätzen, die energetisch vorteilhaft sind. Dadurch entsteht eine Kristallstruktur.
- Desorption: Überschüssige Reaktionsprodukte sowie bei hohen Temperaturen flüchtige Atome wie z.B. Blei entfernen sich wieder von der Oberfläche und werden vom umgebenden Gasfluss mitgenommen.

- Massenabtransport: Alle Atome und Moleküle, die sich nicht abgelagert haben, werden als Abgas abgepumpt.

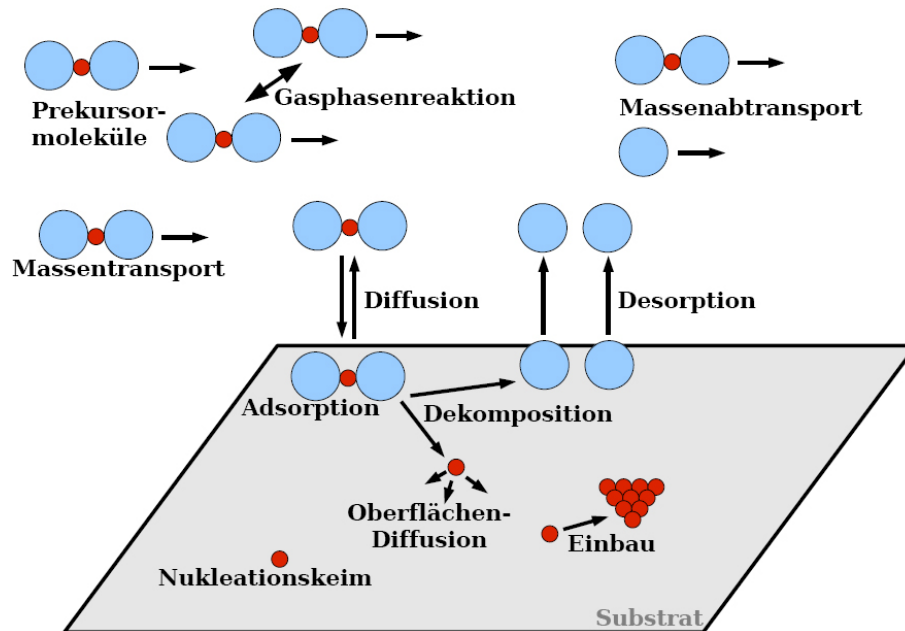


Abb. 3.5: Schematische Zeichnung des MOCVD-Prozesses mit den Teilprozessen Massentransport, Gasphasenreaktion, Diffusion, Adsorption, Dekomposition, Oberflächendiffusion, Einbau, Desorption und Massenabtransport.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Topographie

Die Schwierigkeit der Bestimmung von Struktur und Beschaffenheit eines Systems steigt mit sinkender Größe. Je weiter in den Bereich von nanometergroßen Strukturen vorgedrungen wird, desto höher muss der technische Aufwand getrieben werden, um diese Strukturen zu charakterisieren. Mit dem menschlichen Auge und ohne technischen Aufwand ist es möglich, Strukturen bis 0,1 mm aufzulösen.

3.4.1.1 Differenziellen Interferenzkontrastmikroskopie

Alle Schichten wurden zunächst im Labor mit dem optischen Verfahren der differenziellen Interferenzkontrastmikroskopie untersucht. Bei dieser Art der Mikroskopie wird der Lichtstrahl, welcher von der Lichtquelle auf die Probe trifft polarisiert und mittels eines „Wollaston“-Prismas in zwei parallele Lichtstrahlen aufgespalten. Nachdem die Lichtstrahlen von der Probenoberfläche reflektiert wurden, werden sie

im Wollaston-Prisma wieder zusammengeführt, wobei die Interferenzerscheinungen entstehen. Dadurch entsteht ein wesentlich kontrastreicheres Bild und kleine Strukturen werden deutlicher sichtbar. Dass ein Kontrast von verschiedenen Phänomenen hervorgerufen werden kann muss in der Interpretation berücksichtigt werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens lässt sich maximal eine 1000-fache Vergrößerung erreichen, womit man an die Grenze des Auflösungsvermögens optischer Mikroskope vorstößt.

3.4.1.2 Optisches Profilometer

Das optische Profilometer MicroProf® der Firma Fries Research Technology GmbH nutzt als Messprinzip ein Verfahren, welches die chromatische Aberration von Linsen ausnutzt. Dabei wird die Probe mit fokussiertem Weißlicht bestrahlt. Eine passive Optik mit großer chromatischer Aberration fächert dieses vertikal in Fokuspunkte verschiedener Farbe und somit Höhe auf. Beim Auftreffen von fokussiertem Licht auf die Oberfläche wird dieses im Gegensatz zu unfokussiertem Licht optimal reflektiert. Dieses reflektierte Licht gelangt durch dieselbe Optik und ein Glasfaserkabel zu einem Miniaturspektrometer. Die dort detektierte Wellenlänge ergibt über eine Kalibrationstabelle die Entfernung des Sensors von der Probe. Aufgrund seines großen Arbeitsabstandes von ca. 5 mm arbeitet der Sensor zerstörungsfrei. Der z-Hub beträgt ca. 300 μm , mit erweitertem Messbereich bis zu 3 mm. Das vertikale Auflösungsvermögen des FRT MicroProf ist ca. 50 nm.

3.4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten elektronenmikroskopischen Analyseverfahren vorgestellt und beschrieben. Sofern nicht gesondert Quellen angegeben sind, stammen die Informationen zur Elektronenmikroskopie in diesem Abschnitt aus den Literaturquellen [96, 97, 98, 99, 100], auf die für eine tiefergehende Darstellung verwiesen sei.

Die *Rasterelektronenmikroskopie* (Scanning Electron Microscopy, SEM) ist ein Verfahren zur Abbildung und Untersuchung von Oberflächen, mit dem sich deutlich höhere Auflösungen als mit klassischen Lichtmikroskopen erreichen lassen.

Die REM Untersuchungen wurden am Lehrstuhl für Elektronik (Prof. L.J Balk) an einem Philips SFEG 30 mit einer Auflösung von bis zu $\cong 10$ nm. Eine schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktion eines modernen Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3.6 gegeben. In der evakuierten Mikroskopsäule wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl erzeugt, der mittels eines elektronenoptischen Objektivs auf die zu untersuchende Probe im Probenraum des Mikroskops gelenkt wird. Die Beschleunigungsspannung U kann typischerweise im Bereich von 1 bis 50 kV

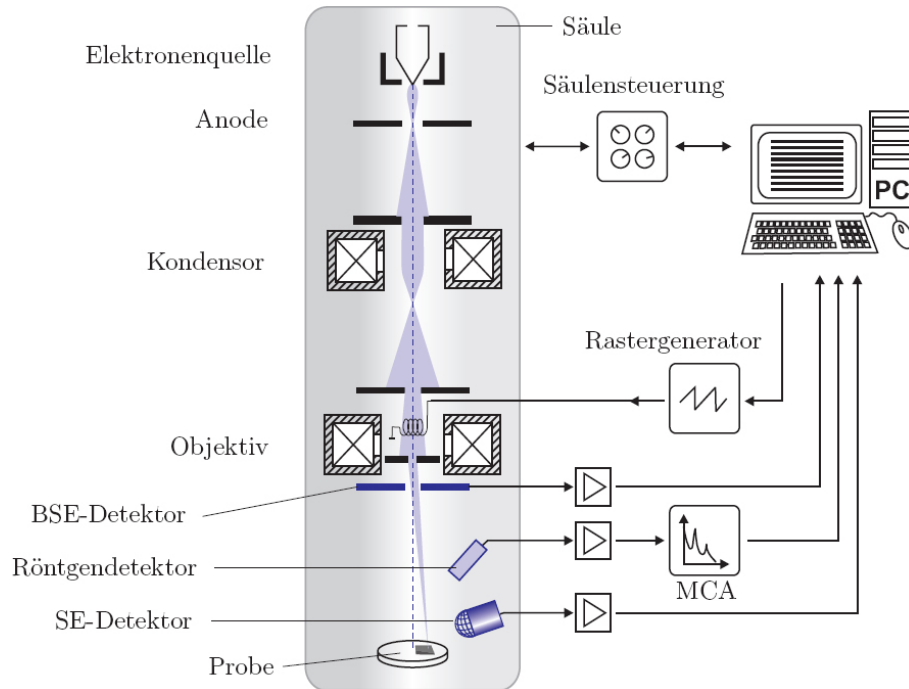


Abb. 3.6: Schematische Darstellung von Aufbau und Funktion eines modernen Rasterelektronenmikroskops mit Vielkanalanalysator (MCA) für EDX-Untersuchungen.

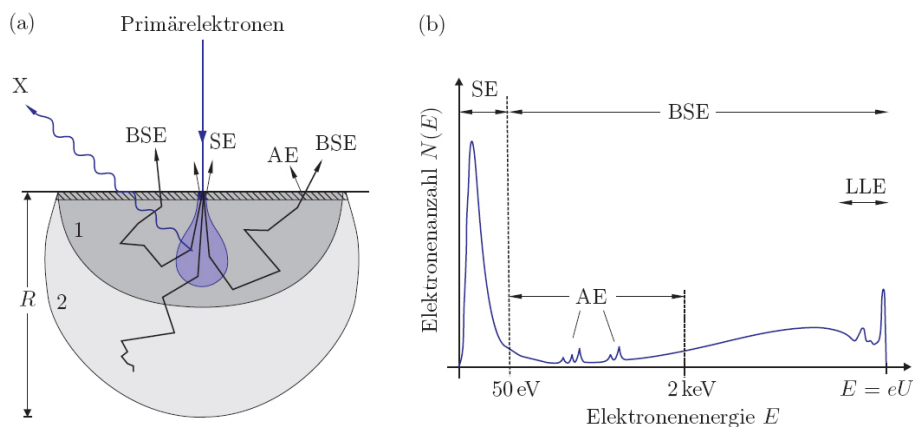


Abb. 3.7: (a) Schematische Darstellung der Probenbereiche um den Auftreffpunkt des Primärstrahls, aus denen Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Elektronen (BSE), Auger-Elektronen (AE) und Röntgenstrahlung (X) stammen; (b) Darstellung des Energiespektrums der aus der Probe emittierten Elektronen, bestehend aus SE mit $E_{SE} \leq 50\text{eV}$ und BSE mit $E_{BSE} > 50\text{eV}$. (Abbn. nach [96])

gewählt werden. Durch Ablenkspulen lässt sich der Elektronenstrahl über die Probe rastern.

Die lokale Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe erzeugt vielfältige Reaktionen, die über diverse Detektoren erfasst und ausgewertet werden. Ein Rechner steuert das Mikroskop und stellt die Signale der Detektoren als orts aufgelöstes Bild der Probe dar.

Die Vorteile eines SEM sind eine hohe Tiefenschärfe, gute Auflösung und der sehr gute Kontrast. Zudem ist keine aufwändige Probenpräparation notwendig. Nachteilig ist jedoch das benötigte Hochvakuum und Aufladungseffekte durch den Elektronenstrahl, die an isolierenden Proben und Oberflächen auftreten können. Der Probenraum kann über Ventile von der Säule getrennt und separat gepumpt werden. Dies erlaubt einen unkomplizierten und schnellen Probenwechsel.

Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe

Die wesentliche Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe erfolgt durch elastische und inelastische Streuprozesse. Dabei entstehen unter anderem *Sekundärelektronen* (SE, secondary electrons), *Auger-Elektronen* (AE) und *Röntgenstrahlung* (X). Auch *rückgestreute Elektronen* (BSE, backscattered electrons) verlassen die Probe und können detektiert werden. Das gemessene und zur Bilderzeugung verwendete Signal ist das Ergebnis von Vielfachstreuprozessen innerhalb der Probe. Die verschiedenen Signale stammen aus unterschiedlich ausgedehnten Bereichen um den einfallenden Elektronenstrahl (Abbildung 3.7).

Signalart: Sekundärelektronenkontrast

Als meistgenutzte Informationsquelle dienen die von den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchendem Objekts erzeugten *Sekundärelektronen* (SE). Sie haben eine Energie von einigen eV und können von einem Everhart-Thornley-Detektor detektiert werden. Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden somit die Topografie des Objektes ab.

Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind (Flächenneigungskontrast). Daneben gibt es weitere Kontrastmechanismen, wie Kantenkontrast, Aufladungskontrast, Abschattungskontrast, usw.. Allgemein entsteht der Eindruck als würde man das Objekt von oben betrachten, während es aus der Richtung des Detektors beleuchtet wird. Das Volumen, in dem SE generiert werden, ist vergleichsweise klein daher erlauben SE-Bilder eine sehr hohe Auflösung (wenige nm).

3.4.1.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht ebenfalls Auflösungen bis zu wenigen Nanometern. Die Oberfläche ist direkt topographisch abbildbar. Das Prinzip der Messung beruht auf der Kraftwechselwirkung einer federnd über der Probe befestigten, feinen Spitze mit der Oberfläche.

Das Messverfahren kann in statisches und dynamisches AFM unterschieden werden. Es erfolgt eine zeilenweise Rasterung der Oberfläche, welche über eine Kontroll- und Messeinheit gesteuert wird. Die Annäherung der Probe zur Spitze in z-Richtung erfolgt ebenfalls durch die Kontrolleinheit. Beim statischen AFM (wie in dieser Arbeit verwendet wurde) wird die Kraft direkt über die Auslenkung der Feder (Cantilever) bestimmt. Dieses Prinzip wird auch als *Contact Mode* bezeichnet. Bei dieser Methode liegt die Spitze auf der Probe auf, und durch Abrasterung der Oberfläche verbiegt sich der Cantilever. Diese Verbiegung wird über einen Laserstrahl und eine Fotodiode detektiert, da der Auftreffpunkt des Strahls auf der Diode verändert wird. Die Auflagekräfte der Spitze auf die Oberfläche sind sehr gering, und es besteht eine sehr starke Abstandsabhängigkeit der repulsiven Kraft auf die Spitze.

Der Nachteil dieser Messung beruht darin, dass nicht kontaktfrei gemessen und eine Beeinflussung der Oberfläche durch die Spitze nicht ausgeschlossen werden kann. Dieser Nachteil entfällt bei der kontaktfreien Abrasterung der dynamischen AFM. Dieses Prinzip wird auch als *Non Contact Mode* bezeichnet. Die zu untersuchende Probe wird nicht belastet. Die Spitze befindet sich in einem Abstand von 2 - 20 nm über der Probe und wird in Schwingung versetzt. Durch unterschiedliche Abstände der Spitze zur Probenoberfläche verändert sich aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen die Schwingungsfrequenz. Aufgrund des fehlenden Kontaktes zur Oberfläche steht ein zerstörungsfreies und leistungsfähiges Messverfahren zur Verfügung.

3.4.2 Texturanalyse

3.4.2.1 Röntgentexturuntersuchungen

Die Textur der hergestellten Filme ist ein zentrales Thema dieser Arbeit. Er stammt ursprünglich aus der Metallkunde. So verändert sich durch geeignete Bearbeitung eines Metalls dessen Kristallgefüge. Wird das Material in eine Richtung gezogen und danach ausgelagert, kann dabei eine sogenannte Drahttextur entstehen: Alle Körner des vorher polykristallinen Materials richten sich mit einer ausgezeichneten Kristallrichtung mehr oder weniger zur Zugrichtung, also in Richtung des Drahtes,

aus. Beim Walzen und anschließendem Auslagern mancher kubisch flächenzentrierter Metalle entsteht eine sogenannte $(001)\langle 100 \rangle$ -, Walz- oder Würfelftextur. Dabei richten sich die Körner mit einer (100) -Richtung in Walzrichtung und mit einer weiteren (100) -Richtung parallel zur Normalen des entstandenen Bandes aus. Damit ist die Orientierung der Körner vollständig festgelegt, sie sind biaxial texturiert. Nach genau diesem Prinzip werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen Ni-RABiTS-Bänder mit der gewünschten Textur hergestellt.

Im Folgenden wird eine Textur senkrecht zur Substratoberfläche als *out-of-plane* Textur bezeichnet. Sie ist also ein Maß für die Verkippung der Körner gegen die Substratnormale und kann einer reinen Drahttextur entsprechen. Eine zusätzliche Vorzugsorientierung in der Filmebene wird dementsprechend als *in-plane* Textur benannt. Diese ist ein Maß für die Verdrehung der Körner in der Filmebene. Zwar wird in der Regel eine in-plane Textur nur bei Vorhandensein einer out-of-plane Textur auftreten, es ist aber prinzipiell möglich, dass ein Film zwei Vorzugsorientierungen senkrecht zum Substrat aufweist, die jeweils auch in der Filmebene geordnet sind. Ein Beispiel hierfür ist die epitaktische Oxidation von Ni zu NiO.

Die *Röntgenstrahlbeugung* (**X-Ray** Diffraction, XRD) oder *Röntgendiffraktometrie* ist eine Standardmethode zur Untersuchung von Struktur und Textur kristalliner Proben. Man nutzt hierbei aus, dass die typischen Wellenlängen von Röntgenstrahlung mit $\lambda = 0,1\text{-}10 \text{ \AA}$ im Bereich der Netzebenenabstände der untersuchten Kristalle liegen.

Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Grundlagen dieses Verfahrens dargestellt. Die Ausführungen in diesem Abschnitt orientieren sich an den in [85] gegebenen Darstellungen.

Beugungsbedingung

Trifft Röntgenstrahlung auf die Atome eines Kristallgitters, so regt sie die Elektronen in ihren Hüllen zu Schwingungen in der Frequenz der einfallenden Strahlung an. Die Hüllenelektronen senden selbst Sekundärstrahlung derselben Frequenz aus und bilden somit eine räumlich periodische Anordnung von Streuzentren für die einfallende Röntgenstrahlung. Die gestreute Röntgenstrahlung interferiert jedoch nur in bestimmten Richtungen konstruktiv, in denen dann Beugungsreflexe auftreten.

Die Bedingungen für konstruktive Interferenz sind durch die *Laue-Gleichungen* [86] gegeben. Im reziproken Raum haben diese die kompakte Form [87, 88]:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G}, \quad |\vec{k}'| = |\vec{k}_0| \quad \text{für elastische Streuung.} \quad (3.1)$$

Folglich tritt ein Röntgenreflex genau dann auf, wenn der Streuvektor $\Delta\vec{k}$, definiert

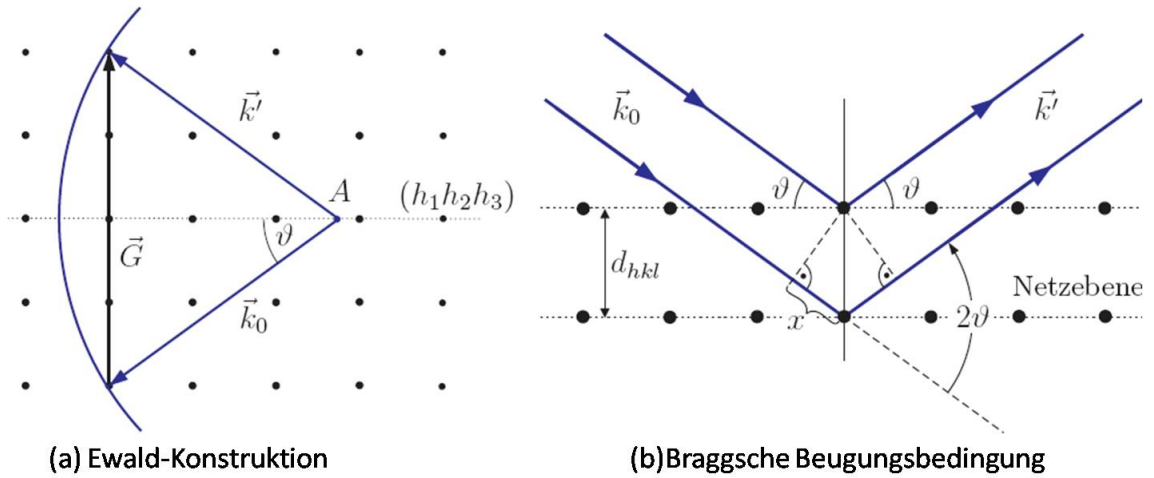


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Beugungsbedingung nach [89]: (a) im reziproken Raum in Form der Ewald-Konstruktion; (b) im Ortsraum durch die Vielfachreflexion an Gitterebenen gemäß der Bragg'schen Beugungsbedingung.

als Differenz des Wellenzahlvektors der gestreuten Welle und der einfallenden Welle gleich einem beliebigen reziproken Gittervektor \vec{G} ist.

Im reziproken Raum wird die Laue-Gleichung durch die in Abbildung 3.8 a) skizzierte *Ewald-Konstruktion* geometrisch veranschaulicht. \vec{k}_0 wird als „Pfeil“ dargestellt und so positioniert, dass seine Spitze auf einem reziproken Gitterpunkt endet. Der Anfangspunkt A des Pfeils bilde nun das Zentrum einer Kugel mit Radius $|\vec{k}_0|$. Für alle auf dieser *Ewald-Kugel* liegenden reziproken Gitterpunkte ist dann die Beugungsbedingung $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ erfüllt, und die zugehörigen \vec{k}' geben die Richtungen der beobachtbaren Röntgenreflexe an.

Der reziproke Gittervektor $\vec{G}(h_1h_2h_3) = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ steht senkrecht auf der Ebene $(h_1h_2h_3)$ des realen Gitters. Für den Winkel ϑ in Abbildung 3.8 a) gilt:

$$\sin \vartheta = \frac{\frac{1}{2}|\vec{G}(h_1h_2h_3)|}{|\vec{k}_0|} \quad (3.2)$$

Unter Verwendung der teilerfremden *Millerschen Indizes* (hkl) erhält man:

$$2|\vec{k}_0| \sin \vartheta = n|\vec{G}(hkl)| \quad (3.3)$$

wobei reziproke Gittervektoren mit gemeinsamem Teiler n , Interferenzen höherer Ordnung entsprechen.

Der Gitterabstand d_{hkl} der mit den Millerschen Indizes (hkl) indizierten Netzebene ist gegeben durch:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}(hkl)|} \stackrel{\text{Kub.}}{=} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$

Die zweite Identität gilt hier nur für kubische Kristalle mit der Gitterkonstanten a . Unter Verwendung der Beziehung $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ erhält man aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 die *Braggsche Beugungsbedingung* [90]:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda. \quad (3.5)$$

In ihr bezeichnet ϑ den Braggwinkel und n die Beugungsordnung. Die Braggsche Beugungsbedingung beschreibt die Röntgenbeugung im Ortsraum. Ihre Aussage ist in Abbildung 3.8 illustriert. Die einfallende Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen des kristallinen Festkörpers teilweise reflektiert. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied $2x$ zwischen den an den einzelnen Ebenen reflektierten Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt.

Eine umfassende Darstellung der Theorie zur Röntgenbeugung findet sich in [93].

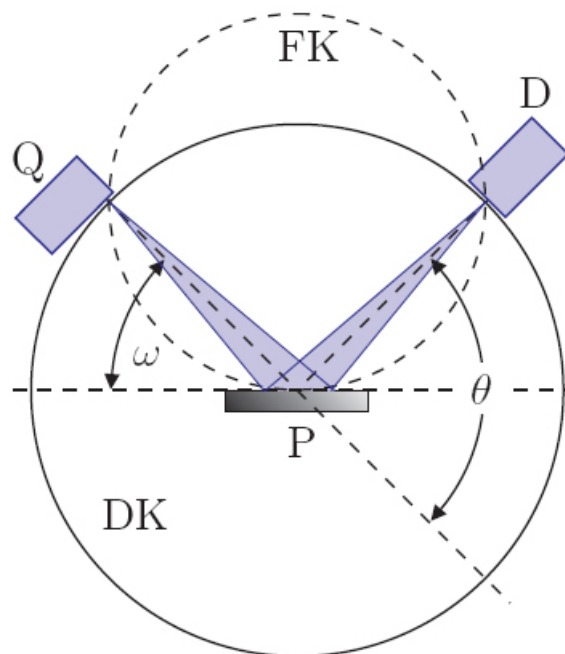


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der verwendeten Bragg-Brentano-Geometrie nach [89]: Mit Probe P im Zentrum des Detektorkreises DK ; Die Röntgenquelle Q ist fest positioniert. Der Detektor D registriert die gebeugte Röntgenstrahlung unter einem Winkel Θ gegenüber der Primärstrahlrichtung. Auf dem Fokussierungskreis FK ist die Seemann-Bohlinsche Fokussierungsbedingung erfüllt.

Das Labordiffraktometer

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein X'Pert Pro MPD Diffraktometer der Firma Philips zu Verfügung gestellt. Das Philips X'Pert PRO Diffrak-

tometer ist eine Basisplattform für vielfältige wissenschaftliche und industrielle Forschungsanwendungen in der Röntgendiffraktometrie. In seinem Vollschutzgehäuse ist ein stehendes Θ - Θ -Goniometer mit einem Radius von 240 mm und einer minimalen Schrittweite von $0,001^\circ$ integriert. Am Θ -Arm des Goniometers sind das Röhrenschutzgehäuse und die Haltevorrichtung für die Primärstrahloptiken befestigt. Der Θ -Arm ist für zwei Detektionswege mit Halterungen für Empfangsoptiken und Detektoren bestückt. Beide Pfade sind zueinander um $16,319^\circ$ versetzt[59]. In der Θ - Θ -Konfiguration werden die Probenstationen am Goniometer ortsfest montiert und können nicht um die Goniometerachse rotiert werden. Dadurch bleibt die Ausrichtung der Probenoberfläche horizontal und die Streuebene ist folglich vertikal. Das System ist modular aufgebaut, so dass eine Vielzahl von Anwendungen durch den Austausch weniger Komponenten abgedeckt werden kann. Nahezu alle Röntgenoptiken, Probenstationen, Detektoren sowie weiteres Zubehör werden mittels des **PreFIX**-Konzepts (**P**re-aligned **F**ast **I**nterchangeable **X**-Ray modules) in das System integriert. Der Vorteil dieses Systems liegt in der Austauschbarkeit der Module, ohne dass eine aufwendige Neujustierung der Komponenten notwendig sein soll [59]. Im Unterbau des Diffraktometers befinden sich der Hochspannungsgenerator, die zentrale Steuerelektronik und weitere Kontroll- und Regelgeräte für Hoch- und Tieftemperatur-Probenstationen. Das System ist über einen PC weitgehend automatisiert steuerbar. Als Steuerungs- und Auslesesoftware steht der XPert Data Collector Version 2.2 zur Verfügung.

Θ -2 Θ -Scan

Beim Θ -2 Θ -Scan ist die Bewegung des Detektorkreises, also der Winkel Θ , mit der Drehung der Probe um ω gekoppelt, wobei zunächst der reziproke Gittervektor mittels des Kreises in die Diffraktionsebene gedreht wird. Dann erfolgt eine Drehung der Probe um die Achse, während gleichzeitig der Detektor im selben Drehsinn mit doppelter Winkelgeschwindigkeit verfahren wird. Dies entspricht, wie in Abbildung 3.9 skizziert ist, einer Bewegung entlang der Ursprungsgeraden durch den Gitterpunkt im reziproken Raum. Netzebenenscharen, deren Oberflächennormale parallel zur Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl liegen, führen entsprechend der Bragg'schen Beugungsbedingung zu Röntgenreflexen. Aus dem Wert des Intensitätsmaximums der Reflexe kann mittels Gleichung 3.13 der zugehörige Netzebenenabstand berechnet werden. Die Winkelachse eines Scans wird mit beschriftet, obwohl die Winkelpositionen des Kreises aufgetragen werden¹.

¹Auf diese Weise wird die Mehrdeutigkeit durch die unterschiedlichen Winkelbezeichnungen vermieden.

Sowohl eine Variation der Netzebenenabstände als auch eine endliche Kristallitgröße führen im reziproken Raum zu einer Verbreiterung der Gitterpunkte und damit zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite der im Θ - 2Θ -Spektrum beobachteten Reflexe. Zudem verursacht auch der experimentelle Aufbau eine Verbreiterung der Reflexe.

Bei nicht perfekten Einkristallen oder einer Ansammlung von Kristalliten, deren Ausrichtung bezüglich der Oberflächennormalen gegeneinander verkippt ist (siehe Abbildung 3.10), kann die Verteilung der einzelnen Kristallite mit Hilfe eines sogenannten ω -Scans, auch Rockingkurve genannt, analysiert werden.

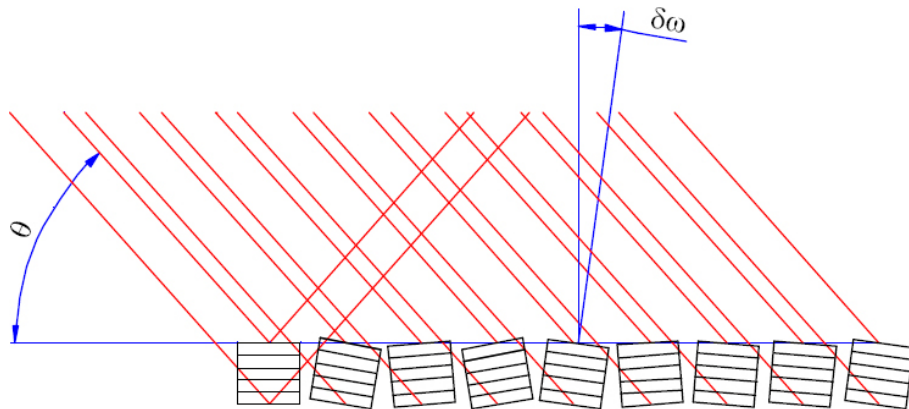


Abb. 3.10: Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie bei ω -Scan zur out-of-plane-Texturuntersuchung²

Bei diesen Scans stellt man die Apparatur auf einen Winkel Θ ein, der zum Bragg-Peak niedrigster Ordnung der vorherrschenden Kristallitorientierung gehört. Der Kippwinkel ω der Probe senkrecht zur Strahleinfallebene wird dann während einer Messung variiert. Dadurch werden die einzelnen Kristallite nach und nach in die richtige Streugeometrie gekippt. Anhand der Intensitäts-Winkel-Korrelation kann dann auf die Verteilung der Kristallite geschlossen werden. Als Maß für die Texturschärfe wählt man die Halbwertsbreite der Rockingkurve (dies entspricht der vollen Breite bei der Hälfte des maximalen Intensitätswerts(FWHM³)). Da bei dieser Untersuchung nur Verkippungen bezüglich der Oberflächennormalen durch die Verkippung der Probe während der Messung ausgeglichen werden, ist diese Messmethode für die out-of-plane-Orientierung der Kristallite sensitiv.

³FWHM = full width half maximum

Messung der in-plane Orientierung ϕ -Scan

Sind die Kristallite bei parallelen Oberflächennormalen gegeneinander verdreht, kann diese in-plane-Fehlorientierung durch sogenannte ϕ -Scan analysiert werden (siehe Abbildung 3.11). Hierfür wird die Röntgenapparatur im Allgemeinen fest auf einen Winkel Θ eingestellt, der zum Peak einer Diagonalebene der Kristallite gehört⁴ und dann die Probe um die Oberflächennormale um den Winkel 360° gedreht.

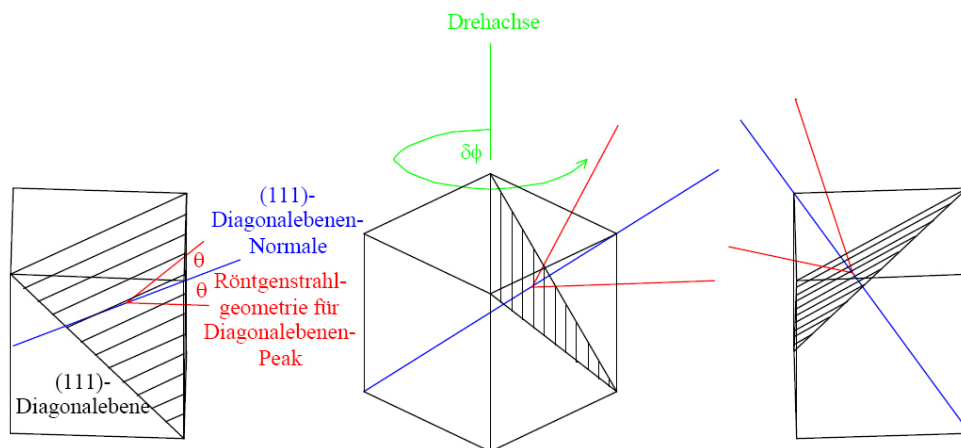


Abb. 3.11: Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie bei ϕ -Scans zur in-plane-Texturuntersuchung an kubischen Gittern

Wird nun die Intensität als Funktion des Drehwinkels ϕ gemessen, so erhält man bei vierzähliger Kristallitsymmetrie vier Peaks, deren Halbwertsbreite ein Maß für die in-plane-Orientierung des Kristallitgefüges ist. Da diese in-plane-Orientierung an einer Ebene gemessen wurde, die nicht parallel zur Oberfläche der Probe liegt, muss das ermittelte Ergebnis im Allgemeinen noch korrigiert werden [95]. Diese Korrektur liegt bei Verwendung des (111)-Peaks und gemessenen in-plane-Texturschärfen von 5° FWHM⁵ bei $0,5^\circ$, sodass der reale Wert der in-plane Texturschärfe bei $5,5^\circ$ liegt.

Polfiguren

Die vollständige Texturinformation einer Probe kann in Form von Polfiguren visualisiert werden. Zur Aufnahme von Polfiguren wird an einer Röntgenapparatur die Θ - 2Θ Geometrie eines beliebigen Peaks zum Erreichen hoher Intensitäten wählt man zumeist Peaks niedriger Ordnung wie (111) oder (200) eingestellt; danach variiert man den Verkippungswinkel ω zwischen 0° und 90° und den Rotationswinkel ϕ zwischen 0° und 360° und trägt die gemessene Intensität in ein Polardiagramm ein

⁴Bei kubischen Gittern findet zumeist der (111)-Peak Anwendung.

⁵Dies entspricht typischen FWHM-Werten für die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Leitertechnologien.

(siehe Abbildung 3.12). Hierbei wird ω in radialer und ϕ in azimuthaler Richtung abgetragen.

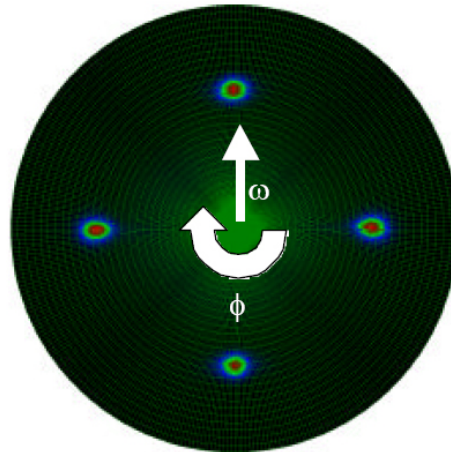


Abb. 3.12: Röntgenografisch gemessene Polfigur eines (200)-Reflexes von (100)-texturiertem NiW-Band.

Die out-of-plane Texturschärfe lässt sich in den Polfiguren daher aus der radialen, die inplane Texturschärfe aus der azimuthalen Breite der Peaks ablesen.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Technik der Fluoreszenzspektroskopie auf Röntgenstrahlung angewendet. Die Materialprobe wird dabei entweder durch polychromatische Röntgenstrahlung, Gamma- oder Ionenstrahlung angeregt (Anregung mit Elektronenstrahl \rightarrow EDX). Dabei werden kernnahe Elektronen von inneren Schalen des Atoms auf weiter außen gelegene gehoben. Dadurch können Elektronen aus höheren Energieniveaus zurückfallen. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von elementspezifischer Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Diese Fluoreszenzstrahlung kann von einem Strahlungsdetektor ausgewertet werden. Als Einsatzmöglichkeit von Röntgenfluoreszenzuntersuchungen ergibt sich bei den hier vorgestellten Schichtsystemen die Qualitätskontrolle von Schichtdicke und -zusammensetzung.

3.4.2.2 Electron Backscattering Diffraction (EBSD)

Bei vielen modernen werkstoffwissenschaftlichen Anwendungen werden komplexe Gefüge eingestellt, um den gewünschten Eigenschaften gerecht zu werden. Dabei spielt das Verständnis des Einflusses des Gefüges auf die jeweiligen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Deshalb ist zum Beispiel nicht nur eine Beschreibung der Korngröße wesentlich, sondern auch die Angabe der Kornorientierungen und die dazuge-

hörige Phasenidentifizierung. Um diesen Anspruch gerecht zu werden, braucht man die Methoden, die nicht nur die morphologischen Aspekte des Gefüges abbilden, sondern gleichzeitig mit Hilfe von Einzelorientierungsmessungen auch eine Abbildung der lokalen Textur ermöglichen (Tabelle 3.1)

Grundsätzlich beruht das Prinzip aller Einzelorientierungsmessungen darauf, dass einzelne Beugungsbilder von bekannten Probenstellen aufgezeichnet und ausgewertet werden. Die meisten Verfahren der Einzelorientierungsmessungen bedienen sich der Elektronenbeugung. Die konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeichnet sich bei der Orientierungsbestimmung durch eine sehr hohe laterale Auflösung (≤ 10 nm) aus. Mit Hilfe der konvergenten Beugung ist eine Winkelauflösung besser als $0,1^\circ$ erreichbar. Da bei konventioneller TEM nur kleine Bereiche des untersuchten Werkstoffs erfasst werden und die Anzahl der gemessenen Orientierungen begrenzt ist, bleibt die Beschreibung der Textur unvollständig. Für die Bestimmung der Orientierungsbeziehung zwischen Grenzflächen der Körner zum Beispiel ist das TEM gut geeignet.

Zur Bestimmung der Kristallorientierung gibt es unterschiedliche Verfahren. Sie unterscheiden sich vor allem in der Anzahl der simultan erfassten Körner, der Anzahl der in einem Untersuchungsschritt erfassbaren Körner sowie der lateralen Auflösung. zeigt einen Überblick über die wichtigsten Verfahren.

Methode	Bestrahlte Körner	Erfassbare Körner	Laterale Auflösung
Neutronenstreuung	10^9	–	5 – 10 mm
Röntgenstreuung	10^6	–	30 – 50 μ m
Ätzgrübchen	–	3000	einige μ m
Flächenätzung	–	$10 - 10^3$	einige μ m
REM-ECP	1	10^3	10 μ m
REM-EBSD	1	10^3	200 nm
TEM	1	10	einige nm

Tabelle 3.1: Vergleich verschiedener Methoden zur Orientierungsanalyse [45]

Bei der Neutronen- sowie Röntgenstreuung wird über ein großes Probenvolumen gemittelt. Alle anderen Verfahren dagegen bieten die Möglichkeit, die Orientierung einzelner Körner bzw. Kornbereiche zu bestimmen. Die Ätzmethoden bieten nur eine eingeschränkte laterale Auflösung. Um lokale Orientierungen und Orientierungsunterschiede zu messen, musste man auf sehr aufwendige Beugungsverfahren im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) zurückgreifen. Da bei konventioneller TEM nur kleine Bereiche des untersuchten Werkstoffs erfasst werden und die Anzahl der gemessenen Orientierungen begrenzt ist, bleibt die Beschreibung der Textur

unvollständig. Für die Bestimmung der Orientierungsbeziehung zwischen Grenzflächen der Körner zum Beispiel ist das TEM gut geeignet. Mithilfe der Electron-Backscattering-Diffraction-Technik (EBSD) kann das TEM umgangen werden und es steht eine leistungsfähige Methode zur Verfügung, die bis in den Submikrometerbereich verwendet werden kann. Die Vorteile gegenüber anderen Verfahren sind:

- keine aufwändige Probenpräparation im Vergleich zu TEM-Untersuchungen;
- hohe laterale Auflösung von ca. 20 nm;
- große Orientierungsgenauigkeit von ca. 0,5–2°; Messungen sowohl im Subkornbereich als auch über mehrere tausend Körner.

Diese Vorteile und die einfache Verfügbarkeit führten in den letzten Jahren zu einer steigenden Zahl von Anwendungsgebieten, wie z.B. Orientierungsbestimmung bei Rekristallisation und Verformung, Phasenidentifikation, Bruchflächencharakterisierung etc. Die Rückstreuelektronenbeugung ist Hauptbestandteil in dieser Arbeit und wird ausführlich im folgenden Abschnitt beschrieben. Mithilfe einer automatischen Auswertung der Beugungsbilder ist es möglich, sehr große Datenmengen an diskreten Orientierungen aus dem Subkornbereich aufzunehmen mit ausreichend hoher örtlicher Auflösung, wobei die Orientierungsgenauigkeit bei etwa 1° liegt. Das in dieser Arbeit verwendete Programm HKL 5TM stammt aus einem Produkt der Firma HKL, Finnland und wird an einem leistungsfähigen REM vom Schottky-Type, LEO 1530 angewendet.

Entstehung der Beugungsbilder beim EBSD

Der auf die Probenoberfläche auftreffende Primärelektronenstrahl tritt in verschiedener Weise in Wechselwirkung mit den Probenatomen, genauer mit deren Hüllenelektronen. Zu diesen Wechselwirkungen zählt die diffuse Streuung und die damit verbundene Ausbildung der charakteristischen Streubirne siehe Abbildung 3.7.

Mit zunehmender Austrittstiefe der rückgestreuten Elektronen nimmt der Anteil der inelastischen Streuprozesse und damit die Energieabnahme zu. Jener Teil der Rückstreuelektronen, welche aus einer oberflächennahen Schicht kommen, besitzt aber annähernd die Energie der Primärelektronen.

Erfüllen diese die Bragg-Beziehung:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.6)$$

so werden sie unter dem Winkel Θ von den Netzebenen (h k l) gebeugt und bilden Interferenzen. Da beide Seiten der Netzebenen zur Beugung beitragen, entsteht ein

Doppelkegel. Dieser weist aufgrund der geringen Wellenlänge der Elektronen und des sich daraus ergebenden Winkels Θ von nur etwa $0,01... 0,02^\circ$ einen sehr großen Öffnungswinkel auf, wie in Abbildung 3.13 dargestellt ist.

Die Rückstreuelektronen bilden beim Auftreffen auf den Phosphorschirm einen Ke-

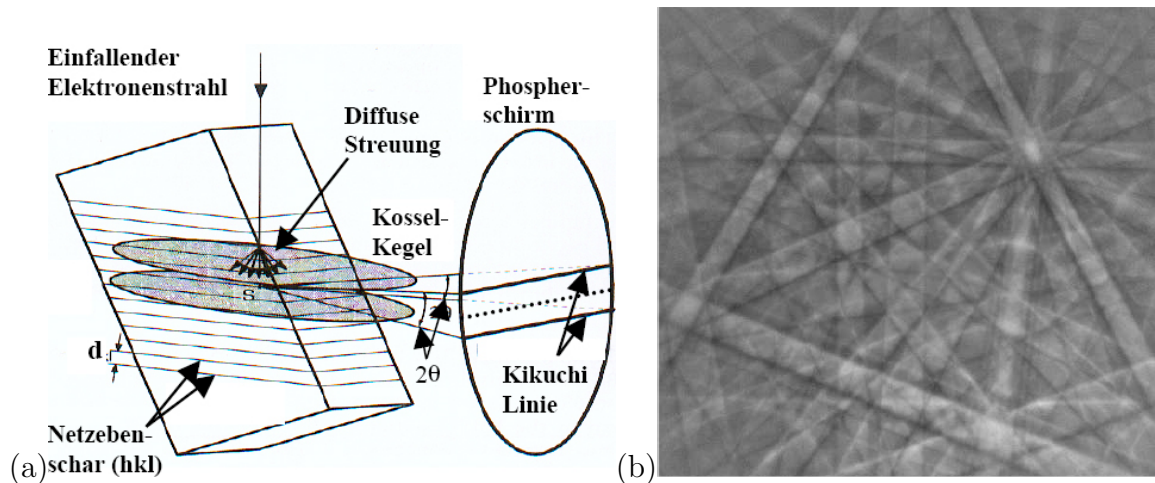


Abb. 3.13: Schematische Darstellung zur Entstehung von Kikuchi-Linien (a) und Kikuchi-Pattern des Si-Einkristalls (b).

gelschnitt. Dieser erscheint aber durch den großen Abstand zwischen Probe und Detektor sowie den großen Öffnungswinkel des Kegels als Gerade. Durch die nicht völlig scharfe Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen erhält man statt zweier scharfer Linien ein helles Beugungsband, das so genannte Kikuchiband.

Auswertung der Beugungsbilder

Die auf diese Weise erhaltenen Beugungsbilder werden mittels einer sehr lichtempfindlichen Kamera aufgenommen. Nach Mittelung über mehrere Bilder und Abzug des Untergrundes werden die Daten mittels Framegrabber-Karte in einen PC übertragen, um die eigentliche Orientierungsbestimmung durchzuführen.

Dazu wird eine Hough-Transformation des EBSD-Bildes durchgeführt.

$$\rho = x_k \cdot \cos \theta_i + y_k \cdot \sin \theta_i \quad (3.7)$$

Zweck dieser Transformation ist es, alle auf einer Geraden liegenden Punkte in einen Punkt überzuführen. Durch Transformation sämtlicher Punkte des Kamerabildes und Aufsummieren der Helligkeiten können von der Software die ursprünglichen Bänder in Form der hellsten Punkte im Hough-Raum gefunden werden. Durch die Intensität und Lage der Punkte im Hough-Raum kann auf die Kristallorientierung geschlossen werden. Die Rücktransformation liefert jetzt die Kikuchilinen. Diese

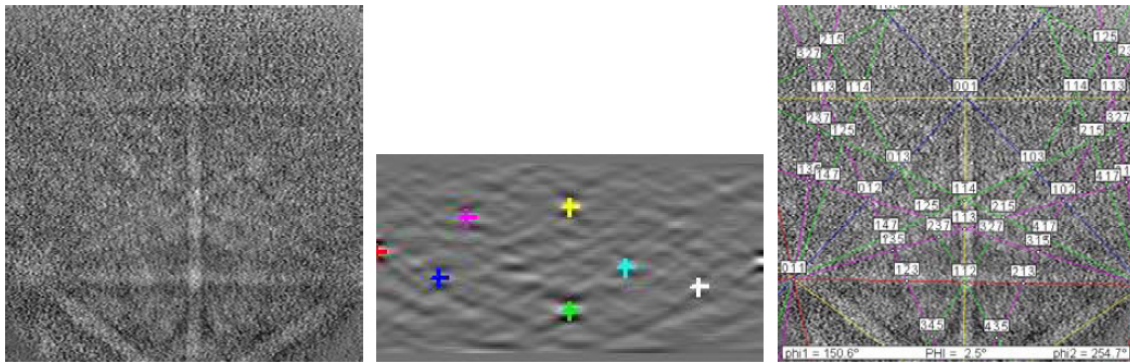


Abb. 3.14: EBSD-Beugungsbild zugehörige Hough-Transformation und rücktransformierte Indizes eines Siliziumeinkristalles (von links nach rechts)

schneiden sich in Polen, welche die Zonenachsen der zugehörigen Netzebenen darstellen. Aus den Winkeln zwischen den Polen können diese identifiziert werden. Die Kristallorientierungen werden in Form der drei Eulerwinkel dem jeweiligen Probenpunkt zugewiesen und abgespeichert. Bezüglich der detaillierten Einstellungsmöglichkeiten bei der Datenaufnahme und Auswertung sei auf [80] verwiesen.

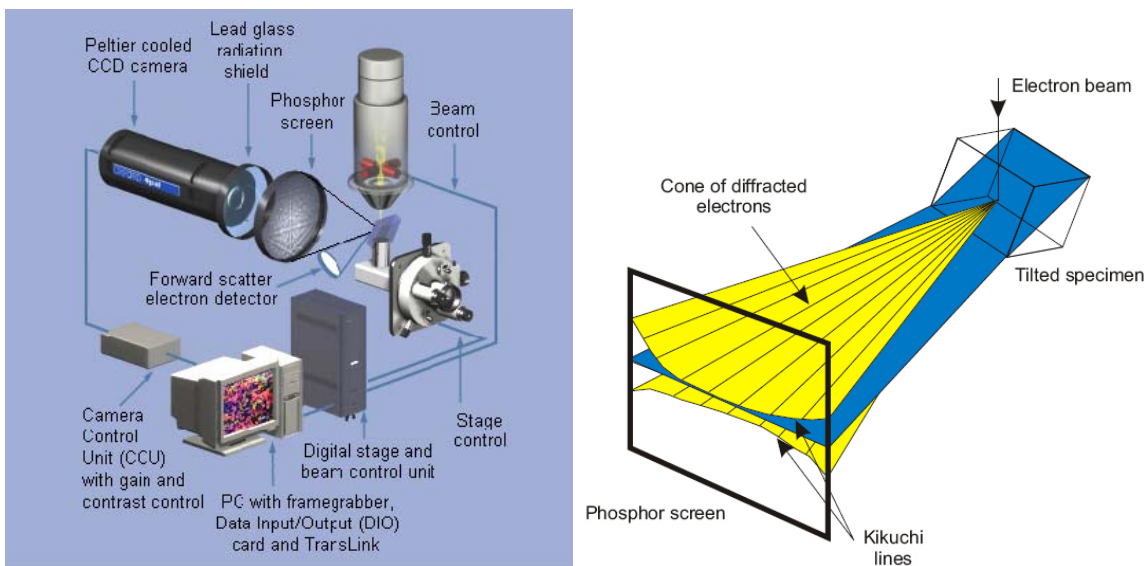


Abb. 3.15: Schematische Darstellung der Komponenten eines EBSD-Systems

Darstellung der Einzelorientierungsmessung

Generell können die Messdaten (oder Einzelorientierungen) als rekonstruierte Gefügebilder, Polfiguren und ODF⁶ dargestellt werden. Zwischen den Darstellungsmöglichkeiten besteht eine Verknüpfung. Es können beispielsweise die Kristallrichtung in

⁶Orientation-Distribution-Function

Polfiguren oder die Klassen in OM⁷ farblich so koordiniert werden, dass die zugehörigen Körner im Gefügebild in den gleichen Farben erscheinen. In den Histogrammen können die morphologischen und orientierungsbeschreibenden Aspekte des Gefüges dargestellt werden. Im folgendem Abschnitt wird das Prinzip der Darstellungsmöglichkeit näher erläutert.

Orientierungskartographie (Orientation Mapping)

Wenn man nun an der räumlichen Anordnung der Orientierungen im Gefüge, also an der Orientierungstopographie interessiert ist, ist es hilfreich, die Orientierungen in der Mikrostruktur entsprechend zu kennzeichnen. Dafür wird ein Datensatz von Einzelorientierungen benötigt, welcher mit der vollautomatischen EBSD Messtechnik aufgenommen wird. Die Bilder der Mikrotextrur werden auf folgende Weise konstruiert. Jeder Messpunkt des Messfelds, das von regelmäßigen Vierecken aufgespannt wird, enthält den Messort, die Orientierung, Patternqualität (oder Image Quality (IQ)), die Phaseninformation und noch sonstige Informationen. Je nach dem Anwendungsfall können die Orientierungen in Orientierungsklassen geteilt und auf der Orientierungslandkarte in verschiedenen Farben dargestellt werden. Durch einen Vergleich benachbarter Messpunkte kann der Unterschied der Kristallorientierung bestimmt werden. Wenn der Orientierungsunterschied definierte Werte überschreitet, z. B. 15° bei Großwinkelkorngrenzen, wird eine Grenze zwischen den benachbarten Punkten eingezeichnet. So werden schrittweise die Korngrenzlinien des Gefüges rekonstruiert. Neben dem Korngrenzenskelett können weitere Gefügemerkmale durch die aufgenommenen Informationen dargestellt werden. Im Gefügebild können beispielsweise spezielle Korngrenzen, gleiche Orientierungen, Phasen, Rekristallisationsanteil und Spannungsverteilung farblich hervorgehoben werden. Damit entstehen Gefügebilder, die neben der Morphologie auch die Verteilung der Orientierung visualisieren.

Zur Darstellung der während eines OIM-Scans gewonnenen Daten (je nach Auflösung und abzurasterndem Bereich waren dies bei den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit ca. 6 000 ... 10 000 Messpunkte) wurde die Software Orientation Image Microscopy (OIMTM) verwendet.

Es wird im Folgenden nur kurz auf die beiden in dieser Arbeit verwendeten Darstellungsmöglichkeiten eingegangen, bezüglich weiterer Details sei auf [80] verwiesen.

⁷Orientation Mapping

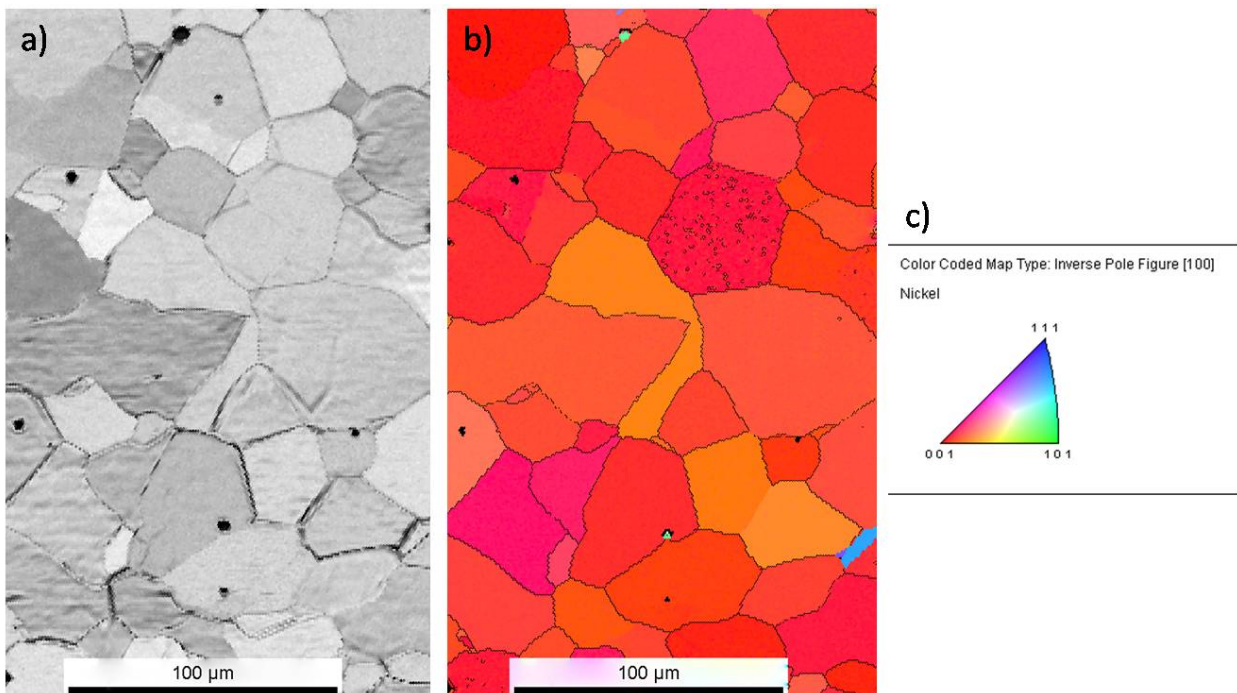


Abb. 3.16: a) *Patternqualität aus EBSD-Untersuchung an einem RABiTS-Band: Helle Bereiche in einer solchen Darstellung bedeuten eine bessere Patternqualität, dunklere Bereiche ein Absinken des Pattern-Qualitäts-Index (oft auch als IQ = Image Quality bezeichnet).* b) *Orientierungskarte(oder EBSD-Mapping) aus EBSD-Messungen an der selben Stelle der Probe zur Ermittlung von lokalen Orientierungsinformationen* c) *Legende der Orientierungsverteilung*

Image Quality (IQ) Map

Jedem Messpunkt wird ausgehend von der Peakhöhe der Kikuchibänder im Hough-Raum eine Beugungsbildqualität in Form eines Grauwertes zugeordnet, welcher im Datenfile abgespeichert wird und als Graustufenbild dargestellt werden kann. Das erlaubt eine einfache Aussage über die Qualität des Scans. Je heller ein Bildpunkt ist, desto besser passen das aufgenommene Kikuchi-Pattern des Messpunktes und die aus den Materialdaten berechnete Lösung zusammen. Oberflächenrauheit, Korngrenzen, zunehmende Versetzungsdichte unter dem Indent oder Kontamination wirken sich negativ auf die Patternqualität aus, was in Abbildung 3.16 links unten ersichtlich ist.

Polfiguren und inverse Polfiguren

Für jeden Messpunkt wird die kristallographische Orientierung bezogen auf eine frei wählbare Richtung berechnet und entsprechend der Verteilung der Farben im Einheitsdreieck farbcodiert. Um die Orientierung eines Kristalls eindeutig bestimmen zu können sind mindestens zwei IPF-Maps in Bezug auf zwei unterschiedliche Ebe-

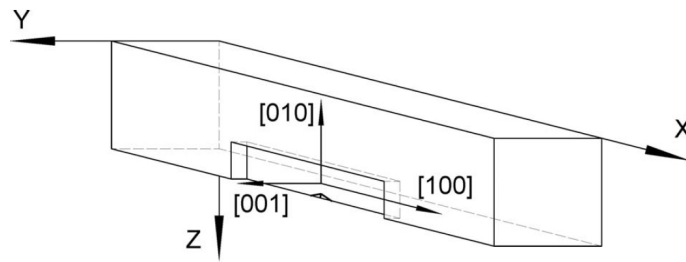


Abb. 3.17: Zusammenhang zwischen Probenkoordinaten und OIM-System

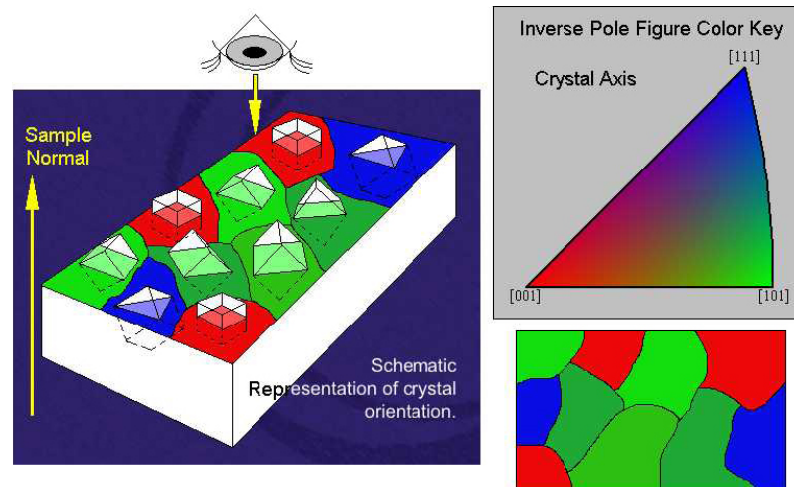


Abb. 3.18: Einregelung der Kristallite, inverse Polfigur

nen notwendig. Wie an Abbildung 3.16 und 3.18 zu erkennen ist, eignet sich diese Darstellung sehr gut zum Aufzeigen von Orientierungsänderungen.

3.4.3 Supraleitende Eigenschaften

3.4.3.1 Induktive J_c - und T_c -Messung

Zur Charakterisierung von HTSL-Schichten auf Metallbändern wurde ein J_c - T_c -Messsystem [76] der Cryoelectra GmbH verwendet, das zur Bestimmung der supraleitenden Parameter durch induktive Messverfahren dient. Die vollständige Messapparatur ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

Der Messkopf der ursprünglich zur Charakterisierung von HTSL-Schichten auf keramischen Substraten entwickelten Apparatur wurde zur Aufnahme von bis zu 90 mm langen Bandstücken modifiziert. In einem Abstand von jeweils 20 mm sind beim neu-entwickelten Messkopf insgesamt fünf Spulen zur Charakterisierung langgestreckter Substrate angeordnet (vgl. 3.20).

Die zu messenden Substrate werden in den Messkopf eingebaut und dieser in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff auf 77,4 K (bei Normaldruck $p_0 = 1013$ hPa) abge-



Abb. 3.19: Fotografie des J_c - T_c -Messkopfs (links) und der vollständigen J_c - T_c -Messapparatur (rechts)

kühlt. Durch Abpumpen des Stickstoffdampfs können Temperaturen bis hinab zum Tripelpunkt des Stickstoffs bei etwa 63,15 K erreicht werden. Durch Herausnehmen des Messkopfs aus dem Dewar und langsames Aufwärmen stehen auch Messtemperaturen oberhalb des Siedepunkts des flüssigen Stickstoffs zur Verfügung. Damit kann die Übergangstemperatur T_C und die Übergangsbreite dT_C sowie die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte J_C bei Temperaturen zwischen 63 K und T_C gemessen werden.

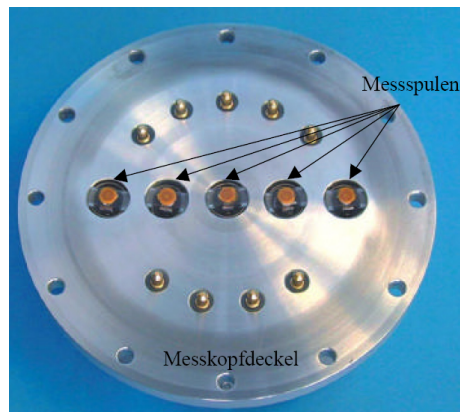


Abb. 3.20: Fotografie des J_C - T_C -Messkopfdeckels mit den Messspulen

Das Messprinzip wird im Folgenden kurz skizziert. Eine genauere Beschreibung findet sich in [25, 75].

Zur J_c -Messung der HTSL-Schichten wird über einen Verstärker eine Wechselspannung mit $f = 1$ kHz auf die Spulen gegeben. Die in den Spulen induzierte Spannung wird über einen empfindlichen Lock-in Verstärker gemessen. Das Magnetfeld der Spulen erregt in den HTSL-Schichten Abschirmströme. Erhöht man kontinuierlich die Amplitude des Erregersignals, steigt auch das Magnetfeld an der Oberfläche des Supraleiters, ebenso die zur Abschirmung notwendigen Spulenströme. Sobald die

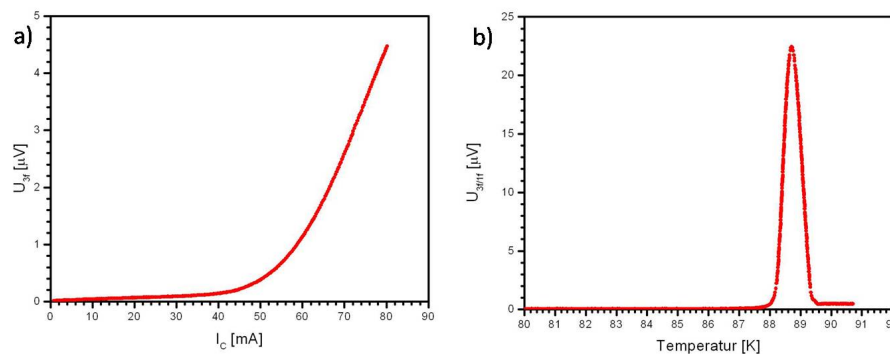


Abb. 3.21: a) typischer J_c -Kurvenverlauf bei einem YBCO-Bandleiter. b) typischer T_c -Kurvenverlauf bei einem YBCO-Bandleiter

kritische Stromdichte J_c im Supraleiter überschritten wird, dringt das Magnetfeld in den Supraleiter ein und das induzierte Signal in den Messspulen folgt dem Erregersignal nicht mehr linear. Über den Lock-in-Verstärker wird der Anstieg der nichtlinearen Anteile bei $3 f_0$ (dreifacher Erregerfrequenz = 3 kHz) in Form einer Wechsellspannungsamplitude U_{3f} gemessen und gegen den Erregerstrom der Spule (I_{Spule}) aufgetragen. Durch eine Regression durch den linearen Bereich der gemessenen Kurve wird ein kritischer Erregerstrom der Spule bestimmt. Sind Schichtdicke d des Films und ein Geometriefaktor F_{geo} bekannt, lässt sich die kritische Stromdichte J_c sofort berechnen.

Nickelbänder sind ferromagnetisch, diese Tatsache stellt aber bei dem oben beschriebenen Messprinzip kein Problem dar, solange die kritische Stromdichte der Proben oberhalb von $0,2 \text{ MA/cm}^2$ liegt. Andernfalls ist der nichtlineare Signalanteil aus den Hystereseverlusten durch Ummagnetisierung des Nickels nur schwer von den Signalanteilen der supraleitenden Schichten zu trennen.

Zur T_c -Messung führt man die Messung wie oben beschrieben, jedoch mit einem kleinen, konstanten Erregerstrom durch. Die Temperatur wird durch das Herausnehmen des Messkopfes aus dem Dewar-Gefäß variiert. Der nichtlineare Anteil des induzierten Spannungssignals steigt im Bereich des Übergangs in den normalleitenden Zustand wiederum stark an, oberhalb von T_c fällt er wieder auf Null ab. Die gemessene Induktionsspannung wird gegen die Temperatur aufgetragen und hieraus die Übergangstemperatur T_c und die Übergangsbreite ΔT_c graphisch bestimmt. Als Übergangstemperatur legt man den Wert fest, bei dem das gemessene Signal wieder auf Null abgefallen ist. Als Übergangsbreite legt man den Differenzwert zwischen T_c und dem Temperaturwert unterhalb von T_c fest, bei dem die Probe vollständig abgeschirmt und keine nichtlinearen Signalanteile mehr gemessen werden können. Typische sich ergebende Kurvenverläufe zeigen Abbildungen 3.21 a) und b). Anhand der Kurvenform (Breite, Amplitude, Form) können empirisch Rückschlüsse

auf die Qualität der Probe geschlossen werden. Der verfahrensbedingte Messfehler liegt für T_c bei etwa 0,2 K, der Messfehler von ΔT_c ist stark vom Kurvenverlauf abhängig und liegt zwischen 0,2 K und 1 K.

3.4.3.2 Magnetooptik

Die magnetooptische (MO) Abbildung von Flußdichteverteilungen beruht auf dem magnetooptischen Faradayeffekt: die Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht wird beim Durchgang durch eine magnetooptische Schicht gedreht, wenn diese von einem Magnetfeld parallel zur Ausbreitung des Lichtes durchsetzt wird. Liegt an einer Stelle der Probe eine Magnetfeldkomponente parallel zur Schichtnormalen vor, so wird die Polarisationssebene des linear polarisierten Lichtes gedreht, was zu einer orts aufgelösten, in Graustufen codierten Information über die Magnetfeldverteilung über der Probe führt. Für die Messung wird eine magnetooptische Schicht auf den Supraleiter aufgelegt, die an der Unterseite eine reflektierende Al-Schicht aufweist.

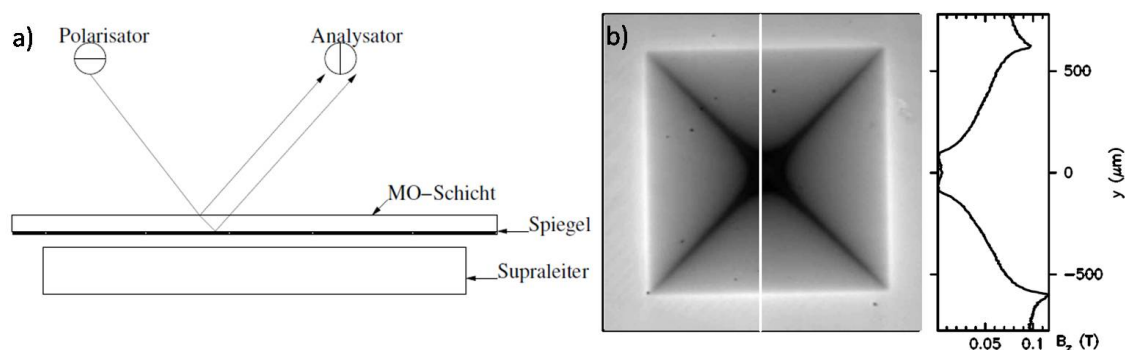


Abb. 3.22: a) Darstellung des Meßprinzips zum magnetooptischen Faradayeffekt. Die Polarisationssebene des einfallenden polarisierten Lichtes wird abhängig von der lokalen magnetischen Flußdichte gedreht. Bei Beobachtung durch einen Analysator ergibt sich so ein orts aufgelöstes Bild der Flußdichteverteilung über der Probe. b) Magnetooptische Messung an einem 500 nm dicken PLD-YBCO-Film [117]. Die magnetische Flußdichte ist als Graustufenbild zu erkennen. Das Flußdichteprofil ist entlang der weißen Linie entnommen.

Die gemessene Graustufenverteilung läßt sich in eine Flußdichteverteilung umrechnen. Die erreichbare Ortsauflösung beträgt je nach Meßparametern 1-5 µm, die abbildbaren Flußdichten erreichen einige wenige 100 mT. Ein Beispiel zeigt Abb.3.22: das magnetische Feld ist in weite Bereiche des Supraleiters eingedrungen, wie an dem Graustufengradienten und dem zugehörigen Flußdichteprofil erkennbar wird. In der Mitte verbleibt ein schwarzer Bereich ohne eingedrungenen magnetischen Fluß. Aus den Flußdichteverteilungen lassen sich mit einer Inversion des Gesetzes von *Biot und Savart* die Stromdichteverteilungen bestimmen [118].

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Verwendete Substrate

In dieser Arbeit wurden für die Beschichtungsexperimente ausschließlich Substratbänder unserer Verbundpartner IWF Dresden verwendet. Auf die kommerziell erhältlichen Nickelbänder der Firma Plansee GmbH, die in früheren Arbeiten auf Grund ihrer generelleren Verfügbarkeit als Substrate dienten, wurde wegen der relativ großen Rauheit der Oberfläche verzichtet.

Vom IFW Dresden wurden die mikrolegierten Ni-Bänder (Ni-5at%W-RABiTS) verwendet.

4.1.1 Oxidationsempfindlichkeit

Bei den Pufferschichten wie auch bei der Supraleiterschicht handelt es sich um oxidische Materialien und beide Beschichtungsprozesse sind reaktive Beschichtungen (es werden Metalle verdampft und mit Sauerstoff oxidiert). Daher ist es nötig, dass die Substrate eine gewisse Resistenz gegenüber Sauerstoff besitzen, denn NiO hat im Normalfall nicht die richtige (001)-Orientierung (sondern ist polykristallin), und daher wäre eine epitaktisches Wachstum der gewünschten Textur auf der NiO-Schicht nicht mehr möglich. Zwar kann man unter bestimmten Bedingungen ¹ die NiO-Schicht in der richtigen Würfeltextur entstehen lassen, jedoch sind diese Schichten sehr rau, undicht und von starken Korngrenzen durchgezogen. Daher eignet sich dieses Verfahren - **Surface Oxidation Epitaxy (SOE)**- bislang nicht für die RABiTS-Beschichtung. Weitere Informationen zum SOE-Verfahren sind in verschiedenen Literaturen zu finden.

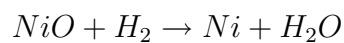
¹Das RABiTS-Substrat wird ungefähr zwei Stunden bei ca. 1 mbar Sauerstoff und 1200 °C oxidiert

Mit Ausnahme von Ni13%Cr sind die Nickel-Legierungen (abhängig von der Konzentration des Fremdmetalls) oxidationsbeständiger als reines Nickel. Bei Ni13%Cr wird nicht das Nickel sondern das Chrom oxidiert. Besonders oxidationsbeständig ist Ni%W, das selbst nach dem kompletten Beschichtungsprozess kaum Verfärbung zeigt. Diese Oxidationsbeständigkeit des Ni%W ist wahrscheinlich der hauptsächliche Grund dafür, dass Ni%W die besten kritischen Stromdichten zeigt.

Bei der Oxidation der Substrate werden zuerst die Korngrenzen oxidiert. Dadurch werden sie an den Rändern höher, weil sich dort NiO ablagert.

4.1.2 Rekristalisation

Unter normaler Atmosphäre kommt es auf der Oberfläche texturierter Nickelbänder immer zur Bildung von polykristallinen oder (111)-orientierten Nickeloxidschichten [111], welche die Textur des unterliegenden Substrates überdecken. Ein heteroepitaktisches (100)-orientiertes Wachstum von Pufferschichten ist auf derart veränderten Oberflächen nicht möglich. Zur Reduktion der Nickeloxidschicht gemäß der Reaktion:



wird ein H_2 -Partialdruck von $4 \cdot 10^{-2}$ hPa in der Beschichtungskammer eingestellt. Die Substrattemperatur liegt für die reduzierende Vorbehandlung zwischen 600 und 800°C. Experimentell zeigte sich, dass während der reduzierenden Vorbehandlung H_2 -Partialdrücke oberhalb von 10^{-2} hPa erforderlich sind, um epitaktisches Pufferwachstum auf den Bandoberflächen erreichen zu können. Lag der H_2 -Partialdruck niedriger, konnten bei den anschließend deponierten Pufferschichten in Θ - 2Θ -Untersuchungen keinerlei Röntgenpeaks der Puffermaterialien nachgewiesen werden. Dies wurde als ein Hinweis auf nano- oder polykristallines Pufferwachstum gewertet, dessen Ursache in der nicht vollständigen Entfernung der NiO-Schichten auf dem Substratband vermutet wird. Liegt der H_2 -Partialdruck während der reduzierenden Vorbehandlung oberhalb von 10^{-2} hPa, so konnte immer texturiertes Wachstum der Puffermaterialien beobachtet werden. Bei diesen Bedingungen wurde immer texturiertes Wachstum der Puffermaterialien beobachtet. Der Depositionsprozess muss dabei nicht unmittelbar nach der Vorbehandlung gestartet werden, bei Aufbewahrung der reduzierten Bänder im Vakuum kann die Deposition auch erst nach einigen Stunden durchgeführt werden. Dies ist im Hinblick auf einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess wichtig, da Reduktion und Beschichtung der Bänder dann in zeitlich aufeinander folgenden Prozessen durchgeführt werden können.

4.1.3 Substrate vom IFW Dresden

Die in dieser Arbeit eingesetzten mikrolegierte Ni-Bänder (Ni-5at%W-RABiTS) werden nach dem bereits beschriebenen RABiTS-Prozess gefertigt. Eine Nickellegierung mit einem Legierungsgehalt von 5 Atom-%Wolfram wird von der Querschnittsabmessung (20×20) mm² auf die Dicke von 3 mm kaltgewalzt und bei 850 °C zur Einstellung eines feinkristallinen Gefüges rekristallisiert. Ab 3 mm Dicke wird auf 80 µm Dicke walzgezogen und bei 1000 °C zur Erzielung der hochgradigen Würfeltextur gegläht. Die RABiTS-Substrate werden meistens in Längen ab 1 m geliefert. Die Bänder müssen sehr schonend behandelt werden, um jegliches Verkratzen zu vermeiden. Sie werden auf die zur Beschichtung nötigen Längen von 1 cm bis 20 cm zurechtgeschnitten.

Die Bänder zeigen bei mikroskopischen Untersuchungen eine geringere Rauheit im -Bereich. Abbildung 4.1 zeigt eine optische Interferenzkontrastmikroskopie der Oberfläche eines Dresdner-Substrats bei 500-facher Vergrößerung. Die Substrate zeigen neben geringeren Rauheit jedoch Walzriefen. Im REM-Bild (Abb.4.1) sind neben den Körner und Korngrenzen auch Defekte wie Blasen und kleine Löcher in der Ni-Oberfläche erkennbar.

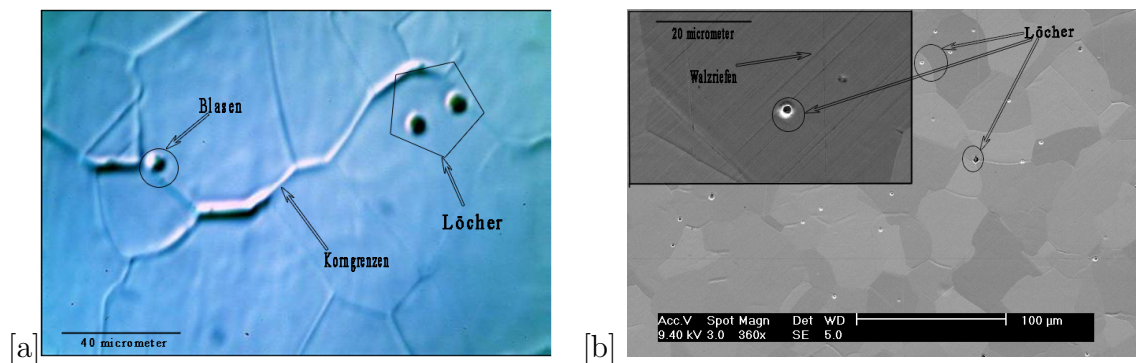


Abb. 4.1: Morphologische Eigenschaften der Oberfläche eines Ni5at%W Substrates mit erkennbaren Defekten (Löcher, Blasen und Korngrenzen): a) Optische Interferenzkontrastmikroskopie Aufnahme 500-facher Vergrößerung ($1 \text{ cm} \cong 20 \text{ } \mu\text{m}$), b) REM-Aufnahme.

Die Rauheit der Substrate und der oxidierten Schichten wurden mit einem Mikroabtastrsystem (Profilometer MicroProf Fa. Fries Research Technology GmbH (FRT)) bestimmt. Das Gerät misst verschiedene Rauheitswerte, von denen R_a und R_q am wichtigsten sind. Der Mittenrauwert R_a ist der arithmetische Mittelwert der Beiträge aller Profilwerte des Rauheitsprofils und der Mittenrauwert R_q (oder auch R_{MS} genannt) ist der quadratische Mittelwert aller Profilwerte des Rauheitsprofils.

Ein Beispiel solcher Rauheitsmessung ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Mit Hilfe von

Profilometer-Messungen wurden an 100 Korngrenzen deren Tiefe und (Breite der Korngrenzenöffnung) bestimmt (Abbildung 4.2(d)). Die Rauheit wurde innerhalb eines Ni-Korns für einen Bereich von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ gemessen (Abbildung 4.2(d)). Die wichtigsten Eigenschaften des eingesetzten Substratbandes sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Kornstruktur wird in der nachfolgenden Abbildung einer EBSD-Karte ersichtlich, die zur Texturanalyse des Bands angefertigt wurde (siehe Abbildung 4.3). Bei der EBSD Analyse werden die Beugungsmuster rückgestreuter Elektronen analysiert und aus diesen Daten die Orientierung des Materials rekonstruiert. Anhand der EBSD-Karte kann die Abweichung der einzelnen Nickelkörner von der Ideal-lage in Form eines Farbcodes abgelesen werden. Der gezeigte Ausschnitt hat eine Ausdehnung von etwa $1000\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m}$.

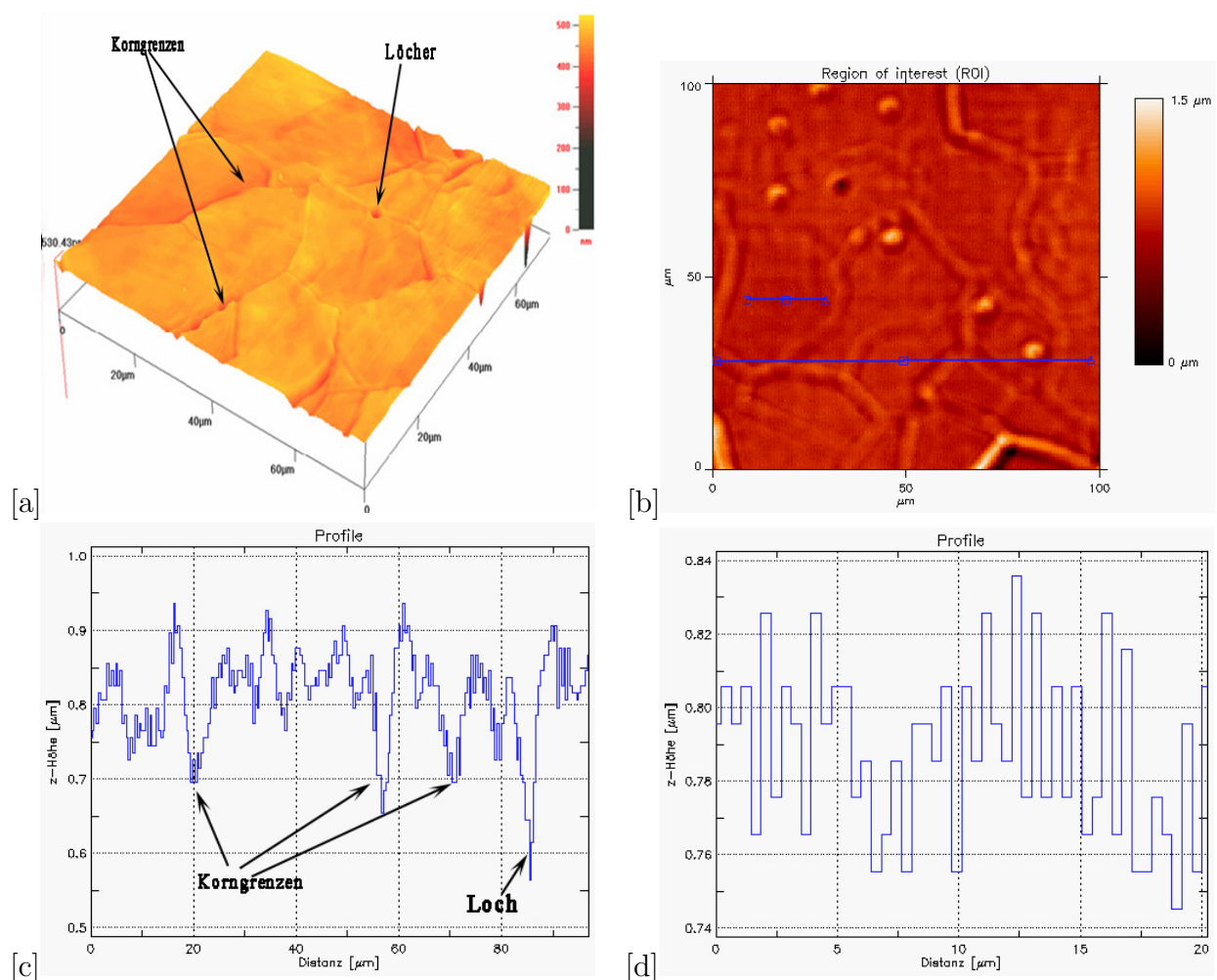


Abb. 4.2: Eigenschaften eines Ni-5%W-Substrates: *a)* AFM-Bild, *b)* Hochaufgelöste Topographiemessung mit Schnittlinie, *c)* Profil längs der grosseren blauen Schnittlinie in Bild (b) mit Vermessung der Korngrenzentiefe (Grooving), *d)* Profil der in Bild (b) eingezeichneten kleineren blauen Linie.

Substratband	Ni5at%W
Anteil der Würfelfaktur	98%
Anteil der Korngrenzen mit $\theta < 9,5^\circ$	89%
mittlere Korngröße (μm), $\pm 2\sigma$	$25,2 \pm 19,9$
mittlere Korngrenzentiefe (nm)	$27,3$ ($\sigma = 32,6$)
Minimal- und Maximalwert (nm)	6,5 und 84,3
mittlere Korngrenzenbreite (μm), $\pm 2\sigma$	$1,6 \pm 1,4$
Rauheit R_a (nm), Scanbereich: 20	17
Rauheit R_a (nm), Scanbereich: 100	30

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Substratmaterials

Bei dieser Karte ist der Farbverlauf von 0° bis 62° gespreizt. Unterschiedliche Farben repräsentieren unterschiedliche Abweichungen der Orientierung der Körner (Missorientierungswinkel) von der Würfellage. Die Korngrenzenwinkel benachbarter Körner sind ebenfalls kodiert dargestellt. Aus der folgenden 4.3(b) kann der jeweilige Bereich der Korngrenzenwinkel unterhalb der Abszisse als Grauwert abgelesen werden. Die quantitative Analyse der EBSD-Karten wird durch Histogramme der Korngrenzenwinkel erleichtert. Ein solches Histogramm ist in Abbildung 4.3(b) zu sehen.

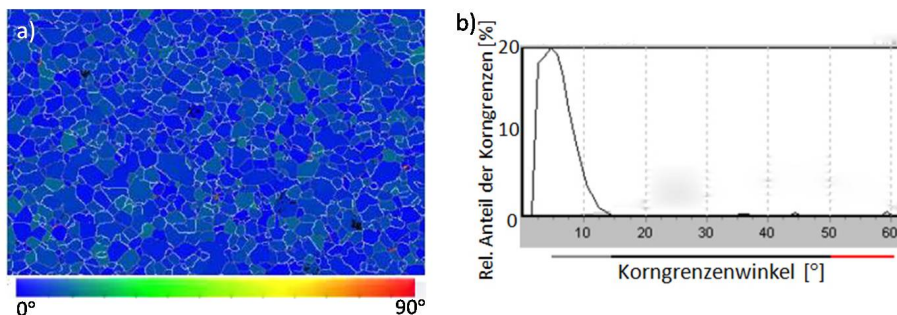


Abb. 4.3: a) Aus EBSD-Messungen berechnete Orientierungskarte eines NiW-Bandes der IFW Dresden. b) Häufigkeitsverteilung der Mißorientierung in einem NiW-Band, das Maxima liegt bei 5° .

Für Missorientierungswinkel kleiner als $9,5^\circ$ befinden sich 98% der Körner in Würfellage, und 89% aller Korngrenzen haben einem Korngrenzenwinkel von kleiner als $9,5^\circ$ (Maxima bei Korngrenzenwinkeln von 5°). Der mittlere Korndurchmesser kann anhand der EBSD-Karte zu etwa $40\ \mu\text{m}$ bestimmt werden. In Abbildung 4.4 sind die aus EBSD-Untersuchungen errechnete 111-Polfigur dargestellt. Außer den zur Würfellage gehörenden schmalen Peaks sind in den Polfiguren keine weiteren Intensitäten zu finden, was noch einmal die gute Textur der Bänder unterstreicht. Die Verteilung der In-plane und Out-of-plane-Orientierungen sind in Abbildungen

4.4 (c) bzw. (d) in gezeigt. Beide zeigen eine scharfe Textur des Substratbands mit FWHM der gemessenen Peaks im Bereich von etwa $5,5^\circ$. Diese Werte decken sich mit röntgenografisch bestimmten Werten. Dieses Ergebnis stellt zurzeit die beste Textur der RABiTS-Bänder weltweit dar.

Bevor nun mit der Puffer- und Supraleiterbeschichtung begonnen werden kann,

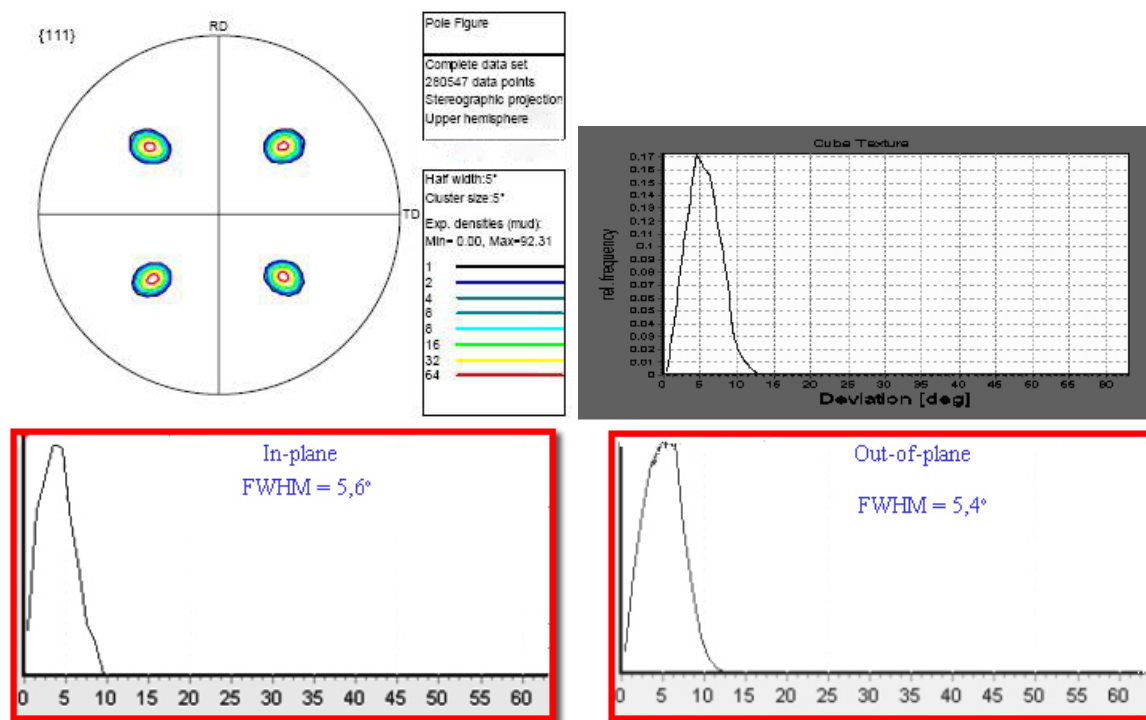


Abb. 4.4: Aus EBSD-Messungen berechnete Polfiguren eines Nickelbandes der IFW Dresden. Aus der Polfiguren lässt sich die Halbwertsbreite der Textur zu etwa 5° abschätzen.

müssen die Nickelbänder vorbehandelt werden. Zunächst erfolgt eine Ultraschallreinigung in Aceton, anschließend eine weitere Behandlung im Reinraum, bei der die Bänder mit Isopropanol und Heptan gespült werden. Ziel dieser Vorreinigung ist es, die Substratoberfläche möglichst von allen Verunreinigungen zu befreien.

Vom IFW wurden noch nicht rekristallisierte Bänder bezogen, die dann vor denn Depositionsprozessen im Heizer der Aufdampfkammer rekristallisiert wurden. Die bereits rekristallisierten Ni-Bänder vom FZK zeigten in Bezug auf die Röntgenstrukturuntersuchungen und nach Durchlaufen der Beschichtungsprozesse bei den J_c -Werten tendenziell schlechtere Ergebnisse. Daraufhin wurden weitere Substratbänder des FZK in unserer Evaporationsanlage unmittelbar vor der reaktiven Verdampfung von Ce bei einer Temperatur von 780°C einem Rekristallisationsprozess unterworfen.

4.1.4 Mikromarkierung für Untersuchungen zur lokalen Mikrostrukturänderungen

Um die lokale, also am gleichen Ort, Einflüsse von Pufferschichten auf die Vererbung d.h. die Weitergabe von Korngrenzen und Kornorientierungen einer RABiTS-Substrate auf die oberen Schichten zu untersuchen, werden auf dem Band unter Verwendung eines Microhärteprüfgerätes, das zur Härteprüfung nach Vickers eingesetzt wird, pyramidenförmige Vertiefungen (Markierungen) eingepresst. Das Gerät besteht aus einer Presseinheit, einem Videomikroskop und Monitor, der zur Kontrolle der Markierungen genutzt wurde. Auf dem Band wurden anfangs drei Markierungen in einem rechtwinkligen Dreieck angeordnet, so das die Katheten des Dreiecks jeweils zu den Seiten des Bandes parallel verliefen. Die Größe der Markierung ist dabei abhängig von der Presskraft und liegt bei $8\ \mu\text{m}$ bis $90\ \mu\text{m}$. Dieser Wertebereich wurde in Versuchsreihen bestimmt, bei denen die gute optische Sichtbarkeit bei minimaler Verformung der Substratbänder im Umfeld der Markierungen ermittelt wurden.

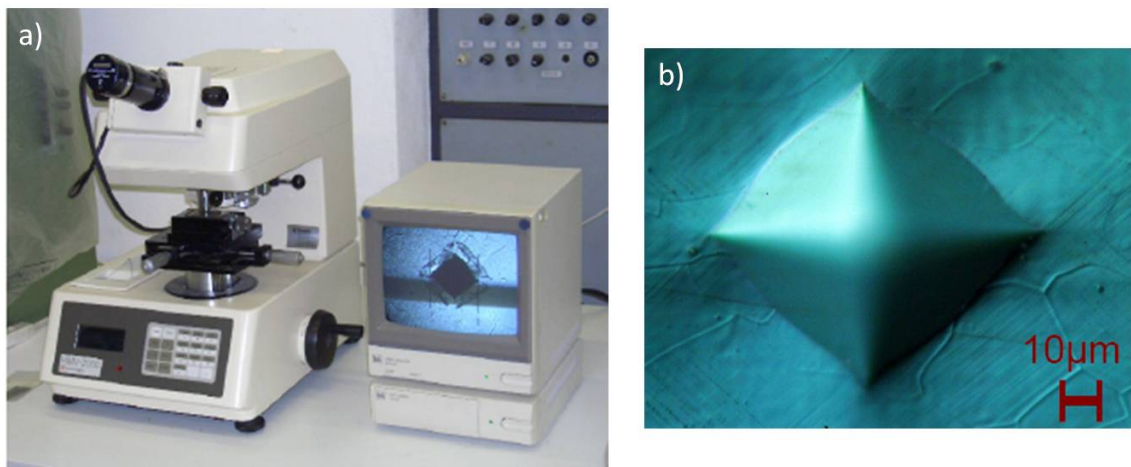


Abb. 4.5: a) Härteprüfgerät nach Vickers Fa. Wollpert. b) Aufnahme eines Härteeindrucks erstellt mit einer Härteprüfgerät und dient als Markierung

Damit die Markierungen sichtbar werden, und das Band nicht zu stark strapaziert wird, wählte man eine Einpresskraft von $500\ \text{mN}$ und jeweils einen Abstand der Markierungen zueinander von $2\ \text{mm}$. Diese Markierungen dienen zur Positionierung eines virtuellen Koordinatensystems, in sofern ist es möglich das Koordinatensystem nach jeder Beschichtung exakt an der gleichen Stelle auf dem Band zu positionieren. Unter Anwendung dieses Koordinatensystems war es nun möglich, die lokalen Orientierungsänderungen einzelner Körner nach jeder Schichtdeposition zu untersuchen. Hierbei wurden einzelne Körner mikroskopisch insbesondere untersucht, sofern sie einen Mindestabstand von $500\ \mu\text{m}$ zur Markierung hatten. Dieses war erforderlich, weil es im Nahfeld der Mikrohärteeindrücke aufgrund des Einpressens

zu Verzerrungen an der Oberfläche kam. Somit kann das Schichtwachstum in diesen Bereich unbeabsichtigt beeinflusst werden. Die Verzerrungen des Nahfeldes sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.5 b) ersichtlich und betragen bis zu 50 μm . In der Praxis zeigen sich jedoch bei der Positionierung des virtuellen Ko-

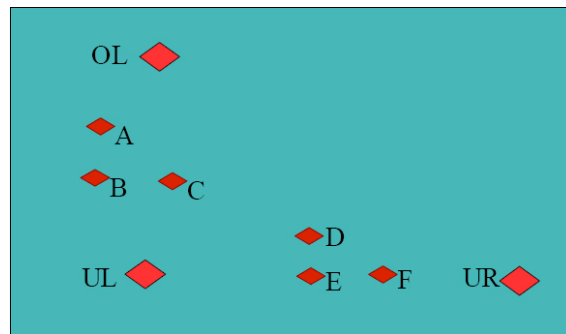


Abb. 4.6: Anordnung der Markierungen auf der Oberfläche: Die größeren Markierungen OL, UL und UR dienen zur Positionierung des Koordinatensystems. Die Markierungen ABC bzw. DEF lokalisieren den untersuchten Bereich

ordinatensystems erhebliche Probleme, da es nur mit einer zu großen Ungenauigkeit möglich war, Positionen von Korngrenzen relativ zu den Markierungen zu bestimmen. Der Abstand der Markierungen zueinander beträgt 2 mm, und der maximale abzubildende Bereich einer mikroskopischen Aufnahme in der Regel $< 1 \text{ mm}^2$ ist. Eine hohe Ungenauigkeit bezüglich des virtuellen Koordinatensystems zeigte sich bei der lichtmikroskopischen Untersuchung, weil das Verschieben der Probe unter dem Lichtmikroskop nur manuell mit Hilfe von Randelschrauben funktionierte. In einer erneuten Versuchsreihe wurden auf halber Strecke zwischen den großen sichtbaren Markierungen noch jeweils drei kleine Markierungen eingepresst (siehe Abbildung 4.6). Die kleinen Markierungen sind mit einer Kraft von 5 mN in das Band eingepresst und mit blosem Auge nicht sichtbar. Der Abstand der kleinen Markierungen zueinander beträgt 50 μm . Somit ist es möglich, eine mikroskopische Aufnahme mit hoher Vergrößerung zu erstellen, in dem sich alle kleinen Markierungen befinden, die nun als Grundlage für ein virtuelles Koordinatensystem dienen. Die kleinen Markierungen wurden der Reihe nach mit fortlaufenden Buchstaben, die großen Markierungen hingegen nach ihrer Position bezeichnet, z. B. für oben links mit OL und UR für unten rechts.

Die Tiefe der Markierung ergibt sich aus dem diagonalen Durchmesser d der Markierung und den Parametern der definierten Diamantspitze, es gilt:

$$t = \frac{d}{2} \tan 22^\circ \quad (4.1)$$

Desweiteren wurde während des Markierens untersucht, inwieweit sich die Oberflä-

	Einpresskraft F	Durchmesser d	Max. Tiefe t
Karlsruher Band	500 mN	88,3 μm	17,84 μm
Dresdener Band	500 mN	88,1 μm	17,79 μm
Dresdener Band (Klein)	5 mN	8,4 μm	1,69 μm

Tabelle 4.2: Verwendete Belastungen

che des Bandes hierdurch verändert. Bis auf die schon erwähnten Verzerrungen auf der Oberfläche des Bandes traten kaum Veränderungen auf. Ein einziges Mal wurde jedoch beobachtet, wie sich eine Korngrenze während des Einpressens bildete, und welche genau durch die kleine Markierung verlief. Ansonsten kam es jedoch nicht zur Bildung neuer Korngrenzen. In Abbildung 4.7 ist der gleiche Bildausschnitt vor und nach dem Einpressen einer großen Markierung dargestellt.

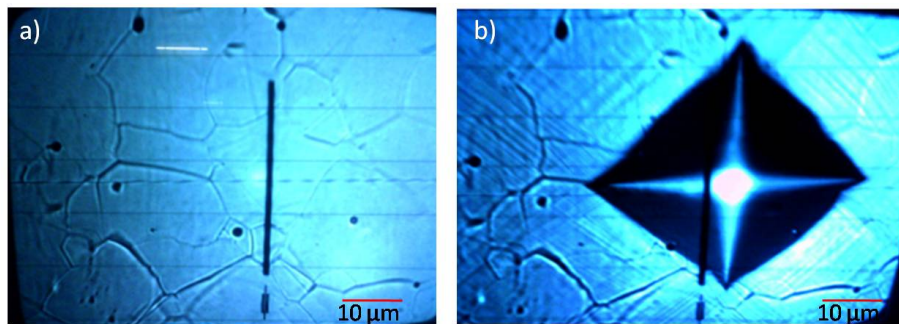


Abb. 4.7: a) Monitorbild vor der Markierung. b) Monitorbild nach dem Einpressen einer großen Markierung

4.2 Optimierung und Charakterisierung von CeO_2 -Pufferschicht auf NiW-Substrate

Vor einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Deposition auf den Substratbändern ist die Abscheidung texturierter Pufferschichten erforderlich, deren Aufgabe die Anpassung der Strukturparameter zwischen Nickel und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, die Vermeidung von chemischer Interdiffusion zwischen Substrat und HTSL-Schicht sowie die Vermeidung der Oxidation des Substratmaterials während der Deposition des Supraleiters ist. Die einzelnen Optimierungen werden in diesem Kapitel Schicht für Schicht, von der Nickel- bis zur YBCO-Schicht, behandelt. Da die einzelnen Depositionsschritte bei verschiedenen Depositionsparametern durchgeführt wurden, wird hier beschrieben, wie sich die einzelnen Mehrlagen bei verschiedenen Temperaturen, Depositionsraten und Partialdrücken verhalten. Um die Angabe der unterschiedlichen Schichtfolgen zu verkürzen,

wird in dieser Arbeit die Notation Material(1)/Material(2)/.../Material(N) verwendet, wobei Material(1) das Material der obersten und Material(N) das der untersten Schicht ist. Falls nicht anders angemerkt, bezieht sich die Deposition immer auf das Substratmaterial Ni-5at%W. Falls nicht anders angegeben, sind die Herstellungsparameter der unterliegenden Schichten gleich den optimierten Parametern, die in den entsprechenden Kapiteln angegebenen werden. Bereits beschichtete Bänder wurden mechanisch nicht weiter behandelt, um die Oberfläche nicht zu beschädigen. Es wurden lediglich mögliche Verunreinigungen der Oberfläche mit Druckluft (Stickstoff) entfernt.

4.2.1 Deposition epitaktischer CeO₂-Schichten mittels reaktiver thermischer Evaporation

Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Herstellung der ersten Pufferschicht auf einem Metallsubstrat der entscheidende Schritt für die Herstellung eines epitaktischen Pufferschichtsystems. Weitere Pufferschichten übernehmen in weiten Bereichen der Prozessparameter die kristalline Orientierung der ersten Pufferschicht. Im folgenden wird daher noch einmal kurz auf die Deposition und die Wachstumsbedingungen der ersten Pufferschicht eingegangen, mit denen das erwünschte (100)-orientierte Wachstum der Puffermaterialien in rissfreier Weise möglich ist. Danach folgen die Morphologie- und Texturuntersuchungen durch hochauflösende Mikroskopie.

Prozessschritte

Die Deposition der initialen CeO₂-Schicht, wie sie von uns standardmäßig durchgeführt wird, verläuft in zwei Prozessschritten. Der erste umfasst die Vorbehandlung, bei der eventuell vorhandene, native Oxidschichten auf der Substratoberfläche beseitigt werden. Der zweite Schritt ist die eigentliche Abscheidung der Pufferschicht durch thermisch reaktive Evaporation.

Reduzierende Vorbehandlung

Unter Atmosphärendruck kommt es auf der Oberfläche texturierter Nickelbänder immer zur Bildung von polykristallinen oder (111)-orientierten Nickeloxidschichten [50], welche die Textur des unterliegenden Substrates überdecken. Ein heteroepitaktisches (100)-orientiertes Wachstum von Pufferschichten ist auf derart veränderten Oberfläche nicht möglich. Zur Reduktion der Nickeloxidschicht gemäß der Reaktion $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$ wird ein H_2 -Partialdruck von $4 \cdot 10^{-2}$ hPa in der Beschichtungskammer eingestellt. Die Substrattemperatur liegt für die reduzierende Vorbe-

handlung zwischen 600 °C und 800 °C. Experimentell zeigte sich, dass während der reduzierenden Vorbehandlung H_2 -Partialdrücke oberhalb von 10^{-2} hPa erforderlich sind, um epitaktisches Pufferwachstum auf den Bandoberflächen erreichen zu können. Lag der H_2 -Partialdruck niedriger als 10^{-2} hPa, konnten bei den anschließend deponierten Pufferschichten in Θ - 2Θ -Untersuchungen keinerlei Röntgenpeaks der Puffermaterialien nachgewiesen werden. Dies wurde als ein Hinweis auf nano- oder polykristallines Pufferwachstum gewertet, dessen Ursache in der nicht vollständigen Entfernung der NiO-Schichten auf dem Substratband vermutet wird [50]. Liegt der H_2 -Partialdruck während der reduzierenden Vorbehandlung oberhalb von 10^{-2} hPa, so konnte immer texturiertes Wachstum der Puffermaterialien beobachtet werden [50].

Der Depositionsprozess muss dabei nicht unmittelbar nach der Vorbehandlung gestartet werden, bei Aufbewahrung der reduzierten Bänder im Vakuum kann die Deposition auch erst nach einigen Stunden durchgeführt werden.

Reaktives Aufdampfen von Cer in Wasserdampfatmosphäre

Im Anschluss an die reduzierende Vorbehandlung wird eine Wasserdampfatmosphäre von etwa 10^{-5} hPa im Vakuumrezipienten eingestellt. Das Wasser dient als Sauerstofflieferant für die Oxidation des verdampften Cers gemäß der Reaktionsgleichung $Ce + 2H_2O \rightarrow CeO_2 + 2H_2$ [50]. Der dabei entstehende Wasserstoffpartialdruck liegt typischerweise im Bereich oberhalb von 10^{-6} hPa, wodurch bei den verwendeten Depositionstemperaturen oberhalb von 600 °C die Entstehung von Nickeloxid auf dem Substrat thermodynamisch ausgeschlossen ist. Die gesamte Pufferschicht kann mit diesem Prozess ohne einen Wechsel der Prozessgasatmosphäre deponiert werden. Das zentrale technologische Problem zur Realisierung dieses Verfahrens bestand darin, eine Möglichkeit zu finden, kontrolliert Wasserdampf mit Partialdrücken zwischen 10^{-7} und 10^{-4} hPa in den Rezipienten einlassen zu können, ohne gleichzeitig andere Gase in den Rezipienten einzuführen.

4.2.1.1 Stabilität von Oxiden in Wasserdampf

Für eine heteroepitaktische Deposition von Pufferschichten auf Nickelbändern muss die Oxidation des Substrats vermieden bzw. bereits bestehendes Nickeloxid reduziert werden, da Nickeloxid bevorzugt polykristallin oder (111)-orientiert auf dem Band aufwächst und damit die Oberflächentextur zerstört [51]. Daher müssen Depositionsbedingungen gefunden werden, unter denen das Nickeloxid instabil ist. Gleichzeitig muss das ebenfalls oxidische Puffermaterial jedoch stabil bleiben. In den folgenden Abschnitten sollen anhand von Betrachtungen der freien Reaktionsenthalpi-

en Versuchsbedingungen ermittelt werden, welche die geschilderten Anforderungen erfüllen. Die durchgeführten Berechnungen beschränken sich auf tabellierte Werte der freien Reaktionsenthalpien für Massivmaterialien. Oberflächenenthalpien und Grenzschichteffekte bleiben unberücksichtigt. Die folgenden Unterkapitel orientieren sich teilweise an [50, 52]. Für die Untersuchungen der Stabilität müssen Reaktionen der Form

Metall + H₂ = Metall + H₂O untersucht werden. Anhand der freien Enthalpie $G = G(T, p, n)$ lässt sich die Stabilität der Edukte bzw. der Produkte beurteilen. Die freie Enthalpie ist eine Funktion der Temperatur T , des Drucks p und der Molzahl n . Die Änderung der freien Enthalpie ΔG_T^0 bei Standardbedingungen² und der Temperatur T ergibt sich aus der Differenz der freien Enthalpien der Produkte und der Edukte bei der Temperatur T :

$$\Delta G_T^0 = \sum_{\text{Produkte}} G_T^0 - \sum_{\text{Edukte}} G_T^0 \quad (4.2)$$

Die Produkte sind thermodynamisch stabil und die Reaktion findet statt, wenn ΔG_T^0 kleiner als Null ist. Das folgende Diagramm 4.8a) zeigt die Änderung der freien Enthalpie bei Bildung der interessierenden Metalloxide für Temperaturen zwischen 300 K und 1300 K und Sauerstoffatmosphären von 1013 hPa. Die freien Enthalpien sind auf die Reaktion von einem Mol molekularen Sauerstoffs (O₂) mit dem jeweiligen Metall bezogen. Anhand von Diagramm 4.8a) lässt sich erkennen, dass Reaktionen

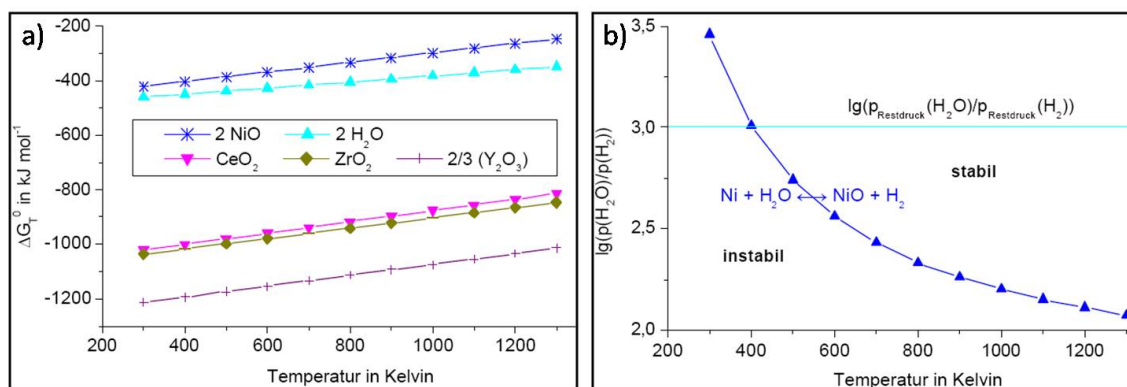


Abb. 4.8: a) Die freie Enthalpie ausgewählter Oxidationsreaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [52]. b) Logarithmus der Verhältnisse der Partialdrücke von Wasserdampf und Wasserstoff als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht der Reaktion $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2$ [50].

der Form $\text{CeO}_2 + 2\text{Ni} = 2\text{NiO} + \text{Ce}$, wie sie bei der Herstellung der Pufferschichten

²Die Standardbedingungen entsprechen einem jeweiligen Partialdruck der Gase von 1013 hPa. Standardbedingungen werden im Folgenden durch den Index „0“ gekennzeichnet.

denkbar wären, unter Standardbedingungen nicht auftreten können, da die Gesamtänderung der freien Enthalpie bei dieser Reaktion größer als Null ist (die freie Enthalpie von Elementen unter Standardbedingungen ist Null). Somit ist die Herstellung oxidischer Pufferschichten auf Nickelsubstraten ohne gleichzeitige Oxidation des Substratmetalls zumindest nicht unmöglich. Es muss jedoch sichergestellt sein, dass die Metallsubstrate nicht schon vor der Deposition der Pufferschichten oxidiert sind oder werden [50].

Stabilität von Nickeloxid

Für die Reduktionsreaktion $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$ ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie unter Standarddruck zu³:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_T^0(\text{NiO})$$

Bei Nichtstandarddruck erweitert sich der Ausdruck zu:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_T^0(\text{NiO}) + RT \ln(p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2))$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktion wird nur bei einem Partialdruckverhältnis von Wasserdampf zu Wasserstoff erreicht, das durch

$$\lg(p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)) = \frac{1}{2,303 \cdot RT} (\Delta G_T^0(\text{NiO}) - \Delta G_T^0(\text{H}_2\text{O})) \quad (4.3)$$

gegeben ist. Die dekadischen Logarithmen der Partialdruckverhältnisse im Gleichgewicht sind in Diagramm 4.8b) für NiO dargestellt. Berechnungsgrundlage ist Formel 4.3, in die die Werte der freien Enthalpien aus Diagramm 4.8a) eingesetzt wurden. Oberhalb der blauen Kurve ist NiO wiederum stabil, unterhalb instabil. Das Verhältnis der Restgaspartialdrücke von Wasserdampf und Wasserstoff ist für ein typisches HV-System als horizontale Linie in das Diagramm eingezeichnet. Aus dem Diagramm lässt sich erkennen, dass Nickeloxid unter den vorausgesetzten Bedingungen noch knapp von der Stabilitätsgrenze entfernt ist. Eine Erhöhung des H_2 -Partialdrucks um zwei Größenordnungen würde eine Destabilisierung des Nickeloxids erwarten lassen. Die experimentellen Befunde zeigten, dass zur Reduktion der Oberflächenoxide ein höherer H_2 -Partialdruck im Bereich oberhalb von 10^{-2} hPa erforderlich ist [50]. Damit liegt der Logarithmus des für eine Reduktion notwendigen

³Weitere Details siehe [52]

Partialdruckverhältnisses von Wasserdampf und Wasserstoff bei einem Wert von etwa -3 . Dieser experimentell ermittelte, im Vergleich zur theoretischen Erwartung stark erniedrigte Wert des Logarithmus der Partialdruckverhältnisse ist wahrscheinlich auf den noch verhältnismäßig hohen Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer zurückzuführen, in dem Nickeloxid bei den verwendeten Temperaturen noch stabil ist. Die genaue Wechselwirkung von Nickeloxid, Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdruck, insbesondere unter Berücksichtigung der Reaktionskinetiken, entzieht sich allerdings einer exakten theoretischen Beschreibung [52]. Eine Neubildung von Nickeloxid bei einmal reduzierten Substraten konnte nicht beobachtet werden, wenn die theoretisch bestimmten Stabilitätsgrenzen von $\lg(p(H_2O)/p(H_2))$ kleiner als Zwei eingehalten wurden.

Stabilität von CeO_2

Reaktionen der Form $CeO_2 + 2 H = Ce + 2 H_2O$ sind in den Temperatur und Partialdruckbereichen, die während einer Deposition vorliegen können, thermodynamisch ausgeschlossen, da die Änderung der freien Enthalpie positiv wäre. Damit liegt eine endotherme Reaktion vor, die nicht spontan abläuft. Für die Klärung der Frage nach der Stabilität von CeO_2 ist damit nur die Variation der Stöchiometrie mit dem Sauerstoffpartialdruck von Belang, wie sie im vorangegangenen Abschnitt bereits durchgeführt wurde. Als Ergebnis der Überlegungen ist festzuhalten, dass Nickeloxid durch Wasserstoffeinlass in die Vakuumkammer bei Substrattemperaturen um $700^\circ C$ reduziert werden kann. Findet eine nachfolgende CeO_2 -Deposition in Wasserdampf / Wasserstoffatmosphäre statt, so ist eine erneute Oxidation des Nickels ausgeschlossen. Diese Vorgehensweise stellt kein Problem hinsichtlich einer Realisierung – auch kontinuierlicher Prozesse – dar. Damit ist eine notwendige Voraussetzung für die heteroepitaktische Pufferdeposition auf Nickelsubstraten geschaffen.

Mit diesem Verfahren war es auf Anrieb möglich, reproduzierbar (100)-orientierte CeO_2 -Pufferschichten auf RABiTS-Substrate zu deponieren.

Die Ergebnisse einer genaueren Untersuchung der Einflüsse verschiedener Depositionsparameter auf das CeO_2 -Wachstumsverhalten bei diesem Depositionsverfahren werden in den folgenden Unterkapiteln dargestellt. Das Verfahren wurde im Rahmen der experimentellen Tätigkeiten zur vorliegenden Arbeit zum Standardverfahren für eine Deposition von ersten CeO_2 -Pufferschichten auf Nickelsubstraten. Die Kombination der thermischen Cer-Verdampfung mit dem Prozessgas Wasserdampf zur reaktiven Abscheidung von CeO_2 ist ein weltweit einzigartiges, bisher noch unkopiertes Verfahren [50].

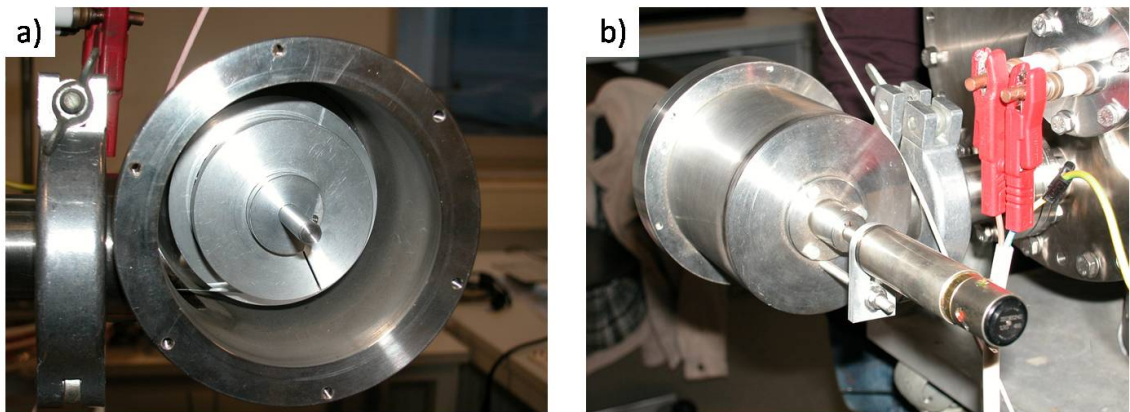


Abb. 4.9: Bandzugmechanismus: a) Geöffnetes Gehäuse und Spule zur Aufnahme des Nickelbandes. b) Bandzugmechanismus mit angebautelem Elektromotor

Tabelle 4.3 gibt einen kurzen Gesamtüberblick und den experimentellen Zeitbedarf über das thermische Evaporationsverfahren:

Thermische Evaporation	
Verdampfungsmaterial	metallisches Cer, welches im Prozessgas zu Ceroxid reagiert
Prozessgas	Wasser (H ₂ O)
Prozessdruck	≈ 2·10 ⁻⁵ mbar (im wesentlichen der Partialdruck von H ₂ O)
Probengröße	140 mm × 10 mm
Geometrie	Abstand Verdampferschiffchen–Substrat: ca. 40 cm
Vorbehandlung	Reinigung und Rekristallisation
Substrattemperatur	600 °C
Verdampfungsrate	≈ 1 Å/sec
Schichtdicke	≈ 30 nm
Aufheizzeit	30 Minuten
Depositionszeit	etwa 5 Minuten
Gesamtzeitbedarf	etwa 60 bis 75 Minuten

Tabelle 4.3: Zusammenfassung thermische Evaporation von Ceroxid auf NiW-Substrat

4.2.1.2 Wachstumsverhalten von CeO₂ -Schichten auf NiW-Bänder

Das Wachstum von CeO₂-Schicht wird bei der thermisch reaktiven Evaporation durch den Wasserdampfpartialdruck, die Substrattemperatur und die Beschichtungsrate bestimmt.

Für die erste CeO₂-Pufferschicht wurde der Einfluss des H₂O-Partialdrucks und der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum untersucht, um die optimalen Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich sehr gute biaxial texturierte Schichten bilden. Hierzu wurden verschiedene Beschichtungsexperimente bei einer Beschichtungsrate von 1 Å/s durchgeführt, wobei jeweils der H₂O-Partialdruck bzw. die Substrattemperatur konstant gehalten und der andere Parameter variiert wurde (Siehe Tabelle 4.3).

Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks

Die Röntgendiffraktogramme der CeO₂-Pufferschichten, die bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken und bei einer Substrattemperatur von 600 - 650 °C deponiert wurden, sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

Bei einem Partialdruck unterhalb von $3 \cdot 10^{-7}$ hPa ist nicht genügend Wasserdampf

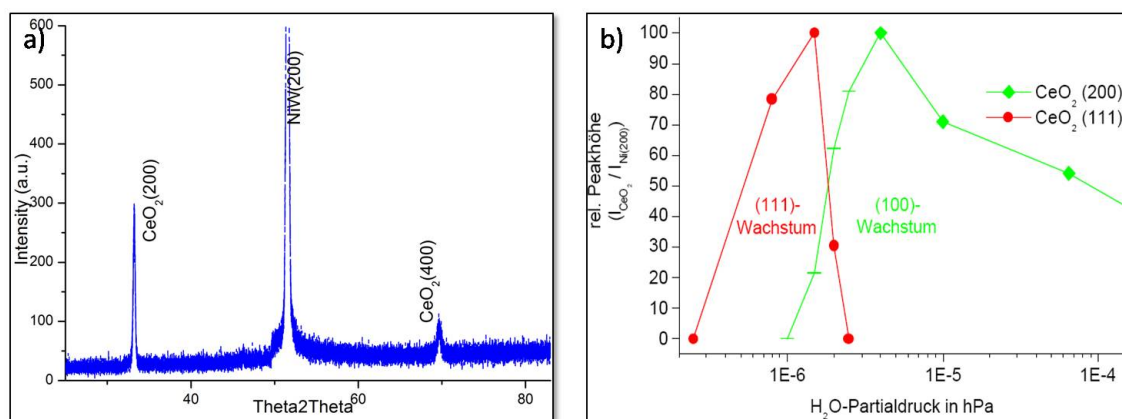


Abb. 4.10: a) Θ - 2Θ -Scan einer 40 nm dicken CeO₂-Pufferschicht auf einem NiW-Substrat; b) Abhängigkeit des Pufferwachstumsverhaltens vom Wasserdampfpartialdruck während der Deposition [50]

in der Kammer vorhanden, um den Ce-Dampf vollständig zu oxidieren. Es wird metallisches Cer abgeschieden. Bei Wasserdampfpartialdrücken im Bereich zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ und $2 \cdot 10^{-6}$ hPa kommt es bevorzugt zu einem (111)-Wachstum der CeO₂-Schicht. Eine Bildung von (111)-orientiertem CeO₂ wird eher verständlich, wenn man die hohe Bildungsenthalpie H von CeO₂ berücksichtigt:

Für CeO₂ auf Nickel ist das Verhältnis aus der Adsorptionsenergie (Film ↔ Substrat) und Bildungsenthalpie H (Film) $\frac{E_a}{H}$ relativ klein. Kleine Verhältnisse $\frac{E_a}{H}$ behindern die Bildung epitaktischer Schichten, da dann Kräfte innerhalb des deponierten Films gegenüber Kräften zwischen Substrat und Film zu sehr dominieren [53]. Bei fcc-Metallen dominiert bei kleinen Adsorptionsenergien und großen Bildungsenthalpien die (111)-Orientierung, da durch die hexagonal dichteste Packung

(hcp) Energie gewonnen werden kann. Wahrscheinlich wird bei CeO_2 -Schichten die (111)-Orientierung aus einem ähnlichen Grund bevorzugt.

Die Orientierung der Pufferschicht sollte sich mit steigendem Wasserdruck verbessern. Oberhalb von 210^{-6} hPa setzt das erwünschte (100)-orientierte Wachstum ein, das gemäß der Röntgenuntersuchungen bei Wasserdampfpartialdrücken oberhalb von $2 \cdot 10^{-6}$ hPa in quasi phasenreiner Form vorliegt (Abb. 4.10a). Die Orientierung verbessert sich, weil CeO_2 bei geringem Sauerstoffmangel zwar noch in der gewünschten (001)-Orientierung deponiert wird, bei größeren Defiziten von Sauerstoff jedoch verstärkt die (111)-Orientierung [50].

Einfluss der Substrattemperatur

Weiterhin wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichtausbildung untersucht (Abb. 4.11).

Bei jedem Metall steigt die Mobilität, je höher die Substrattemperatur ist, bei der es deponiert wird. Das einfachste Mittel zur Erhöhung der Mobilität in der Schicht ist daher die Erwärmung des Substrats. Denn die auftreffenden Teilchen geben auf dem Substrat ihre kinetische Energie ab und übernehmen die Temperatur des Substrats. Für die Beeinflussung des Schichtwachstums ist die Mobilität eine wichtige Größe, die sich in zweifacher Weise auf das Schichtwachstum auswirkt. Zum einen ist eine möglichst hohe Mobilität wünschenswert, um gute Werte für die in-plane- und out-of-plane-Orientierung der Pufferschichten zu erreichen. Die Kristallinität der Pufferschicht leidet unter geringen Beschichtungstemperaturen, da die Beweglichkeit der Teilchen mit sinkender Temperatur abnimmt und daher nicht genug Zeit für jedes Teilchen bleibt, an die richtige Stelle zu gelangen, bevor es zum Stillstand gekommen ist. Zum anderen kann zu hohe Mobilität aber dazu führen, dass der Übertrag der Texturinformation vom Substrat nicht oder nicht mehr vollständig stattfindet, da die Bindungsenergie am Substrat klein gegenüber der Bewegungsenergie wird. Es bildet sich in solchen Fällen die energetisch günstigste Textur in der Pufferschicht aus [50]. Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur wurden CeO_2 -Pufferschichten bei unterschiedlichen Temperaturen und konstantem Wasserdampfpartialdruck deponiert und röntgenografisch untersucht. Als Substratmaterial kam Nickelband vom IFW Dresden zum Einsatz. Die Röntgendiffraktogramme der CeO_2 -Pufferschichten, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die CeO_2 -Schichten waren $40 \text{ nm} \leq d \leq 90 \text{ nm}$ dick und wurden bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ hPa hergestellt.

Die (001)-Peakintensitäten nehmen mit der Depositionstemperatur ab. Im Temperaturbereich $350^\circ\text{C} \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ können CeO_2 -Schichten mit einem (001)-Anteil

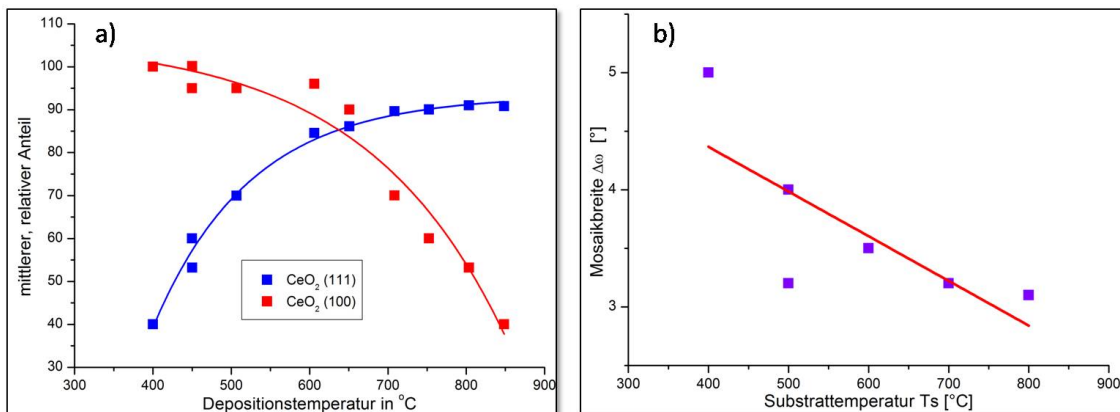


Abb. 4.11: a) Mittlere Abhängigkeit der Wachstumsorientierung von der Substrattemperatur, b) Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO₂-Schichten, die auf NiW-Substrat reaktiv aufgedampft wurden

von 97% hergestellt werden. Eine Erklärungsmöglichkeit für die deutliche Abnahme des (001)-Anteils ab $T_s > 600^\circ\text{C}$ kann die ab dieser Temperatur auftretende Interdiffusion zwischen CeO₂-Schichten und Nickel sein. Gleichzeitig wächst der (111)-orientierte Anteil diese Orientierung ist energetisch günstiger als die (100)-Orientierung [56].

Durch die Auftragung der gemittelten Werte in Diagramm Abb.4.11 lässt sich die tendenzielle Abhängigkeit des Wachstumsverhaltens von der Temperatur erkennen. In Abb.4.11 b) ist die Abhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ (Texturschärfe) der CeO₂-Schichten von der Substrattemperatur bei CeO₂/NiW-Mehrlagen dargestellt. Die CeO₂-Schichten waren $30\text{ nm} \leq d_s \leq 40\text{ nm}$ dick und wurden bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}\text{ hPa}$ hergestellt. Die FWHM der out-of-plane-Texturschärfe $\Delta\omega$ zeigt eine mit der Depositionstemperatur abnehmende Tendenz, was u.a. damit erklärt werden kann, dass unterhalb von 500°C sich die störende δ -CeO₂-Phase bildet [56].

Aus den Untersuchungsergebnissen zum Einfluss der Substrattemperatur und Schichtdicke kann nun für Nickel aus IFW Dresdner Herstellung eine Substrattemperatur von 600°C und Dicken $30\text{ nm} \leq d_s \leq 40\text{ nm}$ als optimal für das Erreichen einer möglichst phasenreinen (100)-Textur bezeichnet werden. Gleichzeitig sollte die Depositionstemperatur der Pufferschichten zur Vermeidung von thermischen Spannungen während der YBCO-Deposition möglichst nahe an der YBCO-Depositionstemperatur liegen (750°C bis 790°C) (vgl. Unterkapitel über Rissbildung nach der Pufferdeposition). Daher wurde die Abscheidetemperatur für die erste Pufferschicht auf Dresdner Nickel in den meisten Experimenten zu 600°C gewählt. Der (111)-Anteil der CeO₂-Schichten ist dann noch sehr gering.

Evolution mit wachsender Schichtdicke

Eine Variation ihrer Eigenschaften mit zunehmender Schichtdicke ist charakteristisch für Filme, die mittels reaktiven thermischen Aufdampfen abgeschieden und texturiert wurden.

Hier soll sowohl auf die Textur der Filme, als auch auf weitere Eigenschaften wie u.a. Mikrostruktur und Spannungen eingegangen werden. Die Abhängigkeit zwischen

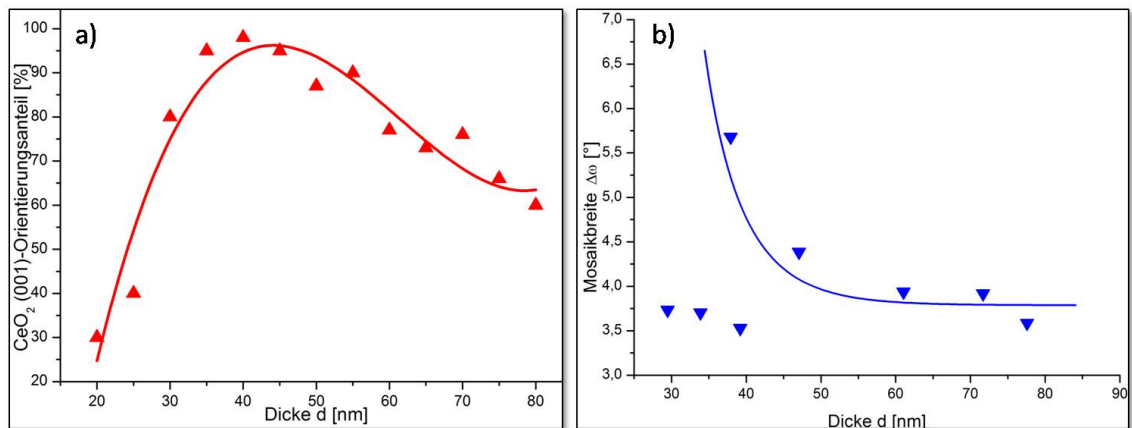


Abb. 4.12: Schichtdickenabhängigkeit des (001)-Orientierungsanteils und der Mosaikbreite bei CeO_2 -Schichten

den mit einem Schwingquarz gemessenen Schichtdicken und den epitaktischen Eigenschaften ist in Abb.4.12 dargestellt. Die Depositionstemperatur der CeO_2 -Schichten betrug 600°C . Der Sauerstoff-Partialdruck betrug $5 \cdot 10^{-6}$ hPa. Die Mosaikbreite ($\Delta\omega$) der Proben variiert kaum und ist mit für Schichtdicken ≥ 30 nm klein genug, dagegen streut der (100)- CeO_2 -Orientierungsanteil stark zwischen $40\% \leq c_{001} \leq 100\%$ und nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Waren die mit dem Schwingquarz gemessenen Schichtdicken kleiner als $d \leq 25$ nm, so war bei manchen Proben kein oder lediglich ein CeO_2 -Film mit schlechten epitaktischen Eigenschaften nachweisbar und die Oberfläche der Probe verfärbte sich hellviolett. Auf diesen Proben konnte man auch nachfolgend keine guten epitaktischen CeO_2 -Schichten herstellen. Wahrscheinlich war in diesem Fall die Aufdampfrate und -menge zu klein, infolge dessen sich kein epitaktischer CeO_2 -Schicht bildete.

Textur

Die Verbesserung der Textur mit zunehmender Schichtdicke ein häufig bei mit reaktiven thermischen Aufdampfen abgeschiedenen texturierbaren in CaF_2 -Struktur vorliegenden Materialien beobachtetes Phänomen, welches noch nicht vollständig verstanden ist. So ist es von Interesse, die Texturentwicklung in den CeO_2 -Filmen

genau zu studieren, um so ein Verständnis für die Mechanismen, die zur Verbesserung der Textur führen, entwickeln zu können. Hier sollen out-of-plane und in-plane Textur zunächst getrennt betrachtet werden.

Out-of-plane Textur

Die Orientierung der Filme parallel zur Substratnormalen (in Wachstumsrichtung, out-of-plane Textur) wird durch die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurven angegeben.

In Abbildung 4.13 sind Ergebnisse solcher ω -Scans dargestellt. Die Rockingkurve

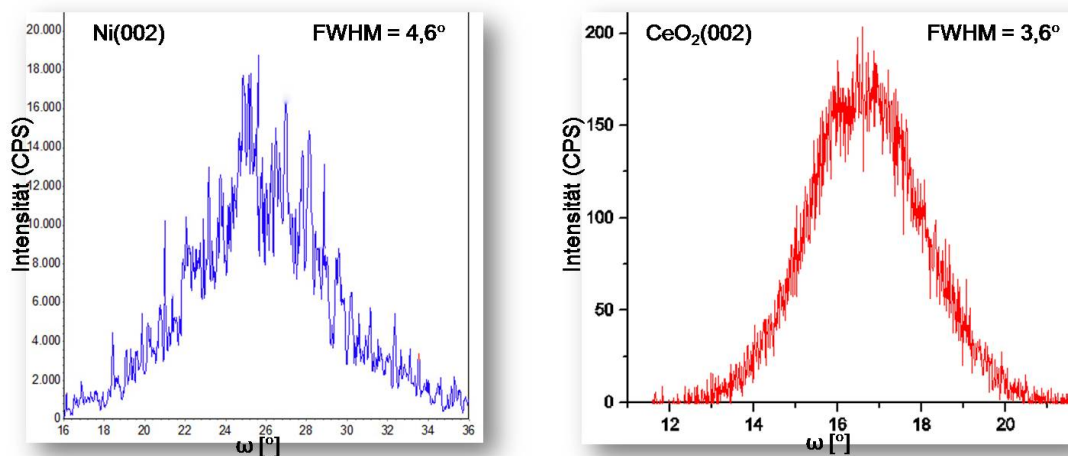


Abb. 4.13: a) $Ni(002)$ - ω -Scan b) $CeO_2(002)$ - ω -Scan

des Nickels zeigt durch die starke Fluktuation der gemessenen Intensität um die zu erwartende Normalverteilung die verhältnismäßig grobkörnige Gefügezusammensetzung. Die Rockingkurve des CeO_2 zeigt weniger Fluktuationen, woran die feinkörnigere Struktur erkannt werden kann. Die volle Breite der Verteilungen bei halber Maximalhöhe (FWHM) der Intensitätsverteilung kann beim Nickel zu $4,6^\circ$ und beim CeO_2 zu $3,7^\circ$ bestimmt werden. Die Abnahme der FWHM der out-of-plane-Texturschärfe bei Deposition einer Pufferschicht auf RABiT-Substraten bedeutet eine Verbesserung der Kristallorientierung der Pufferschicht bezüglich des Substrats. Dies wird in der Literatur für Mehrfachpuffersysteme häufig berichtet [81, 82, 83, 84]; die Gründe, die auch schon bei einer einzigen, sehr dünnen Pufferschichten zu dieser Verbesserung der out-of-plane-Texturierung führen, sind weitgehend unklar.

Die Abhängigkeit zwischen den mit einem Schwingquarz gemessenen Schichtdicken und den epitaktischen Eigenschaften ist in Abb.4.12 dargestellt. Die Textur verbessert sich mit der Schichtdicke. Die Abhängigkeit ist in etwa exponentiell, was

durch die eingezeichneten Kurven verdeutlicht werden soll. Insgesamt ist also die out-of-plane Textur auch für dünne Schichten schon ausgeprägt.

In-plane Textur

Zur Bestimmung der in-plane-Orientierung wurden zusätzlich ϕ -Scans und Polfiguren Messungen angefertigt, deren Ergebnisse in Diagramm 4.14 zu sehen sind. Die in-plane-Texturschärfen (siehe ϕ -scan im Abbildung 4.14 a)) der Pufferschicht und des Nickelsubstrats liegen mit $6,8-7,1^\circ$ für Ni und $6,7-7,1^\circ$ für CeO_2 bei identischen Werten. Die Pufferschicht übernimmt die Orientierung des Substrats. Die Streuung der FWHM-Werte ergibt sich aus den geringfügig unterschiedlichen Breiten der vier Peaks im ϕ -Scan. Anhand der vier Peaks für Nickel und CeO_2 lässt sich wieder die phasenreine Orientierung der Pufferschicht erkennen.

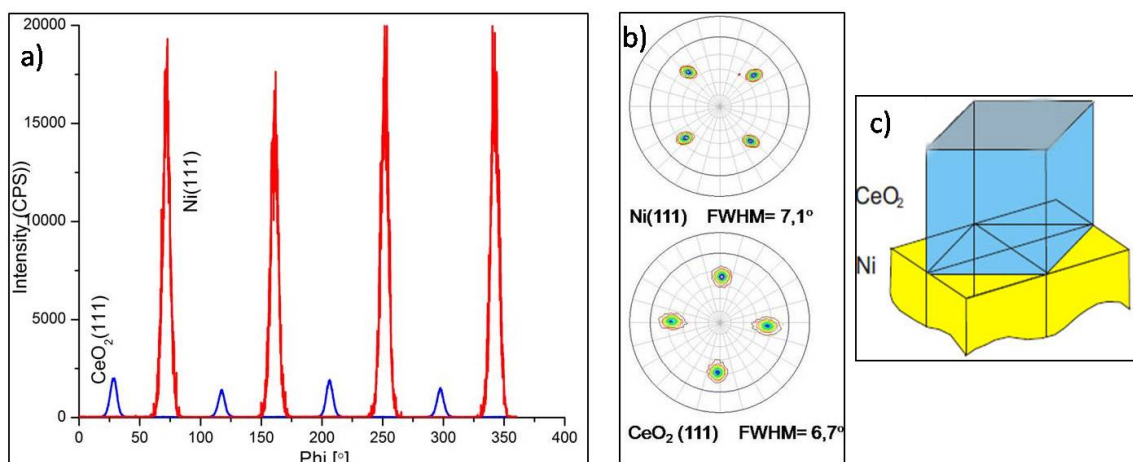


Abb. 4.14: a) ϕ -Scan und b) Polfigur-Messungen des CeO_2/NiW -Schichtsystems

Die Polfiguren (Abb.4.14b)) zeigen dass, CeO_2 - und Nickel-Peaks jeweils 45° gegeneinander verschoben sind, das bedeutet, dass das CeO_2 um 45° gegenüber dem Nickel rotiert in einer $100\langle 110 \rangle$ -Orientierung aufwächst (Abb.4.14c)). Dieses Wachstumsverhalten ist aus der Literatur bekannt [81, 82, 83, 84]. Anhand der Röntgenanalysen ist daher nachgewiesen, dass die Pufferschicht heteroepitaktisch auf dem Nickel-Substrat aufgewachsen ist. Die Texturbreiten des Substrats werden übernommen (in-plane-Orientierung) bzw. sogar noch leicht verbessert (out-of-plane-Orientierung).

Strukturelle Eigenschaften

In diesem Kapitel werden strukturelle Eigenschaften wie die Oberflächenstruktur, die Mikrostruktur und die Spannungen der Filme betrachtet. Die Untersuchungen dienen dazu, zu überprüfen, wie die Oberfläche der CeO_2 -Filme vor der eventuellen

epitaktischen Deposition weiterer Filme beschaffen ist.

Die Oberflächenmorphologie der CeO_2 -Pufferschichten wurde erstmalig mit Raster-

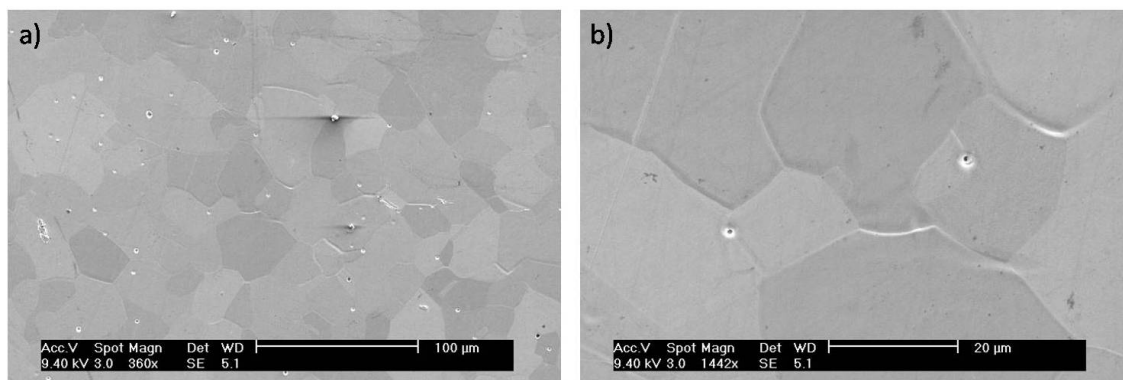


Abb. 4.15: REM-Bilder einer rissfreien CeO_2 -Pufferschicht auf einem Nickelsubstrat des IFW Dresden: a) bei 360-facher Vergrößerung und b) bei 1440-facher Vergrößerung

elektronenmikroskopie und der Profilometer untersucht. Die mit CeO_2 gepufferten Bänder vom IFW Dresden zeigen im Vergleich zu den anderen Gruppen wesentlich weniger Walzriefen und glattere Oberflächen. Neben den Korngrenzen und einigen Riefen sowie die sogenannten Poren (Löcher), die auf den Walzprozess zurückzuführen sind, können in Abbildungen 4.15 und 4.16 keine weiteren Strukturen erkannt werden. Die Pufferschicht ist rissfrei und glatt. Selbst wenn die Pufferschichten absolut rissfrei auf dem metallischen Substrat abgeschieden werden kann, darf es keine Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnern in der Pufferschicht geben. Bei allen hier verwendeten Puffermaterialien wird ein kolumnares Schichtwachstum beobachtet, d.h. eine säulenartige Aneinanderreihung der Kristallite des Puffers. Die Kristallite des CeO_2 -Puffers haben eine laterale Ausdehnung von etwa 40-50 nm. In der REM-Aufsicht ist zu sehen, dass die Körner sehr dicht aneinander gewachsen sind. Um die Entwicklung der Oberflächenstruktur, der Rauheit sowie der Korngrenzenbeschaffenheit (Tiefe und Breite) zu untersuchen, wurde die Oberflächenmorphologie mittels AFM und Profilometer nach Abscheidung der einzelnen Schichten untersucht. Abbildungen 4.16 zeigen solche Untersuchungen. Die Rauheit der CeO_2 -Schicht beträgt $R_a \approx 10$ nm und ist damit niedriger als die des NiW-Substrates. Die Rauheit der CeO_2 -Schicht beinhaltet zwar die Rauheit der Unterlage, wird aber im wesentlichen durch die Morphologie der CeO_2 -Schicht selbst bestimmt. Die hier hergestellten CeO_2 gepufferten NiW-Bänder haben große Anerkennung bezüglich ihrer hohen Qualität gefunden. Die wurden bei anderen Gruppen, im Rahmen der Zusammenarbeit, für die Entwicklung der supraleitenden Bänder eingesetzt.

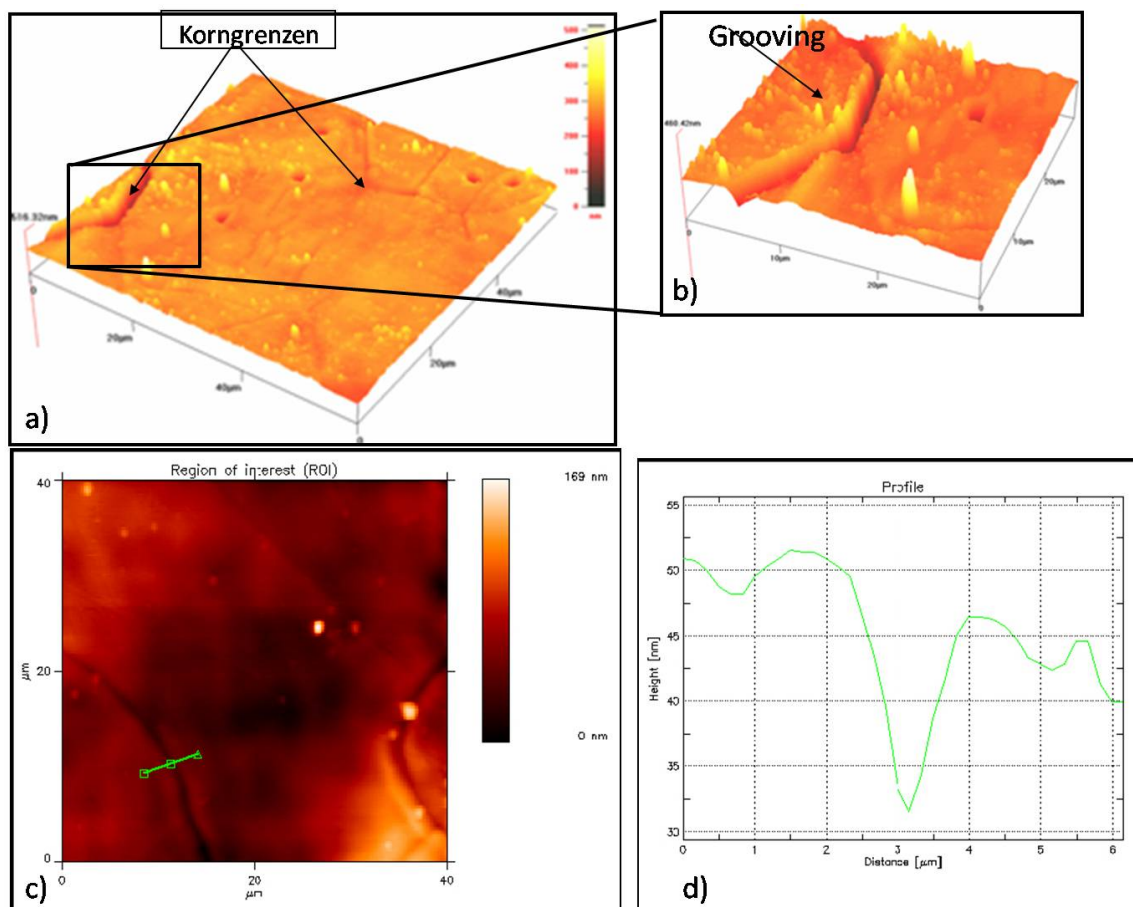


Abb. 4.16: a) AFM-Aufnahmen von CeO_2 -Schicht in 3D-Darstellung, b) vergrößerter Ausschnitt einer Korngrenze; c) Profilometer-Bild, d) Profil der Korngrenze bei der eingezeichneten Bildposition ergibt sich eine Tiefe von 20 nm und eine Breite von 1,2 μm

4.3 Pufferschichtherstellung durch Sputterverfahren

Im Vergleich zu den Evaporationsverfahren werden die Vorteile der HF-Sputterdeposition vor allen Dingen in der kostengünstigeren Technologie gesehen. Ein weiterer Vorteil könnte in einer dichteren Mikrostruktur gesputterter Schichten liegen [54]. Prozessbedingt ergibt sich die Möglichkeit des Einsatzes höherer Sauerstoffpartialdrücke, was sich als zusätzlicher Vorteil gegenüber den Evaporationsverfahren herausstellte, um einer Sauerstoffdefizienz der Pufferschichten entgegen zu wirken. Daher wird die Deposition der weiteren Pufferschichten (YSZ) und (CeO_2) nicht *insitu* durchgeführt werden.

Die Deposition der Pufferschichten zwei (YSZ) und drei (CeO_2) durch HF-Sputtern gliedert sich in zwei aufeinanderfolgende Prozesse, zwischen denen das Vakuum ge-

brochen und das YSZ-Target anlagebedingt gegen ein CeO₂-Target ausgetauscht werden muss.

Zur Deposition wird bis 1 m langes Bandstück, das mittels der reaktiven thermischen Deposition mit 30 nm-40 nm CeO₂ beschichtet wurde, in den Substratheizer eingebaut und bis zum Abschluss der Pufferdepositionen im Heizer belassen.

4.3.1 Deposition epitaktischer YSZ-Schichten auf CeO₂/NiW Mehrlagen

Es konnten auf CeO₂/NiW-Mehrlagen epitaktische YSZ-Schichten hergestellt werden, welche eine bessere Textur als die unterliegende CeO₂-Schicht besitzen. Die optimierten Parameter für die Herstellung YSZ-Schichten auf CeO₂-gepufferten Nickelbänder wurden in zahlreichen Messreihen ermittelt und sind: langsames Aufheizen und Abkühlen (min. ± 5 K/min), hohe Depositionstemperaturen von 700-780° und Sputtern mit hoher Leistung von 100 W in Ar/H₂-Atmosphäre mit niedrigem Ar/H₂-Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ hPa. Der Target-Substrat-Abstand betrug dabei 50 mm, die YSZ-Schichten waren am besten, wenn das YSZ-Target vor der YSZ-Deposition vorgespüttet wurde. Dadurch dass die YSZ-Schichten bei hohen Leistungen in Argon-Atmosphäre hergestellt wurden, erfolgte eine Reduktion des Targets. Dies zeigte sich in einer Verfärbung des Targets von weiß zu metallisch-grau und führte zu einer Beeinträchtigung der YSZ-Filmqualität. Die Oberflächen dieser YSZ-Schichten zeigten sogar mit dem Auge sichtbare Abplatzungen (siehe auch 4.3.3), und sahen wie das YSZ-Target metallisch grau aus. Die Targets konnten wieder regeneriert werden, indem die Oberfläche zuerst abgeschmirgelt und für $t \geq 2$ h vorgespüttet ($p(\text{Ar}/\text{O}_2) \geq 2 \cdot 10^{-2}$ hPa, $P_{RF}=100$ W) wurde. Dadurch wurde das Target wieder weiß. Es nahm offenbar wieder Sauerstoff auf. Mit dem regenerierten Target konnten wieder YSZ-Schichten mit den selben guten Eigenschaften wie vor der Reduktion des Targets hergestellt werden.

Nach einer Stunde Depositionszeit und etwa 100 nm Schichtdicke wurde das Ar/H₂-Prozessgas gegen eine Ar/O₂-Mischung ausgetauscht (80 Vol. % Ar mit 20 Vol. % O₂) und die Deposition unter ansonsten unveränderten Bedingungen weitere zwei Stunden bis zum Erreichen von etwa 400 bis 500 nm Schichtdicke fortgesetzt. Die YSZ-Pufferschicht bei den nach dem sogenannten Wuppertaler Verfahren hergestellten YBCO-Bandleitern übernimmt im wesentlichen die wichtige Aufgabe, eventuell während der Aufheizphase aufgetretene Risse in der CeO₂-Schicht zu überdecken und somit eine chemische Passivierung für die weiteren aufgetragenen Schichten aus Ceroxid und YBCO sicherzustellen. Mikroskopie-Untersuchungen an den Pufferschichten haben gezeigt, dass Risse nach der thermischen Evaporation von Ceroxid

durch die anschliessend aufgesputterte YSZ–Pufferschicht nahezu vollständig überdeckt werden, und belegen somit die Notwendigkeit der YSZ–Pufferschicht [50, 56]. Das in der Wuppertaler Gruppe verwendete, vollstabilisierte Zirkonoxid ($\text{ZrO}_2 + 13 \text{ Vol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$) benötigt zur optimalen (100)–Gitterstrukturausbildung eine sauerstoffhaltige Prozessgasatmosphäre. Diese Sauerstoffgasatmosphäre führt allerdings während des HF–Sputterprozesses von YSZ zu einer Sauerstoffnachbeladung der vorher thermisch evaporierten Ceroxid–Pufferschicht. Das sauerstoffdefizitäre Ceroxid $\text{CeO}_{1,8}$ aus dem thermischen Evaporationsprozess reagiert zu reinem CeO_2 , was mit einer Änderung der Gitterkonstanten des Materials verbunden ist. Die Ceroxidschicht zieht sich zusammen und neigt somit verstärkt zur Rissbildung. Der Sauerstoff aus dem Prozessgas kann auf die Nickelsubstratoberfläche gelangen und zu Nickeloxid (NiO) reagieren [50, 56]. Eine Ausführliche Beschreibung ist in Abschnitt 4.3.1 dieses Kapitels zu finden.

Um die zwei obengenannten Probleme zu berücksichtigen, wurde der YSZ–HF–Sputterprozess in wechselnder Gasatmosphäre durchgeführt. Durch den Wechsel des Prozessgases stellte sich ein Sauerstoffpartialdruck im Bereich von $2 - 3 \cdot 10^{-3} \text{ hPa}$ ein, der für eine möglichst geringe Sauerstoffdefizienz der Puffermaterialien sorgen sollte. Nach dem Depositionsprozess wurde Heizer abgeschaltet. Die Vakuumkammer wurde nach dem Absinken der Heizertemperatur unter 100° belüftet und das Target gewechselt.

Texturentwicklung des YSZ/CeO₂/NiW-Schichtsystems

Nächster Experimentierschritt zur Schichtcharakterisierung der YSZ–Pufferschicht war die Röntgenstrukturuntersuchung. Alle wichtigen Winkel für die BraggReflexe des Substrats und der Puffermaterialien sind in Tabelle 4.4 zusammenfassend dargestellt.

Abbildungen 4.17 a) und b) zeigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung. Die YSZ–Schicht ist in der gewünschten (100)–Textur aufgewachsen, im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten fehlorientierten Anteile nachzuweisen, es hat sich also Nickeloxid gebildet. Wie schon bei den evaporierten Pufferschichten scheint das Wachstum nachfolgender Pufferschichten unkritisch zu sein, wenn die Textur der ersten CeO₂–Schicht von guter Qualität ist.

In Abbildungen 4.17 und 4.18 sind neben den Polfiguren Ni(111), CeO₂(111) und YSZ(111) die entsprechenden φ –Scans sowie die ω –Scans der Reflexe Ni(002), CeO₂(002) und YSZ(002) dargestellt. Das Schichtsystem YSZ/CeO₂ zeigt ein sehr gutes epitaktisches Wachstum auf Ni-5-at % W.

CeO ₂	Θ	Ni	Θ	NiO	Θ	YSZ	Θ
(111)	28,6	(111)	44,6	(111)	37,3	(111)	30,0
(200)	33,1	(200)	51,9	(200)	43,4	(200)	34,8
(220)	47,6	(220)	76,5	(220)	63,0	(220)	50,0
(311)	56,4	(311)	93,1	(311)	75,6	(311)	59,4
(222)	59,2	(222)	98,6	(222)	79,6	(222)	62,4
(400)	69,5			(400)	95,3	(400)	73,4

Tabelle 4.4: Wichtige Braggwinkel Θ für Cu K_{α} -Röntgenstrahlung für Substrat- und Puffermaterial

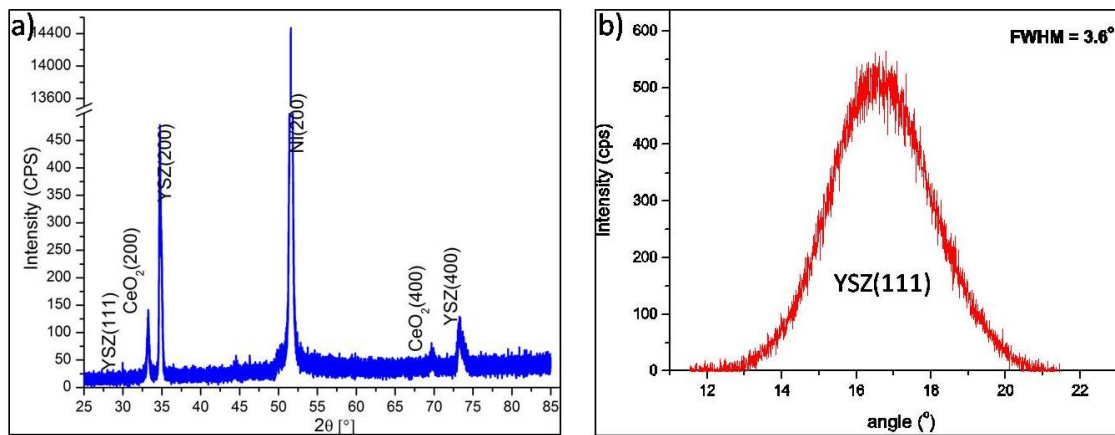


Abb. 4.17: a) $\Theta - 2\Theta$ -Scans b) ω -Scans (rechts) an YSZ/CeO₂/NiW Mehrlagen

Wie aus den φ -Positionen der Pole der Ni(111)-, CeO₂ (111) und YSZ (111)-Polfigur ersichtlich ist, wächst CeO₂ um 45° verdreht auf NiW, YSZ in der gleiche Orientierung wie CeO₂ auf NiW (Abb.4.18(c)). Der Grund ist eine bessere Gitterpassung. Die Oberflächenrauheit Ra_{rms} und in-plane Textur von YSZ-Schichten ist in Abb.4.19(a) über der Temperatur aufgetragen. Die YSZ-Schichten sind $\cong 500$ nm dick und wurden mit einer Rate von max. 11 nm/s deponiert. Die Rauheit der YSZ-Schichten steigt mit steigendem Depositionstemperatur. Allerdings muss die Depositionstemperatur der Pufferschichten so nah wie möglich bei der von YBCO eingestellt werden, d.h. 730–780 °C. Bei Verringerung der Depositionstemperatur von $T = 500$ °C auf 400 °C steigt die Mosaikbreite deutlich von 6,5° auf 8,1° an, dagegen verändert sich die Mosaikbreite bei höheren Depositionstemperaturen kaum.

Die Texturschärfe der YSZ-Schichten ist in 4.19 gegen die Depositionsrate aufgetragen. Die YSZ-Schichten waren $\cong 500$ nm dick und wurden bei einer Depositionstemperatur von 700–710 °C hergestellt:

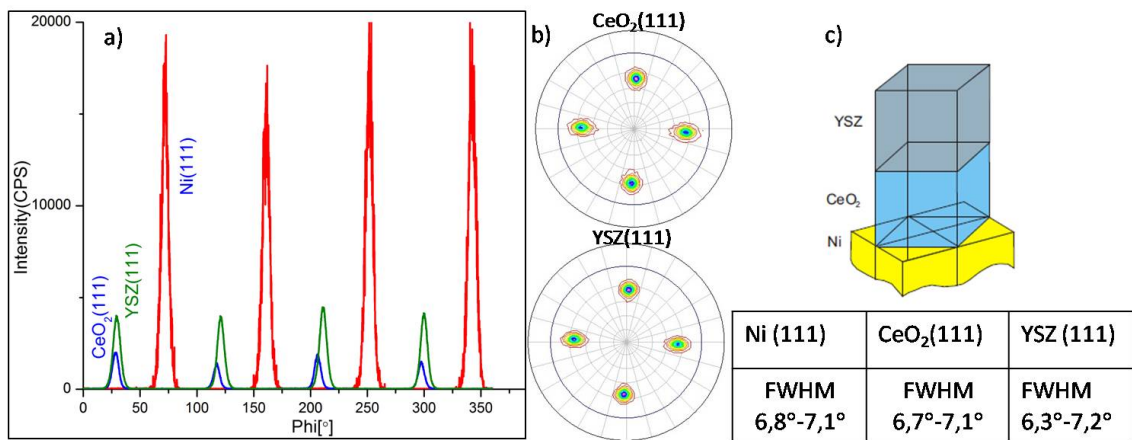


Abb. 4.18: a) Vergleich von Phi-Scans an NiW (111), CeO₂ (111) und YSZ (111) bei einer YSZ/CeO₂/NiW-Schichtsystems; b) Vergleich von Polfiguren an CeO₂ (111) und YSZ (111); c) Relative Lage der Kristallgitter zueinander von NiW und darauf epitaktisch abgeschiedenem CeO₂ (um 45° verdreht) und YSZ (gleiche Orientierung wie CeO₂).

Im Bereich $5 \text{ nm/s} \leq d \leq 12 \text{ nm/s}$ bleibt die Mosaikbreite innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Wird die Rate von 12 nm/s auf 18 nm/s erhöht, so steigt die Mosaikbreite deutlich an.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite ist (siehe auch Kapitel 4.2.1.2), dass bei zu hohen Raten die YSZ-Atome auf der Oberfläche nicht genügend Zeit haben, sich auf der Oberfläche epitaktisch anzuordnen. Damit wird die epitaktische Qualität deutlich beeinträchtigt, sobald die Zeit, welche die Deposition einer Monolage dauert (im Folgenden Monolagenzeit genannt) kleiner ist als eine charakteristische Zeit, die ähnlich groß ist wie die Diffusionszeit [56].

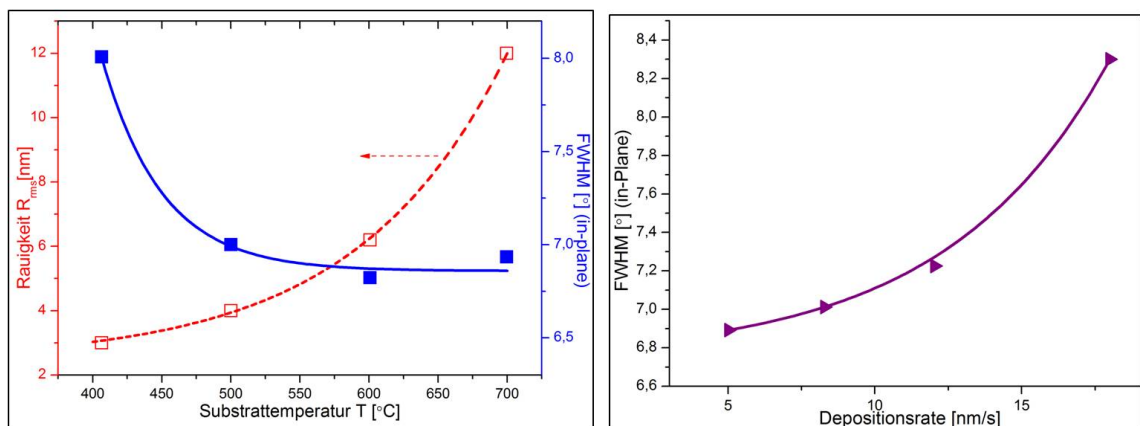


Abb. 4.19: a) Temperaturabhängigkeit der Epitaxie und Rauheit von auf CeO₂/NiW gesputterten YSZ-Schichten; b) Ratenabhängigkeit der in-plane Textur von auf CeO₂/NiW gesputterten YSZ-Schichten.

Oberflächenmorphologie der YSZ-Schicht

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Verwendung von Pufferschichten für die Herstellung Supraleitender Bänder sind neben einer guten Textur glatte und möglichst ausscheidungsfreie Oberflächen. Da ein Hauptproblem die Herstellung von YSZ-Schichten mit kleinen Oberflächenrauheiten war, wird in diesem Abschnitt besonders darauf eingegangen, wie stabile YSZ/CeO₂/NiW-Mehrlagen mit kleinen Oberflächenrauheiten hergestellt werden können. Außerdem wird gezeigt, welchen Einfluss die Sauerstoffbelastung, Sputterleistung und Substrattemperatur auf die Eigenschaften von YSZ hat.

Die in Abb.4.20 gezeigten YSZ-Pufferschichten waren in ihrer Qualität sehr unter-

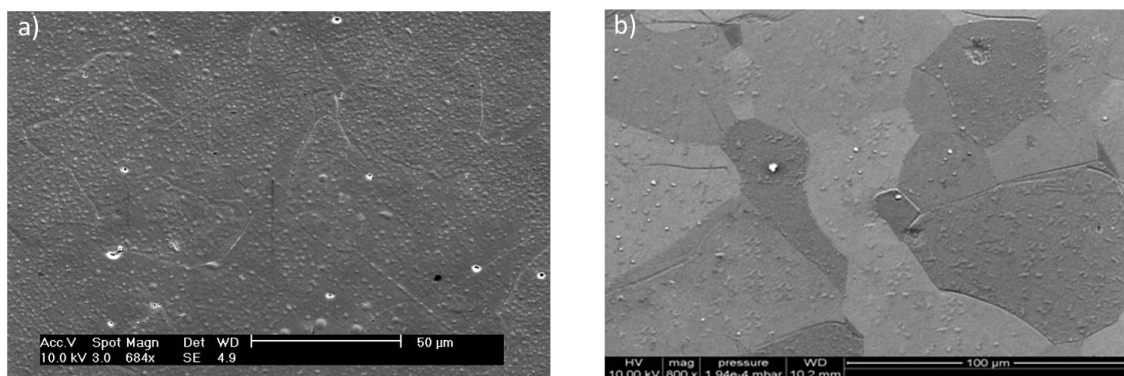


Abb. 4.20: REM-Aufnahmen: a) der YSZ-Schicht mittlere Qualität, b) der optimierten Proben

schiedlich. YSZ-Schichten, die in reiner Ar/H₂-Atmosphäre hergestellt wurden, waren sauerstoffdefizitär und hatten gegenüber in Ar/O₂ gesputterten YSZ-Schichten eine leicht bräunliche Verfärbung. Wurden diese YSZ-Schichten mit Sauerstoff beladen, indem sie in Ar/O₂-Atmosphäre weiter deponiert und nach der Deposition langsam mit einem Temperaturgradient von -10 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, so verschwand diese Verfärbung. Diese Prozedur erwies sich auch als notwendig, damit bei der späteren Beschichtung mit YBCO, den YBCO-Schichten der Sauerstoff nicht durch sauerstoffdefizitäres YSZ entzogen wird [56]. Das wesentliche Problem bei der YSZ-Deposition auf CeO₂ gepufferten, metallischen Substratbändern stellt die Oxidation des Substrats dar, die zum Abplatzen des Filmes führen kann.

Sauerstoff-Empfindlichkeit und Rissbildung von CeO_2/NiW -Schichten

Bei der Deposition von YSZ auf den CeO_2 -gepufferten Nickelbändern durch den HF-Sputterprozess werden die Substrate auf Temperaturen zwischen 610°C und 700°C in einer Sauerstoffatmosphäre von 0,5 mbar gebracht. Unter diesen Bedingungen kommt es auch bei vor der YSZ-Deposition rissfreien Pufferschichten zu einer Rissbildung, wie sie in Abbildung 4.21 zu sehen ist.

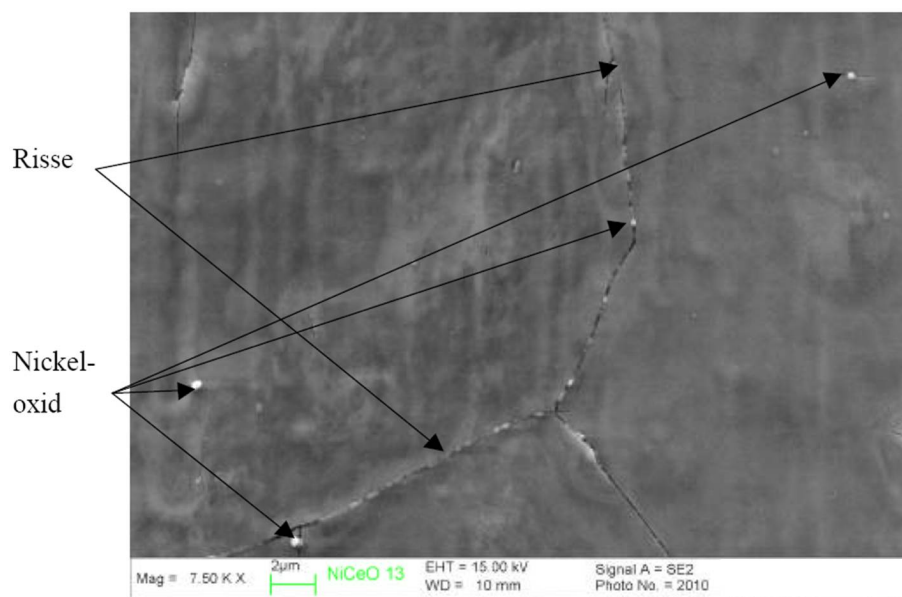


Abb. 4.21: SEM-Aufnahme einer 100 nm dicken CeO_2 -Pufferschicht auf einem Ni-Substrat bei 7500-facher Vergrößerung nach dem Aufheizen in Sauerstoffatmosphäre [50]

Diese Risse unterschieden sich von denen, die direkt nach der Pufferdeposition entstehen, da sie bevorzugt entlang der Korngrenzen verlaufen und fast nie die Oberfläche von Körnern queren. Die Risse sind in optischen Interferenzkontrastmikroskopien nicht zu sehen. Sie konnten erst durch SEM-Aufnahmen entdeckt werden. In den Rissen kommt es zu einer Bildung von Nickeloxid, das in der Abbildung 4.21 in Form von helleren Auswüchsen sogenannten „Aufblühungen“ im Bereich der Risse zu sehen ist. Da die verschiedenen Materialien unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen, können Temperaturveränderungen mechanische Spannungen verursachen. Weil der CeO_2 -Film durch Inselwachstum auf der Nickel-Oberfläche aufwächst und die Gitterfehlanpassung zwischen Nickel und CeO_2 sehr klein ist, ist nachgewiesen 4.2.1.2, dass während der CeO_2 -Deposition kaum mechanische Spannungen auftreten.

4.3.2 Deposition einer weiteren CeO_2 -Schicht auf YSZ/ CeO_2 /NiW Mehrlagen

Zur optimalen Strukturanpassung für epitaktisches Schichtwachstum wird bei der YBCO-Bandleiterherstellung nach dem Wuppertaler Verfahren nach Abscheiden der YSZ-Pufferschicht eine weitere Ceroxid-Pufferschicht auf dem bereits mit 30 nm Ceroxid und 600 nm YSZ-beschichteten Nickelsubstrat aufgebracht. Versuche, den YBCO-Supraleiter direkt auf die YSZ-Pufferschicht aufzubringen, scheiterten an der sich dann nicht optimal ausbildenden Kristallstruktur des YBCO. Es wurde jedoch gezeigt, dass Ceroxid-Schichten mit guten Textur auf YSZ-Schichten aufgebracht werden können. Die Abscheidung der dritten und letzten Pufferschicht auf dem Nickelsubstrat erfolgt wie schon bei der YSZ-Pufferbeschichtung mit Hilfe des magnetronunterstützten HF-Sputterverfahrens. Im Gegensatz zur beschriebenen YSZ-Abscheidung durch HF-Sputtern wird beim HF-Sputtern von Ceroxid die Prozessgasatmosphäre während der Deposition nicht gewechselt, es wird ausschließlich in Argon-Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von etwa 0.05 mbar gearbeitet. Ansonsten ist das Abscheideverfahren von Ceroxid dem von YSZ sehr ähnlich, die Gasentladung (Plasma) wird jedoch schon während der Aufheizphase des Substrats (60 min bei ca. 0,1 mbar in Ar/O_2 -Atmosphäre) gezündet.

Die Röntgenstrukturuntersuchung an der 3-fach-Pufferschicht Architektur zeigt, dass auch die dritte Ceroxid-Pufferschicht in der richtigen Orientierung aufgewachsen ist. Einzelne Proben wurden auch mit ϕ und ω -Scans eingehender charakterisiert. Das Ergebnis einer $\Theta - 2\Theta$ -Untersuchung ist in Diagramm 4.22 dargestellt.

Wie schon bei den einlagigen Pufferschichten lässt sich wieder erkennen, dass die Puffermaterialien phasenrein in der (100)-Orientierung aufwachsen und keine Fehlorientierung der Puffer im Rahmen der Messgenauigkeit nachgewiesen werden kann. Typisch für die Mehrfachpufferschichten ist die leichte Verbreiterung am Fuß des CeO_2 -Peaks bei $33,2^\circ$ [50]. Die Ursache für diese Verbreiterung ist bisher ungeklärt. Die Verbreiterung wurde bei manchen Pufferschichtsystemen der CeO_2 -YSZ- CeO_2 -Architektur beobachtet [50]. Wahrscheinlich ist die erste Pufferschicht von nur 30 nm Dicke die Ursache für dieses Signal [50].

Der verschobenen Lage des Peaks könnte dagegen zum Beispiel eine erhöhte Sauerstoffdefizienz zu Grunde liegen [50]. Der Peaklage von etwa $32,9^\circ$ lässt sich eine Sauerstoffstöchiometrie von ungefähr $\text{CeO}_{1,9}$ zuordnen. Dieser Wert könnte für Bulk-Material bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht vorkommen. Eventuell sind dünne Schichten aber grundsätzlich sauerstoffdefizienter als Vollmaterial. Ein anderer Grund für die Verschiebung könnte aber auch in einer Verzerrung des

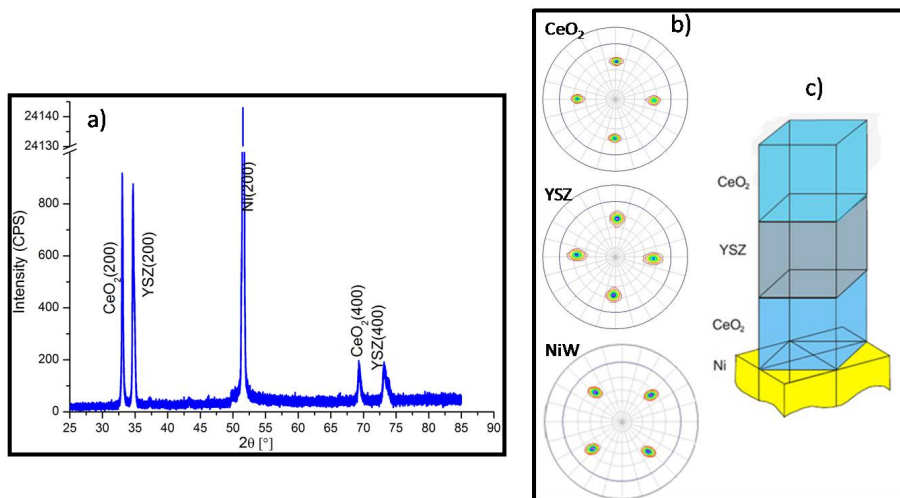


Abb. 4.22: a) $\Theta - 2\Theta$ -Scans an $CeO_2/YSZ/CeO_2/NiW$. b) Vergleich von Polfiguren an NiW (111), CeO_2 (111) und YSZ (111). c) Relative Lage der Kristallgitter zueinander von NiW und darauf epitaktisch abgeschiedenem CeO_2 und YSZ (um 45° verdreht)

CeO_2 -Gitters bei der geringen Schichtdicke von 30 nm liegen [50]

4.3.3 Mechanische bzw. physikalische Stabilität von Substrat-Puffer-Systemen

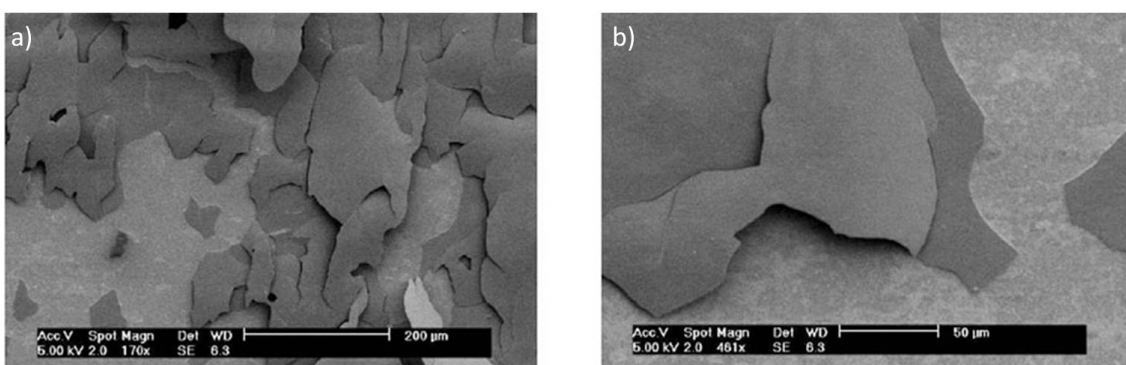


Abb. 4.23: REM-Aufnahmen abgeplatzten Schichten

Im Laufe der Untersuchungen wurde ein Ab- bzw. Aufplatzen der Pufferschichten beobachtet.

Während bei einigen Proben die aufgetragenen Schichten erst bei mechanischer Belastung abplatzen, konnte eine ähnliche Anzahl von Bändern nur bereits beschädigt aus der Anlage ausgebaut werden. Mikroskopische Untersuchungen (Abb.4.23) zeigten sehr zerklüftete Gebiete mit unterschiedlichen Farbnuancen. Hierbei war

besonders bemerkenswert, dass insgesamt bis zu sieben unterschiedliche Farben ausgemacht werden konnten. Bei einem System aus Substrat und drei, bzw. wenn man die beiden unterschiedlichen Prozesse der YSZ-Beschichtung einzeln betrachtet, vier Pufferschichten sprach dies für eine sehr komplexe Struktur, bei der einzelne Schichten nur teilweise abgeplatzt oder bereits während der Beschichtung unterschiedlich dick aufgetragen worden waren. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden weitere Aufnahmen in höherem Auflösungsbereich gemacht. Es zeigte sich, dass das Abplatzen meist durch eine Art Blasenbildung hervorgerufen wurde. Ob es sich hierbei um einen Effekt durch Einschluss von Prozessgas oder aber durch unterschiedliche Temperatúrausdehnungskoeffizienten verursachte mechanische Spannungen handelte, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Für die weitere Optimierung der Prozesse war es nun erforderlich, festzustellen, welche Schicht(en) letztendlich vom Abplatzen betroffen waren. Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM) sollte an den Kanten der einzelnen Schollen das Höhenprofil bestimmt werden, um so auf die entsprechenden Schichten zu schließen. Sollte der Höhenunterschied im Bereich

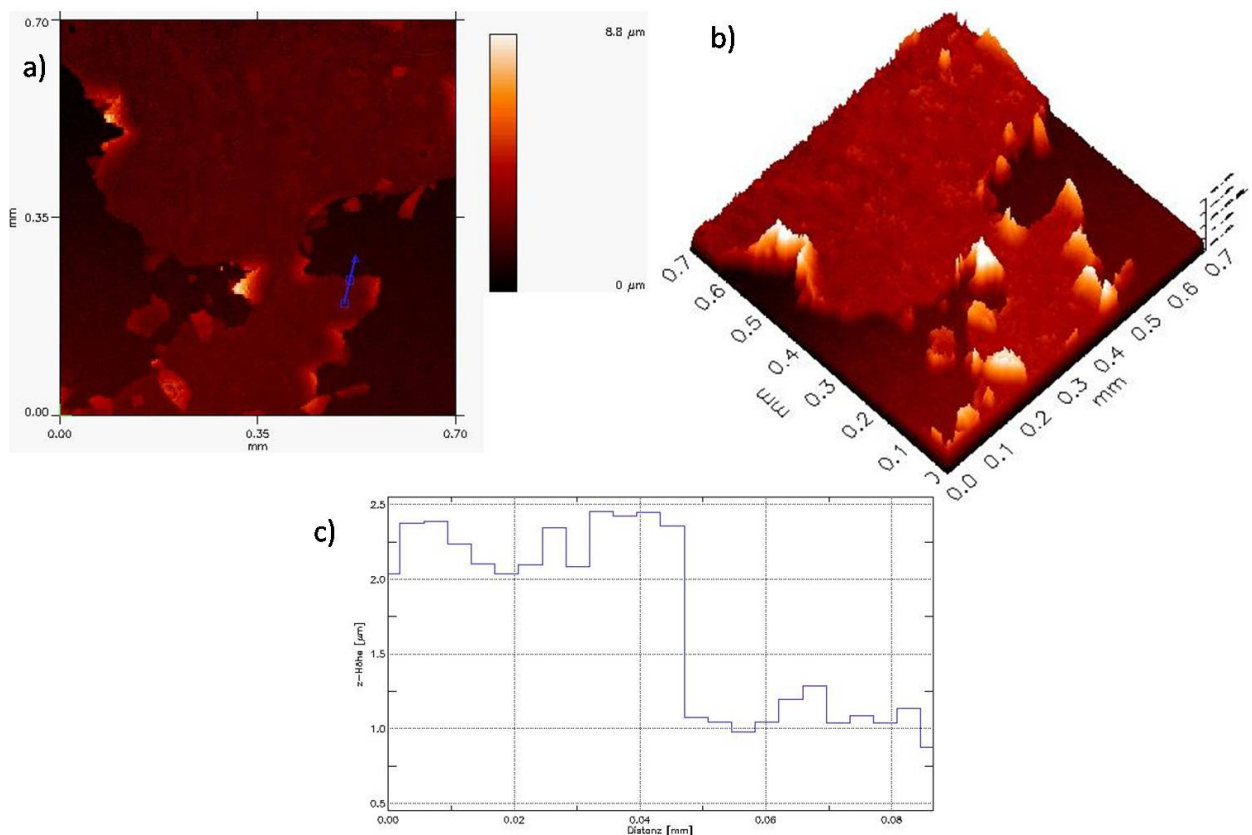


Abb. 4.24: a) AFM-Scan der gleiche Stelle, sichtbar sind 3 Ebenen, von denen die unterste ausserhalb des Messbereichs liegt. ; b) AFM 3D Virtualisierung der abgeplatzte Stelle, noch nicht komplett abgelöste Deckschicht erkennbar; c) Profilmessung an markierte Stelle in a), der Höhenunterschied beträgt ca. 1,2.

von bis zu 100 nm liegen, so wäre nur die oberste CeO_2 -Schicht betroffen. Bei größeren Höhenunterschieden muss es sich dann um Defekte an der darunterliegenden YSZ-Schicht handeln. Aus den Aufnahmen des REM konnte nicht festgestellt werden, welche Schicht(en) letztendlich vom Abplatzen betroffen waren. Gründe hierfür waren zum einen die möglichen Einschlüsse von Gas zwischen Substrat und abgeplatzter Schicht sowie das Wegbiegen der Schollenkanten von der Substratoberfläche. Hieraus würden sich Höhenunterschiede ergeben, die außerhalb des Messbereiches des AFM liegen können. Ein weiteres Problem tritt durch die Benutzung des „Contact-Mode“ des AFM auf. Sollte die Haftung zwischen Schichtpartikeln und Substrat zu gering sein, könnte der Partikel von der Spitze verschoben werden. Eine Beschädigung der AFM-Spitze wäre ebenso denkbar. Bei der hier untersuchten Probe wurden Höhenunterschiede von $1,2\ \mu\text{m}$ gefunden. Abbildungen 4.24a), b) und c) zeigen eine Aufnahme einer Kante mit Höhenunterschied von ca. $4000\ \text{nm}$. Daraus lässt sich vermuten, dass die gesamte Pufferschichten vom Substrat abgeplatzt ist

Untersuchung mit Röntgenfluoreszenz

In der Arbeitsgruppe Frahm wurde ein Arbeitsplatz zur orts aufgelösten Röntgenfluoreszenzmessung aufgebaut [60]. Mit dieser Untersuchungsmethode ist es möglich, Informationen über die flächige Schichtzusammensetzung der abgeplatzten Probe zu erhalten.

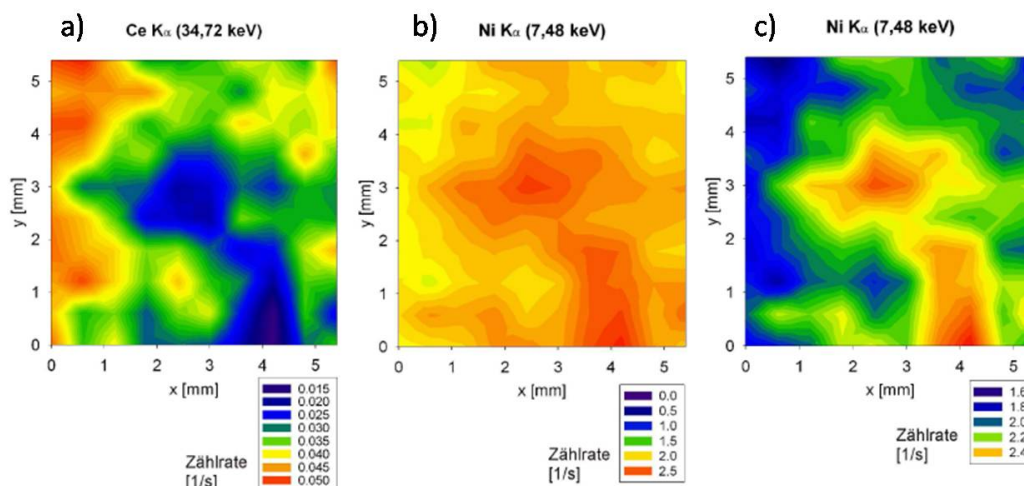


Abb. 4.25: a) Verteilung der Cer- K_α -Intensität, b) Zählrate von Ni- K_α , c) Auftragung der Ni-Fluoreszenz mit angepasster Skalierung (Blende: $0,6\ \text{mm} \times 0,6\ \text{mm}$, Integrationszeit pro Spektrum: $60\ \text{s}$, 100 Einzelspektren)[60].

Die Probe wurde hierzu in den Probenhalter der neuen Apparatur eingesetzt. Es wurde ein quadratischer Ausschnitt von $5\ \mu\text{m}$ abgetastet. Anschließend wurden die gewonnenen Daten für die Elemente Ni, Ce, Y und Zr geplottet. Aus den erzeugten Bildern

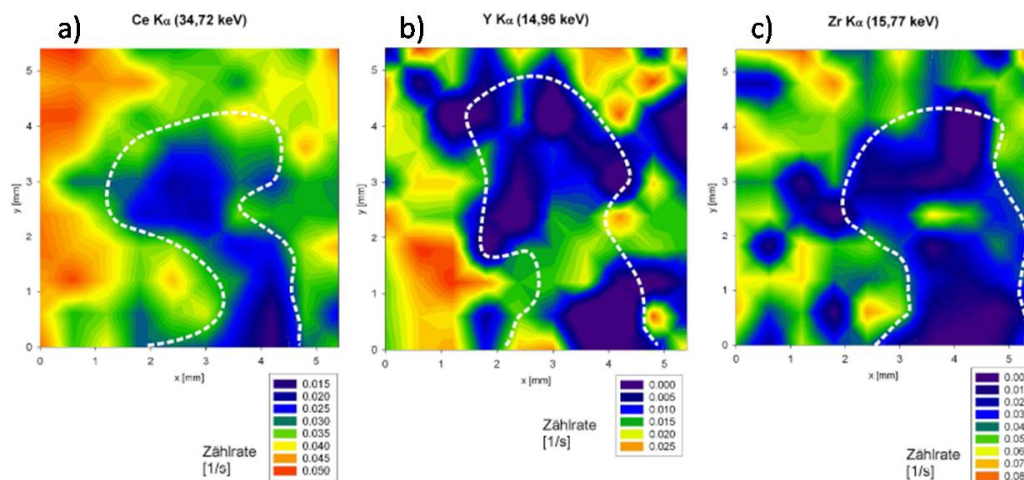


Abb. 4.26: a) Fluoreszenz der CeO_2 -Schicht, b)/c): Intensität der Elemente der YSZ-Schicht (Blende: $0,6\text{ mm} \times 0,6\text{ mm}$, Integrationszeit pro Spektrum: 60 s, 100 Einzelspektren). [60]

(Abb. 4.26) ist zu erkennen, dass die Intensität des Cer komplementär zur Intensität des Nickel abnimmt. Dieses Verhalten ist bei allen drei Elementen (Cer, Y, Zr) der Pufferschichten sichtbar. Die Bereiche mit den geringen Intensitäten stimmen relativ gut überein. Als Ergebnis dieser Untersuchung kann man feststellen, dass die komplette Pufferstruktur vom Nickelsubstrat weg geplatzt ist.

Das Verfahren der Röntgenfluoreszenz hatte bereits bei der Bestimmung der Ober-

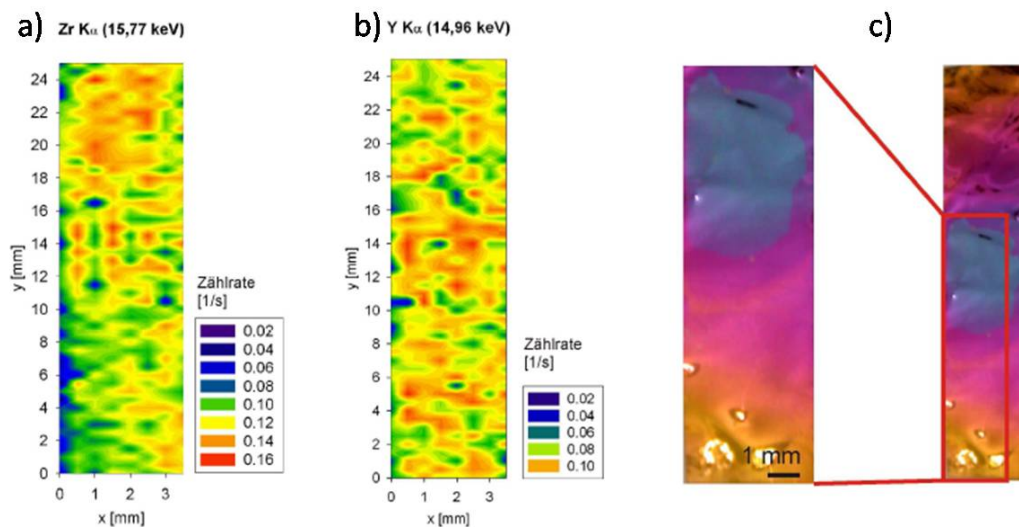


Abb. 4.27: XRF-Oberflächenabtastung von nicht abgeplatzter Probe; a) und b) Zr- und Y- K_{α} -Zählraten in YSZ-Schicht (Blende: $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, Integrationszeit pro Spektrum: 45, 408 Einzelspektren); c) Optisches Bild der untersuchten Probenoberfläche [60].

flächenstruktur bei den abplatzenden Schichten brauchbare Ergebnisse geliefert. Im

Rahmen der weiteren Zusammenarbeit wurden die beiden Proben großflächig abgetastet [60, 61].

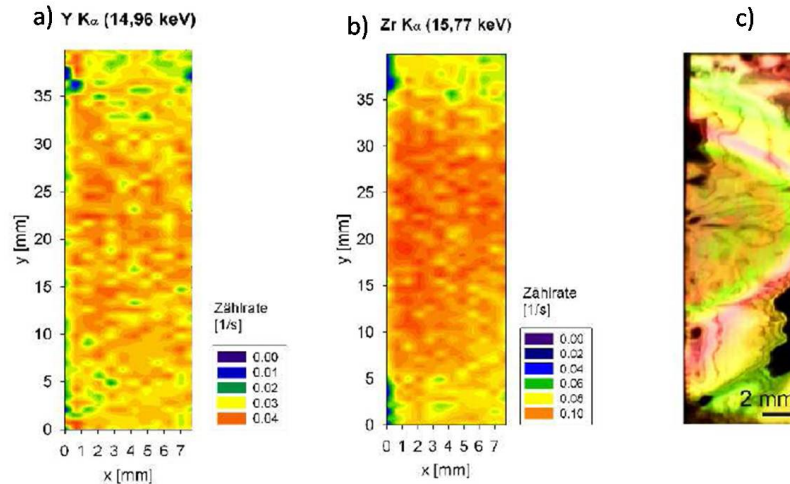


Abb. 4.28: a) und b) XRF-Oberflächenabtastung; c) Optisches Bild (Blende: $0,7\text{ mm} \times 0,7\text{ mm}$, Integrationszeit pro Spektrum: 60 s , 696 Einzelspektren) [60].

Als erstes Ergebnis konnte festgestellt werden, dass keine der beiden Proben Defekte an der Oberfläche aufwies. Damit steht endgültig fest, dass die Probleme bei der Messung der Proben mit dem Profilometer nicht durch das mögliche Fehlen der Pufferschichten entstanden sind. Neben der Auswertung als Oberflächenscan konnten aus den über die x-Achse gemittelten Intensitäten auch ein Schichtdickenprofil sowie das Verhältnis von Y zur Zr in der Zusammensetzung der Schicht erstellt werden. Aus den erstellten XRF-Bildern ergibt sich für die Intensitäten von Zr und Y ein Maximum bei $y = 22\text{ mm}$. Auch im ermittelten Schichtdickenprofil ist dies zu erkennen. Es fällt weiterhin auf, dass der Y -Gehalt über die komplette Probe relativ konstant bleibt. Der Zr -Anteil steigt jedoch zur Mitte der Probe hin deutlich an. Das verwendete Target verfügte über eine Beimengung von $13,7\text{ mol}\%$ Y_2O_3 . Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von Y zur Zr von $27 : 73$. Das über die Röntgenfluoreszenz ermittelte Verhältnis lag deutlich etwas oberhalb, war aber mit $34 : 66$ schon relativ gut bestimmt. Bisher war man davon ausgegangen, dass mit dem verwendeten Sputterprozess das Targetmaterial nahezu $1 : 1$ auf dem Substratband abgeschieden wird. Die XRF-Untersuchung lässt jedoch Zweifel daran aufkommen.

4.4 Sukzessive Mikrostruktur- und Mikrotexturuntersuchungen im markierten Bereichen

Im folgenden wurde die Bandoberfläche Schicht für Schicht im markierten Bereich untersucht. In sofern wurden wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben Mikromarkierungen auf dem Band angebracht. Zur Untersuchung der Oberfläche wurde zuerst eine mikroskopische Aufnahme (Abb. 4.29) von ungefähr $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ um die kleinen Markierungen herum erstellt (die kleinen Markierungen befanden sich im Mittelpunkt des Bildes). Im weiteren Verlauf wurde dann die Vergrößerung erhöht, so dass ein Bildbereich von $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ um die kleinen Mikromarkierungen herum aufgenommen wurde. Diese Aufnahmen wurden jeweils mit einem Lichtmikroskop,

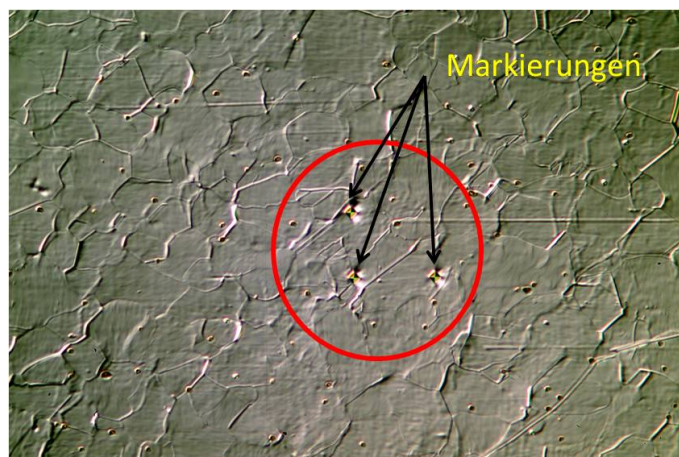


Abb. 4.29: *Übersichtsaufnahme der Markierten Probe mit dem Interferenzkontrastmikroskop: Drei Markierungen sind in der Bildmitte zu sehen. $400 \times 400\ \mu\text{m}$.*

Rasterelektronenmikroskop (REM) und Profilometer (CWL und AFM) angefertigt. Ferner erhöhte man in einem zusätzlichen Schritt die Vergrößerung weiter, so dass sich gezielt einzelne Körner abbildeten, und mindestens eine Markierung in der Aufnahme erhalten war. Diese Bilder wurden jeweils mit Hilfe des Interferenzkontrastmikroskops, REM, CWL und AFM erstellt. Der gesamte Vorgang wurde jeweils nach jeder Deposition einer weiteren Pufferschicht an gleichen Positionen wiederholt. Zur nachträglichen Untersuchung der großflächigen Schichtqualität wurde vor jeder Beschichtung ein Stück des Bandes abgeschnitten und archiviert.

4.4.1 Interferenzkontrastmikroskopie Untersuchung

Die Abbildung 4.30 zeigt eine Serie von lichtmikroskopischen Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Beschichtung. In der Mitte befinden sich jeweils

die gleichen Markierungen mit der Bezeichnung A, B und C. Die Bildausschnittgröße der Probe beträgt $220\ \mu\text{m} \times 310\ \mu\text{m}$. Zur genaueren Untersuchung der Vorgänge an den Korngrenzen und in bestimmten Kornbereichen können aus den gewonnenen Aufnahmen die Mikrostrukturänderung ermittelt werden. Neben einem qualitativen Eindruck über die Substrate und Pufferschichten-Wachstum, den die Interferenzkontrastmikroskopie liefern, erhält man so zusätzlich quantitative Aussagen bezüglich der Mißorientierung benachbarter Messpunkte.

Abbildung 4.30 a) zeigt das NiW-Substratband, wobei das Grooving der Korngren-

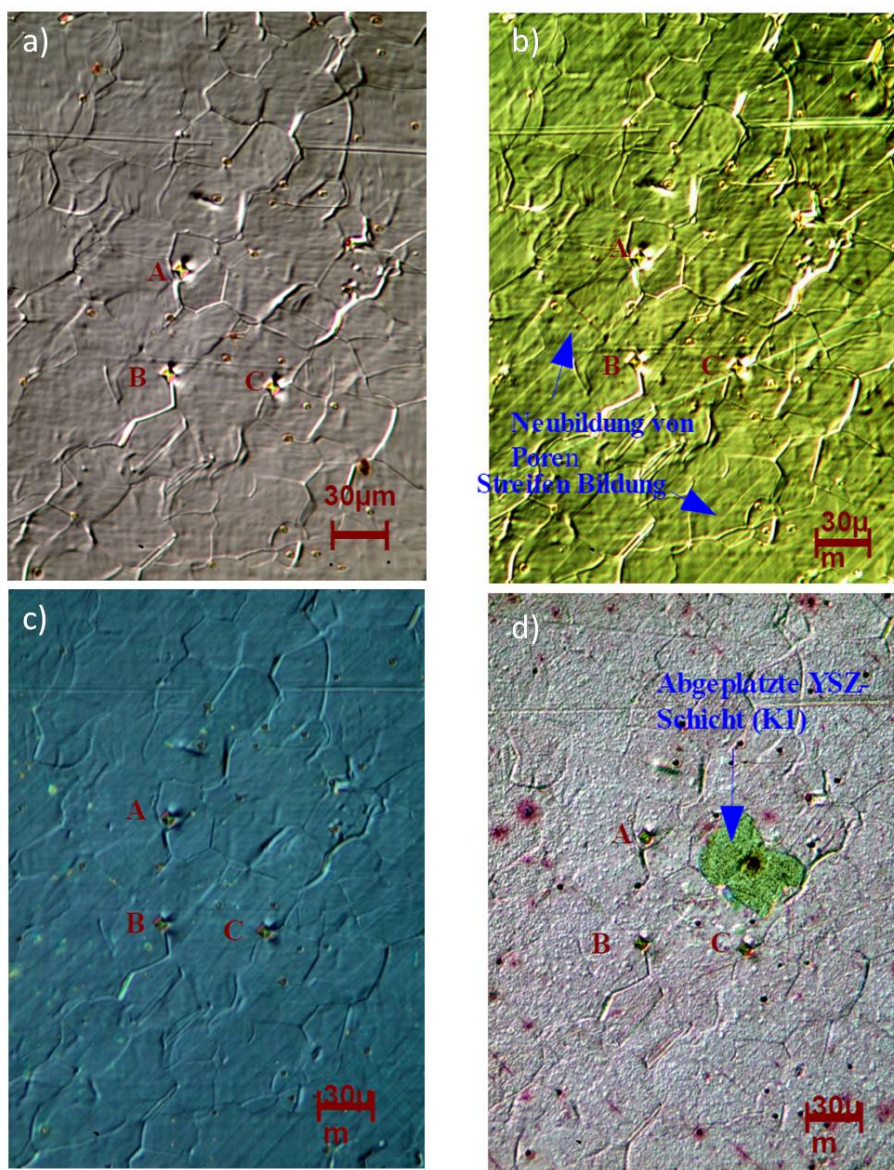


Abb. 4.30: Lichtmikroskopischen Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Beschichtung: a) unbehandeltes NiW-Band; b) Nach der Rekristallisation; c) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; d) YSZ-beschichtetes NiW-Band.

zen hier stark ausgeprägt ist. Desweiteren wirkt das Bild sehr kontrastreich. Dieses

lässt darauf schließen, dass die Topographie des Bildes bezüglich der *out-of-plan*-Orientierung der Körner starke Unterschiede aufweist. Innerhalb des Bildes ist eine waagrecht, parallel verlaufende, wellige Struktur zu erkennen, welche sich aufgrund des herstellungsbedingten Kaltwalzvorgangs ausbildet.

In Abbildung 4.30 b) ist der gleiche Bildausschnitt dargestellt, jedoch nach der Rekristallisation. Die starke grüne Färbung des Bildes ist eine Folge der Interferenzmikroskopischen Aufnahme, und entspricht nicht der Farbe der Oberfläche. Die Probe war während der Untersuchung aufgrund der anfangs verwendeten Klebepads, stark verknickt. Innerhalb des Bildes zeigen sich diagonal verlaufende dünne Streifen, die eine Folge der Stauchung während des Verknickens sind. Desweiteren zeigen sich auf dem Bild neu entstandene kleine Poren, die durch der Rekristallisation verursacht sind. Im Bezug auf die Korngrenzen, und das Kontrastverhältnis der Körner untereinander entspricht das Bild dem Bildausschnitt vor der Rekristallisation. Dies wird besonders deutlich, wenn man die beiden Bilder in Grauwertdarstellung betrachtet und die Grauspektren einander anpasst.

Die Abbildung 4.30 c) zeigt den gleichen Bildausschnitt nach der CeO_2 Beschichtung. Das Kontrastverhältnis der Körner untereinander ist trotz starker Anhebung des Kontrastes relativ schwach. Die einzelnen Körner wirken relativ eben. Desweiteren ist insbesondere das Grooving der Kleinwinkelkorngrenze schwacher ausgeprägt. Die kleinen Poren, die während der Rekristallisation neu entstanden sind, zeigen sich auf dem Bild nach der Beschichtung, als „Farbunebenheiten“. Vereinzelt ist es auch hier zur Neubildung von Poren gekommen. Die während des Verknickens der Probe entstandenen, diagonal verlaufenden Streifen, wirken nach der CeO_2 -Beschichtung ebenfalls schwacher. Die CeO_2 -Schicht hat eine leicht spachtelnde Wirkung für sehr kleine Unebenheiten der Probenoberfläche. Im allgemeinen wird die Topographie der Oberfläche jedoch aufgrund der CeO_2 -Schicht nicht verändert. Bei den Farbunebenheiten im Bild, links neben der B Markierung handelt es sich um Rückstände, die bei der Reinigung mit Isopropanol entstanden sind.

Der Bildausschnitt der Abbildung 4.30 d) zeigt die Probenoberfläche nach der YSZ Beschichtung. Die Oberfläche wirkt im allgemeinen sehr rauh infolge der kugelförmigen YSZ-Abscheidung. Diese sog. Nibbels sind gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. Als Ursache hierfür kommt eine zu niedrige Substrattemperatur während der YSZ Beschichtung in Betracht, weil sich auf der Substratoberfläche während der Beschichtung ganze YSZ-Cluster abscheiden, und sich diese infolge einer zu niedrigen Substrattemperatur nicht kristallin positionieren. Die Ausprägung des Groovings ist nur noch sehr schwach sichtbar, andererseits sind die Poren klar ersichtlich. Auf dem Bild sind rote punktförmige Stellen erkennbar. Diese haben sich bevorzugt an den Stellen gebildet, wo auf dem Bild nach der CeO_2 -Schicht Farbunebenheiten wa-

ren. Etwas oberhalb der C. Markierung befindet sich eine abgeplatzte Stelle (k1). Das Korn, welches sich an dieser Stelle befindet, zeigte auf den vorherigen Bildern ein sehr stark ausgeprägtes Grooving, wobei es sich um eine Großwinkelkorngrenze handelt. Inwieweit die abgeplatzte Stelle hiermit im Zusammenhang steht ist unklar.

4.4.2 Profilometer Messungen

Die folgenden Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen, wie im vorherigen Kapitel, sukzessive Untersuchungen an Markierten Oberflächen nach jeder Schichtdeposition, jedoch wurden diese Aufnahmen mit Hilfe eines Profilometer (CWL und AFM) erstellt. Die Profilometer-Aufnahmen werden in der dreidimensionalen Darstellung gezeigt, um die Entwicklung der Oberflächenstruktur, der Rauheit sowie der Korngrenzenbeschaffenheit (Tiefe und Breite) an einer identischen Probenposition vor und nach der einzelnen Schichten zu untersuchen.

Die Oberflächenmorphologie der ersten und zweiten PufferSchichten (CeO_2 und

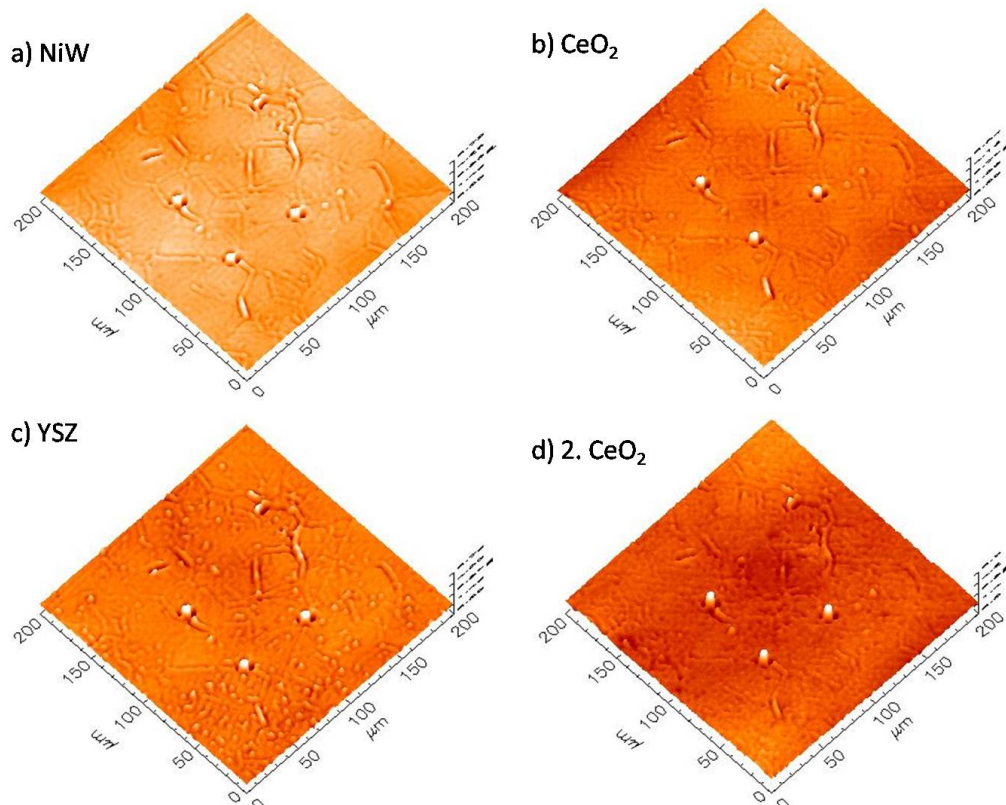


Abb. 4.31: Sequenz von Profilometer Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Pufferschicht Deposition: a) unbehandeltes NiW-Band; b) Nach der Rekristallisation; c) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; d) YSZ-beschichtetes NiW-Band.

YSZ) zeigen die typischen clusterförmigen Bereiche zusammenwachsender Körner

(Nibbels). Sie sind als kleine, helle, homogen verteilte Bereiche in den Abbildungen 4.31 b), c) und d) zu erkennen. Allerdings in Abb. 4.31 nach der zweiten CeO_2 Beschichtung (Abb. 4.31 d)), hat sich hierbei leicht verringert.

In den Abbildungen 4.32 sind außerdem deutlich die Korngrenzen des NiW-Substrats

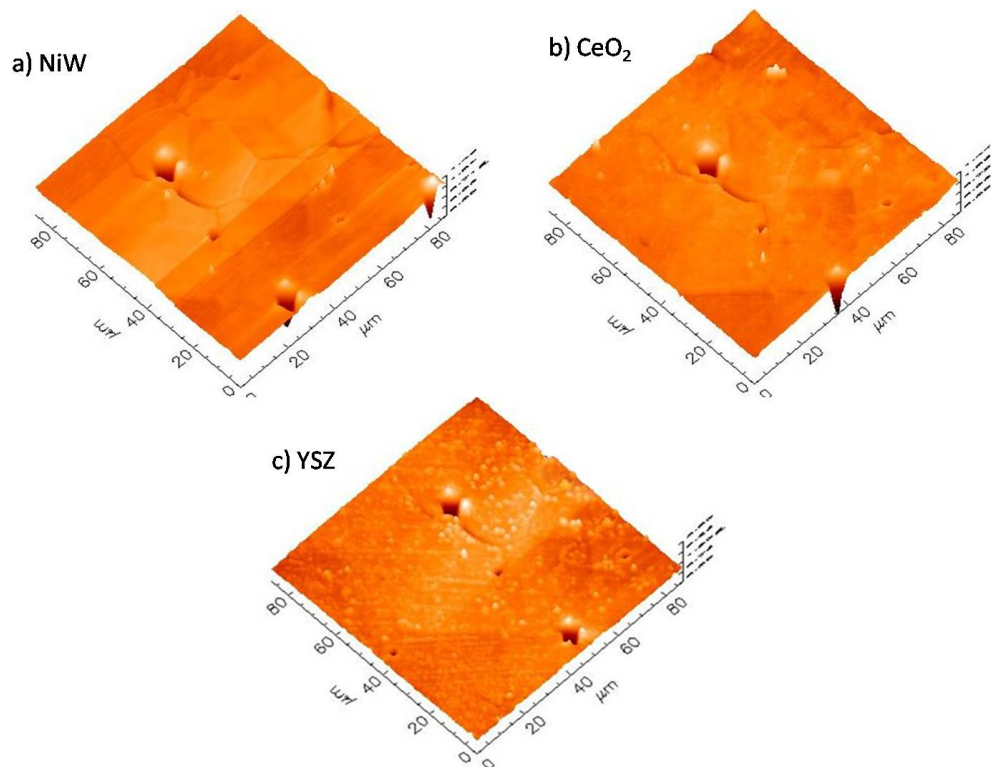


Abb. 4.32: Sequenz von AFM Aufnahmen des markierten Bereichs: a) Nach der Rekristallisation; b) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; c) YSZ-beschichtetes NiW-Band

zu sehen, der gleicher Verlauf ein Beleg für die identische Probenposition ist. Die Korngrenzengräben geringer Tiefe und Breite verschwinden nach Abscheidung der Schichten. Um zu bestimmen, in welchem Maße die Korngrenzen von gepufferten NiW-Bänder, d. h. allgemein mit zunehmender Schichtenanzahl der Pufferschichten, überwachsen werden, wurde an ausgewählten Korngrenzen (Abb. 4.32) die Tiefe und Breite bestimmt. Die Messergebnisse sind zusammen mit der Entwicklung der Rauheit von NiW-Substrat bis zur zweiten CeO_2 -Schicht in Abb. 4.34 dargestellt. Die Rauheit die innerhalb eines Ni-Korns an einem Messbereich von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ bestimmt wurde, nimmt von der ersten CeO_2 ($R_{rms} \cong 1,9\ \text{nm}$) zur YSZ-Schicht ($R_{rms} \cong 3,4\ \text{nm}$) zu. Von YSZ-Schicht zur zweiten CeO_2 ($R_{rms} \cong 3,3\ \text{nm}$) sogar eine geringere Abnahme der Rauheit. Dies spricht für ein sehr gutes epitaktisches Wachstum der Pufferschichten aufeinander. Eigentlich könnte man für die Rauheit der zweiten CeO_2 -Schicht einen größeren Wert erwarten, der sich aus der Rauheit

der Unterlagen (YSZ-Schicht) und der der CeO_2 ergibt. Wahrscheinlich erfolgt bei physikalischen Abscheidungsverfahren aus der Gasphase, im Vergleich zu allgemeinen Abscheidungsverfahren, eine bessere *Anpassung* weiterer Schichten auf die Oberfläche bereits abgeschiedener Schichten. Die Rauheit des NiW-Substrat beträgt $R_{rms} \cong 0,8 \text{ nm}$ und ist damit sehr gering.

Die Korngrenzentiefe nimmt für tiefe (z. B. KG mit einer Tiefe von ca. 46 nm)

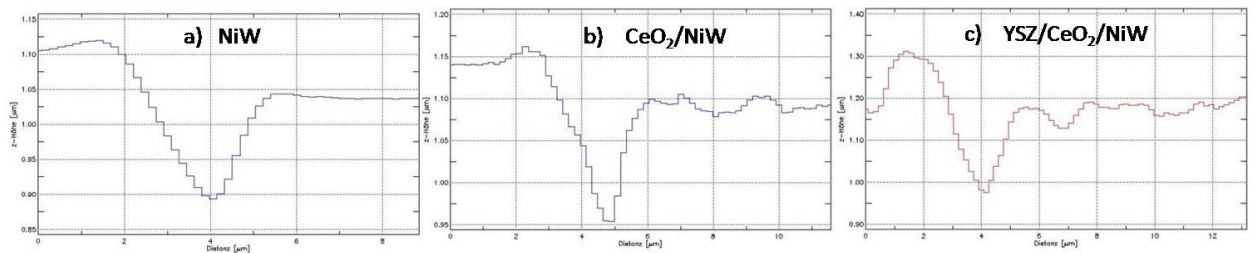


Abb. 4.33: Profilometer-Messungen an NiW (link), CeO_2 (Mitte), YSZ (Recht)

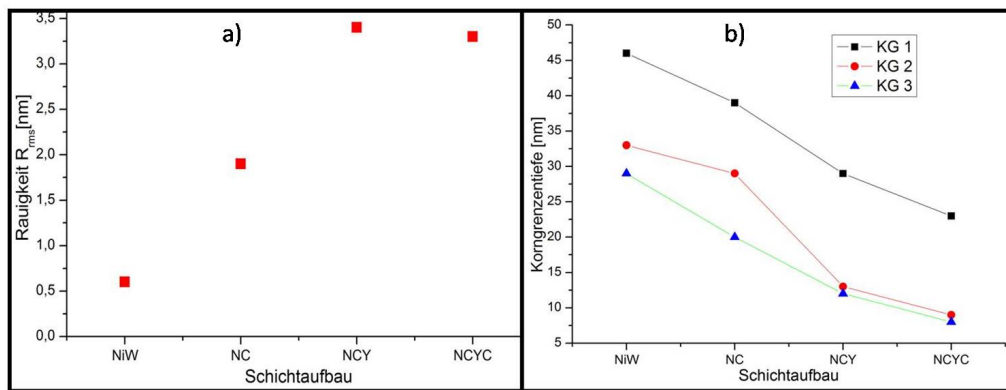


Abb. 4.34: Entwicklung der Rauheit innerhalb eines Ni-Korns (a) und der Korngrenzentiefe einer gepufferten Band (b) vom NiW-Substrat bis zur zweiten CeO_2 -Schicht.

und weniger tiefe Korngrenzen (z. B. KG mit einer Tiefe von ca. 13 nm) nach Abscheidung der zweiten CeO_2 -Schicht im Vergleich zum NiW-Substrat um mehr als die Hälfte ab. Die Korngrenzengraben werden somit auch bei der Abscheidung dicker Pufferschichten ($d_{puff.} \approx 670 \text{ nm}$) nicht vollständig geschlossen. Aufgrund des großen Fehlers bei der Bestimmung der Breite der Korngrenzengraben konnte keine Aussage deren Entwicklung getroffen werden. Tiefe Korngrenzen sind i. A. breiter.

4.4.3 REM Messungen

Die folgenden Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen, wie im vorherigen Kapitel, sukzessive Untersuchungen an Markierte Oberfläche nach jeder Schichtdeposition, jedoch wurden diese Aufnahmen mit Hilfe einem Rasterelektronen-Mikroskop (REM)

durchgeführt. Der Bildausschnitt beträgt hierbei $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$. Die Helligkeit eines Pixels, ist beim REM-Bild u. a. abhängig von dem Winkel den der Detektor mit dem entsprechenden Messpunkt auf der Probenoberfläche einnimmt. Somit gibt die Helligkeit des Korn Aufschluss über die out-of-Plan Orientierung des Korn. Bei dem Vergleich der verschiedenen REM Bilder ist der Winkel innerhalb der waagerechten Ebene, mit der die Probe in der REM-Anlage positioniert wurde. Die REM-Aufnahme von NiW-Substrat in Abbildung 4.4.3 wurde mit einem anderen Gerätetyp erstellt als die anderen REM-Aufnahmen. Diese zeigt die waagerechte verlaufende Struktur erkennbar, die aufgrund des Walzprozesses entstanden ist.

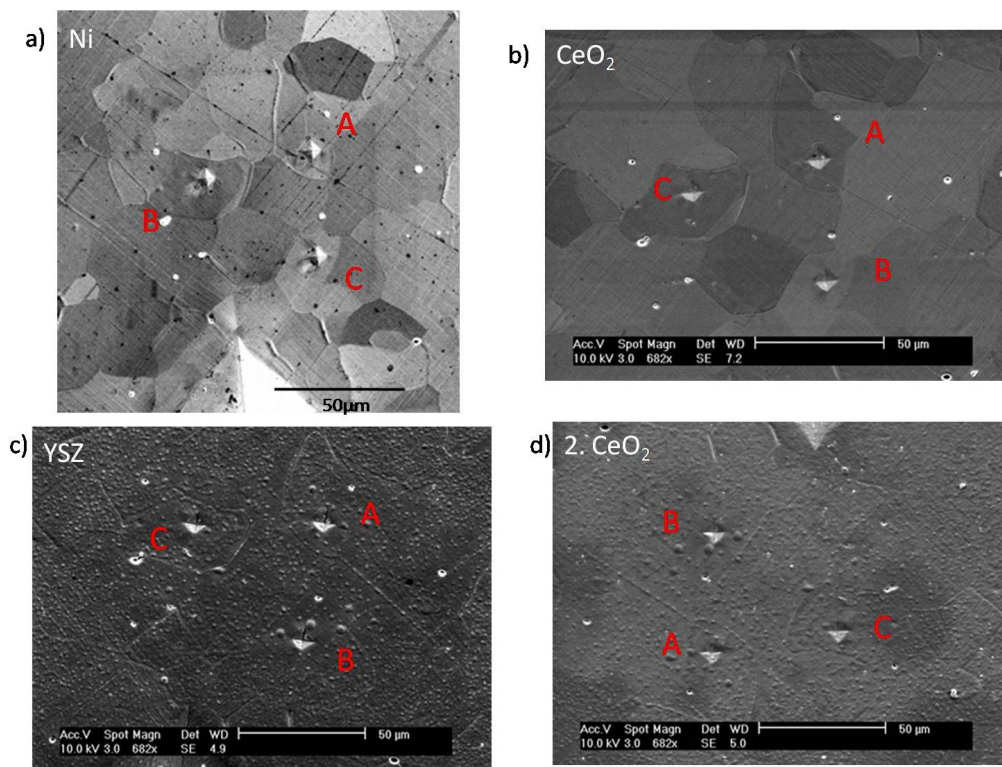


Abb. 4.35: Sequenz von REM Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Pufferschicht Deposition: a) NiW-Substrat, b) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; c) YSZ/ CeO_2 beschichtetes NiW-Band; d) CeO_2 /YSZ/ CeO_2 beschichtetes NiW-Band.

4.4.4 Lokale Mikrotextranalyse mittels EBSD

Für die lokale Mikrotextranalyse mittels EBSD wurde extra eine Probe herauspräpariert, um die Texturanalyse an die Markierte Stelle durchzuführen. Für die Bestimmung der Orientierungsänderung wurde der Bereich innerhalb der Markierungen mithilfe von EBSD-Scans erfasst und mit dem Ausgangszustand der Orientierungsverteilung verglichen. Dabei wurde eine Rückstreuenaufnahme von

dem Bereich gemacht, an dem dann EBSD-Mapping durchgeführt wurde (Abb.4.36). Sämtliche Orientierungsbestimmungen sind als ein Orientierungsverteilungsbild dargestellt, wobei die Farbkodierung der Körner in Abhängigkeit von ihrer Orientierung erfolgte. Zur Erklärung der Farbgebung ist unter der Abbildung der Farbverlauf für Fehlorientierungswinkel zwischen 0° und 60° angegeben. Die Korngrenzenwinkel benachbarter Körner sind ebenfalls kodiert dargestellt. Aus der folgenden Abbildung 4.40 kann der jeweilige Bereich der Korngrenzenwinkel unterhalb der Abszisse als Grauwert abgelesen werden. Die Korngrenzen der Orientierungsverteilungsbilder in Abbildungen 4.36 sind mit weiß für Missorientierungswinkel bis zu 5° , grau von 5° bis zu 15° , schwarz von 15° bis 50° und rot von 50° bis 60° markiert.

Da man eine (001)-Textur des Substrats und der Pufferschichten erwartet, ist ei-

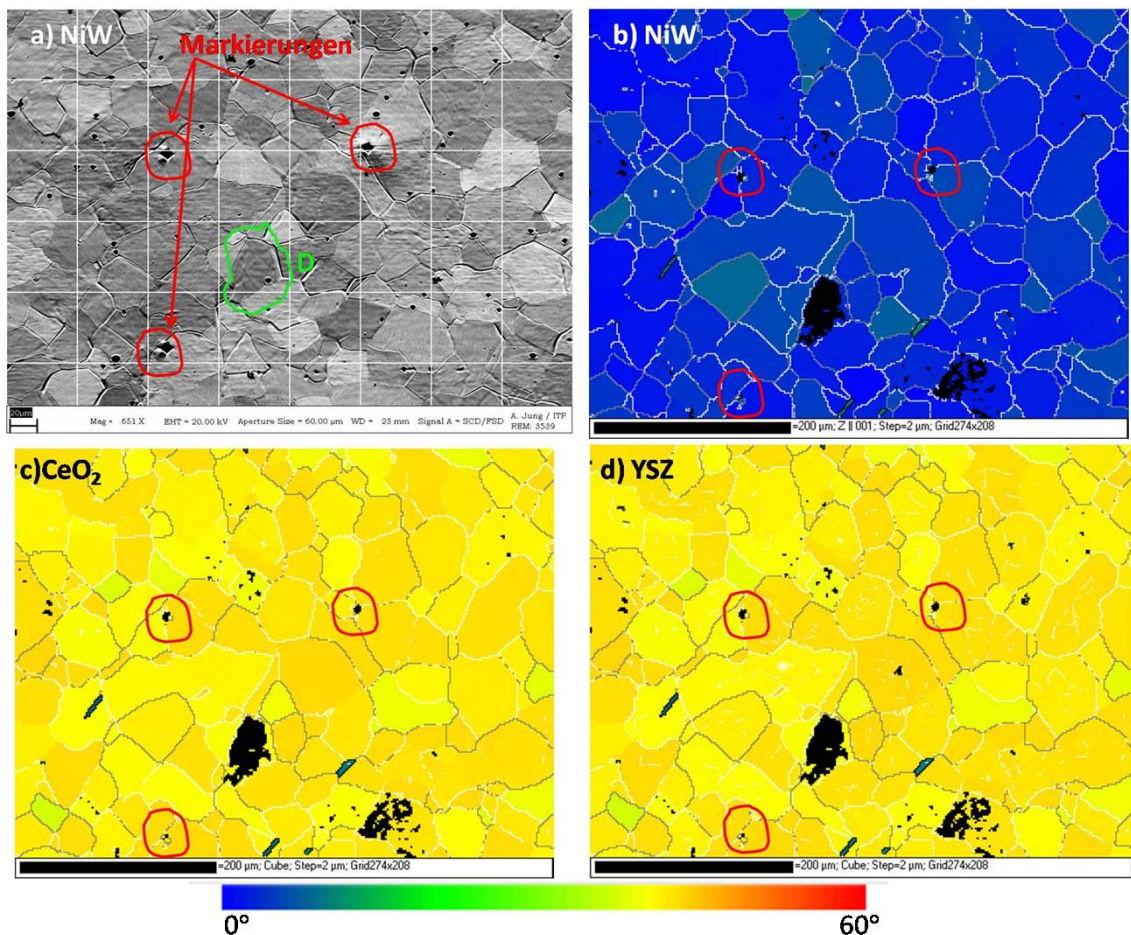


Abb. 4.36: Sequenz von Farbkodierte Orientierungsverteilungsbilder aus EBSD-Messung des analysierten Probenbereichs: NiW (b), CeO_2 (c) und YSZ (d), wo die einzelnen Orientierungen in Bezug auf eine Abweichung von der idealen Orientierung entsprechend dem Farbskala eingefärbt ist. Auf Körnern mit größeren Fehlorientierung oder amorph (schwarz farbkodiert) kann die Pufferschicht nicht mehr epitaktisch wachsen.

ne Texturkomponentendarstellung aufschlussreich, weil sie die Orientierungsabwei-

chung der [001] Richtung der Kristallite im Bezug auf eine äußere vorgegebene Richtung (Referenzrichtung) berücksichtigt. Das entsprechende Texturkomponentenhistogramm zeigt diese Orientierungsabweichung und die dazugehörige Farbskala (Abb.4.38). In Abbildung 4.36 ist die Normale der NiW-Substrat eine Referenzrichtung, da sie parallel zur Texturierungsachse ist. Die mit Blau markierten Kristallite in NiW-Oberfläche (Abb. 4.36 b)) sind perfekt ausgerichtet, d.h. ihre kristallographische [001] Richtung ist parallel zur Texturierungsachse. Die mit Grün gekennzeichneten Körner weisen eine Missorientierung bis zu 35° auf. Die gelben und roten Kristallite haben eine Orientierungsabweichung von 45° bzw. 60°. Die Schwarzen Bereiche sind nicht identifizierbare Stellen auf der Probenoberfläche. Diese Bereiche sind entweder Poren oder Körner mit größeren Fehlorientierung (amorph). Auf Körnern mit größeren Fehlorientierung oder amorph (schwarz farbkodiert) kann die Pufferschicht nicht mehr epitaktisch wachsen. Eine In-Plane Orientierungsänderung

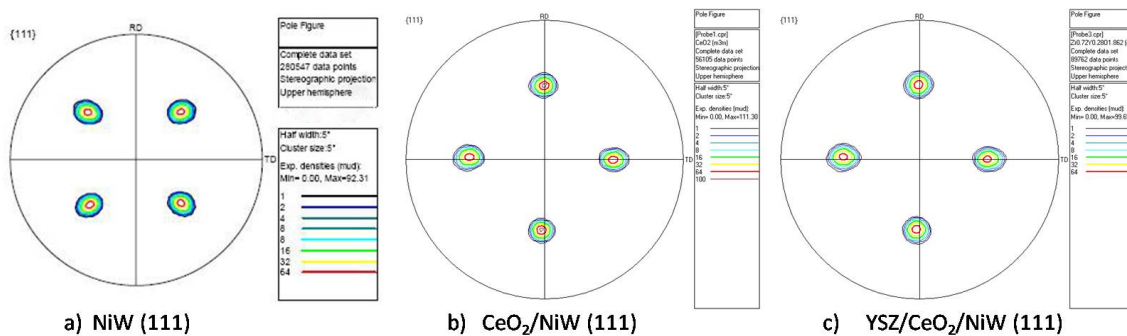


Abb. 4.37: Aus EBSD-Messungen berechnete (111)-Polfiguren eines Nickelbandes (a), b) CeO₂ /NiW, c) YSZ/CeO₂ /NiW.

hervorgerufen durch die Gitteranpassung der Pufferschichten und RABiT-Substrate äußert sich in einem deutlichen Farbwechsel. Die Orientierungsverteilungsbilder der Pufferschichten enthalten fast nur Gelb-Farbkodierte eingefärbte Kristallite und diese Färbung wird immer homogener nach jeder folgender Beschichtung verteilt. Dies bedeutet sowohl eine gutes epitaktisches Wachstum weiterer Schichten auf die Oberfläche bereits abgeschiedener Schichten als auch eine Verbesserung der Texturgrad. Die Texturkomponentenhistogramme in Abbildungen 4.36 und 4.38 bekräftigten diese Aussage. Vergleicht man diese Histogrammen, bemerkt man sowohl eine Verringerung der FWHM als auch eine Verschiebung des Maximums um 45° bei In-Plane Orientierung (Abb. 4.38) nach einer Pufferschichtdeposition. Somit beträgt die [001] Texturkomponent 80,9% in NiW, 89,4% in CeO₂ und 99,3% in YSZ. Gemäß der Aufgabe der Pufferschichten konnte hierdurch ein hohes Texturübertragungsvermögen der Pufferschichten bei gleichzeitiger Verbesserung der Texturgrad. Die wenigen „Grün-kodiert“ Körner haben eine Missorientierung von 30°.

Aus den in Abbildung 4.40 angeführten Häufigkeitsverteilungen erkennt man eine

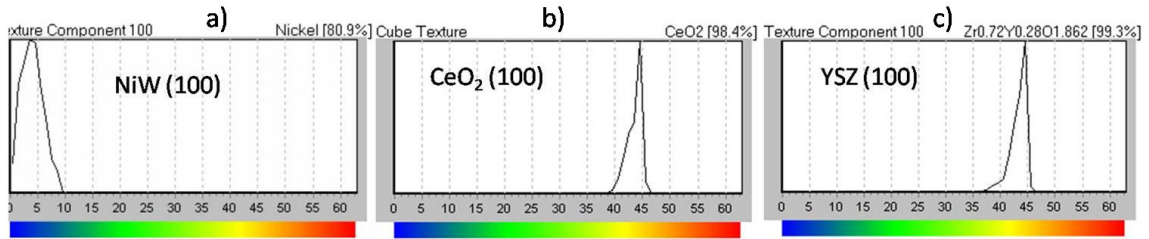


Abb. 4.38: *Texturkomponentenhistogrammen In-Plan, die die Orientierungshäufigkeit in Abhängigkeit von Missorientierungswinkel zeigen: a) NiW, b) CeO₂ und c) YSZ.*

Verringerung der Missorientierungswinkel zwischen benachbarten Körner, sodass es zu einer Verfeinerung der Mißorientierungsverteilung kommt. Wobei alle Korngrenzen Kleinwinkelkorngrenzen (Missorientierung < 10°) sind. Der FWHM-Wert der Missorientierungswinkel verbessert sich von 4,3° beim Nickel auf 3,8° im CeO₂ und 2,2° im YSZ. Das Maxima verschiebt sich zu kleineren Mißorientierungswinkeln von 5,3° beim Nickel auf 4,6° im CeO₂ und 3,9° im YSZ.

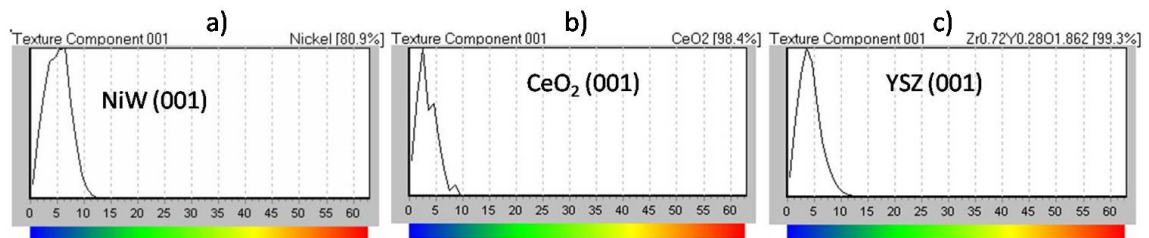


Abb. 4.39: *Texturkomponentenhistogrammen Out-of-Plan in a) NiW, b) CeO₂ und c) YSZ.*

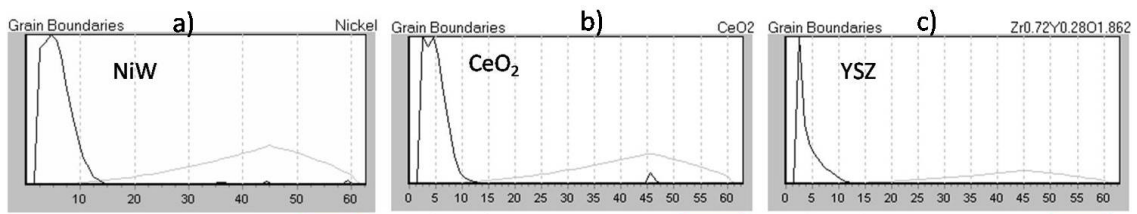


Abb. 4.40: *Häufigkeitsverteilung der Mißorientierungswinkel in a) NiW, b) CeO₂ und c) YSZ.*

Die Betrachtung der Gesamttextur der Pufferschicht erfolgt zumeist über Röntgenbeugung. Die Eindringtiefe dieser Messmethoden, d.h. die Materialtiefe aus der noch Messinformationen erhalten werden, ist größer als die Dicke der zu messenden Schicht. Und somit kann nur die durchschnittliche Orientierungsänderung auf

der Gesamtprobe betrachtet werden. Mit entsprechenden Messungen wurden in allen bisher abgeschiedenen Pufferschichten sehr gute Texturwerte erhalten, mit typischen Halbwertsbreiten im Bereich von $3\text{-}5^\circ$, die aus Polfiguren berechnet werden können. Diese Gradzahl ist ein Maß für die Streuung der Kristallausrichtungen um den Idealwert. Da der Texturübertrag durch die oberste Deckschicht der Pufferschicht erfolgen muss, ist die lokale Untersuchung mittels EBSD vorteilhafter als die Standardbeugungsmessungen mittels XRD. Wegen der sehr geringen Eindringtiefe des Elektronenstahls können nur die oberflächennahen Schichten durch die EBSD-Untersuchungen erfasst werden. Die Ergebnisse dieser Messungen an herkömmlichen über PVD hergestellten Pufferschichten zeigten, dass sich in der im Inneren sehr gut texturierten Pufferschicht amorphe Körner befinden, die bei allen gebräuchlichen Puffersystemen beobachtet werden konnte. Diese amorphe Körner verhindert, dass qualitativ hochwertige Supraleiterschichten auf Pufferschichten abgeschieden werden können.

4.5 Resultierende YBCO-Beschichtung

Zur YBCO-Beschichtung wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Bei den meisten Experimenten kam der Prozess des DC-Hochdrucksputters, kurz DC-Sputtern, zum Einsatz [110, 111]. Bei einzelnen Substraten wurden YBCO-Schichten mit MOCVD⁴-Verfahren deponiert, das am Institut für Oberflächentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung an der TU Braunschweig entwickelt wurde [113]. Alle zwei Depositionsverfahren unterscheiden sich stark in der Methode, in der die Atome, die das YBCO bilden sollen, zum Substrat transportiert werden. Was die genauen Unterschiede der einzelnen Verfahren angeht, wird auf die Literatur [113, 114] und im Abschnitt 4.5.2 verwiesen. Die Unterschiede der Depositionsverfahren setzen sich allerdings auch in den Abscheidebedingungen fort, bei denen optimales YBCO-Wachstum erreicht wird.

Das DC-Hochdrucksputter stellt einen einfachen und kostengünstigen Prozess zur YBCO-Deposition dar. Ein Nachteil im Hinblick auf eine kontinuierliche Beschichtung könnten aber die geringen Depositionsraten des Sputterprozesses sein. Hier stellt das MOCVD-Verfahren eine Alternative dar, die deutlich höhere Raten und damit in einem kontinuierlichen Prozess hohe Bandzuggeschwindigkeiten von bis zu 5 m/h (bis zu einer YBCO-Schichtdicke von $1\ \mu\text{m}$) ermöglicht. Die Depositionsbedingungen sind mit Temperaturen von $\approx 750^\circ\text{C}$ und Sauerstoff-Partialdrücken um $1\ \text{hPa}$ vergleichbar zu denen des Sputterverfahrens. Entscheidend für die erfolgreiche

⁴MOCVD = metalorganic chemical vapor deposition

Verwendung beider Beschichtungsverfahren ist also jeweils die Stabilität des Puffers während der YBCO-Deposition.

Zur induktive Bestimmung der Supraleitungseigenschaften von HTSL-Schichten auf Metallbändern wurden ein J_c - T_c -Messsystem [76] der Cryoelectra GmbH und Cryoscan™ der THEVA GmbH verwendet. Alle im folgenden angegebenen Supraleitungseigenschaften wurden, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, durch induktive Messmethoden bei 77 K ohne äußere Magnetfelder ermittelt.

4.5.1 YBCO-Deposition mit DC-Hochdruckspattern

Durch die YBCO-Deposition mit DC-Hochdruckspattern werden auf dielektrischen Substraten hohe kritische Stromdichten von bis zu 4 MA/cm^2 ermöglicht [116]. Das Verfahren ist dadurch auch im Hinblick auf die YBCO-Beschichtung von biaxial texturierten Ni-Bandleitern interessant. Vermutlich bewirken die hohen Depositionstemperaturen von bis zu 780°C die hohen J_c -Werte; gleichzeitig stellen sie zusammen mit dem Sauerstoff-Partialdruck von $1,5 \text{ hPa}$ aber auch starke Anforderungen an die Qualität der Pufferschichten, da diese Schicht vor allem als Diffusionsbarriere benötigt wird. Einerseits soll diese Schicht verhindern, dass Metallatome aus dem Metallbands substrat (z.B. Nickel) bei der abschließenden Glühbehandlung in den Supraleiter diffundieren, diesen vergiften und so die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern, andererseits fungiert diese Pufferschicht als Sauerstoffbarriere, damit ebenfalls bei der abschließenden Glühbehandlung kein Sauerstoff durch die Pufferschicht zum Metallsubstratband diffundieren kann. Dort würde es zur Bildung einer Metalloxid-Grenzschicht kommen, die zum Abplatzen der Puffer- und Supraleiterschicht führen kann. Dies wird auch anhand der Depositionsexperimente auf einlagigen Pufferschichten deutlich. Daher sind für die YBCO-Deposition mittels DC-Hochdruckspattern ausschließlich (100)-texturierte Nickelsubstrate mit evaporierten und HF-gesputterten Mehrlagen-Pufferschichten verwendet worden.

Die Mehrlagen-Pufferschichten bleiben auch nach der YBCO-Deposition durch DC-Hochdruckspattern rissfrei. Dadurch konnten auf Nickelsubstraten des IFW Dresden mittlerweile mehrere Standard-Kurzproben (10 cm Länge, 10 mm Breite) mit einer YBCO-Schichtdicke von bis zu 460 nm hergestellt werden. Im Mittel wurden J_c -Werte von $0,8 \text{ MA/cm}^2$ und Maximalwerte von $2,2 \text{ MA/cm}^2$ erreicht. Die Stromdichten variierten zum Teil allerdings deutlich über die Länge (10 cm) der Proben (Abb.4.50).

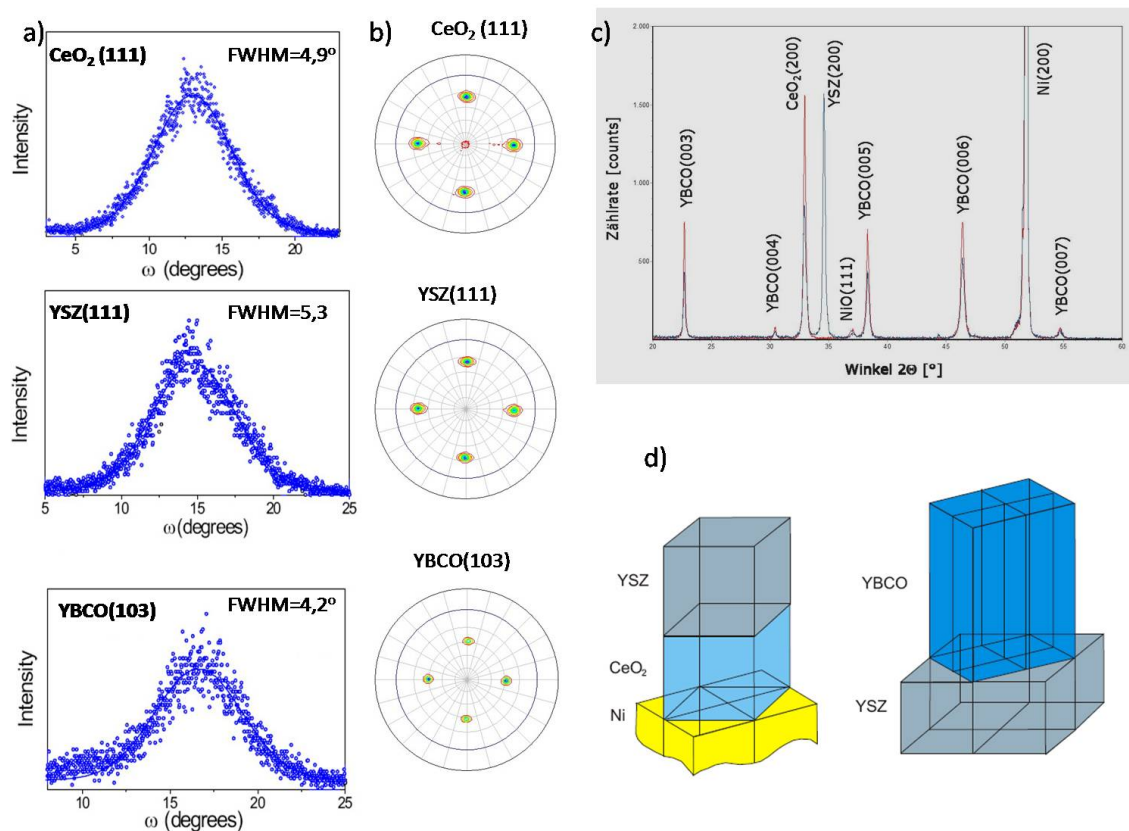


Abb. 4.41: Röntgendiffraktogramme einer DC-Gesputterten YBCO-Schicht auf $/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{NiW}$ -Schichtsystems: a) ω – Scan, b) Polfiguren c) Θ - 2Θ -scan und d) Relative Lage der Kristallgitter zueinander.

4.5.1.1 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Abbildung 4.41 zeigt die Röntgendiffraktogramme eines YBCO/ CeO_2 /YSZ/ CeO_2 /NiW-Schichtsystems. Neben den Polfiguren (Abb. 4.41 b)) CeO_2 (111), YSZ(111) und YBCO(103) sind die entsprechenden ω -Scans (Abb. 4.41 a)) in Walzrichtung dargestellt. Das Schichtsystem YBCO/ CeO_2 /YSZ/ CeO_2 zeigt ein sehr gutes epitaktisches Wachstum auf Ni-5at%W. Die Differenz der Halbwertsbreiten der Inplane-Orientierungen beträgt nur $0,4^\circ \pm 0,2^\circ$. Für die Out-of-plane-Orientierung der DC-YBCO-Schicht wurde gegenüber dem Pufferschichtsystem eine deutliche Verringerung der FWHM-Werte in Walzrichtung um $1,5^\circ$ beobachtet. Der absolute Fehler dieser Differenzen beträgt $0,21^\circ$. Wie aus den ϕ -Positionen der Pole der Ni(111)-, YSZ(111), CeO_2 (111)- und YBCO(103)-Polfigur ersichtlich ist (Abb.4.41 b)), wächst CeO_2 um 45° verdreht auf Ni-5at%W ($\text{Ni}(110) \parallel \text{CeO}_2(100)$), YSZ in der gleichen Orientierung wie CeO_2 auf Ni ($\text{YSZ}(100) \parallel \text{CeO}_2(100)$) und YBCO um 45° verdreht auf CeO_2 ($\text{CeO}_2(110) \parallel \text{YBCO}(100) \rightarrow \text{Ni}(100) \parallel \text{YBCO}(100)$) (Abb. 4.41 d)). Der Grund ist eine bessere Gitterpassung. Für die HTSL ist CeO_2 wegen seiner kubischen Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von $5,41 \text{ \AA}$ von Inter-

esse, da diese bis auf eine geringe Abweichung⁵ von weniger als einem Prozent der (110)-Diagonalen (a-b-Diagonale) der YBCO Einheitszelle entspricht, die eine Länge von 5,45 Å besitzt. Daher kann YBCO um 45° gegenüber einer CeO₂-Unterlage rotiert mit einer geringen Fehlanpassung aufwachsen.

4.5.1.2 Analyse der Morphologie

Zur genaueren Untersuchung wurden mikroskopische Untersuchungen an Pufferschichten vorgenommen, die nach der Beschichtung mit YBCO durch ein Ätzverfahren wieder freigelegt wurde.

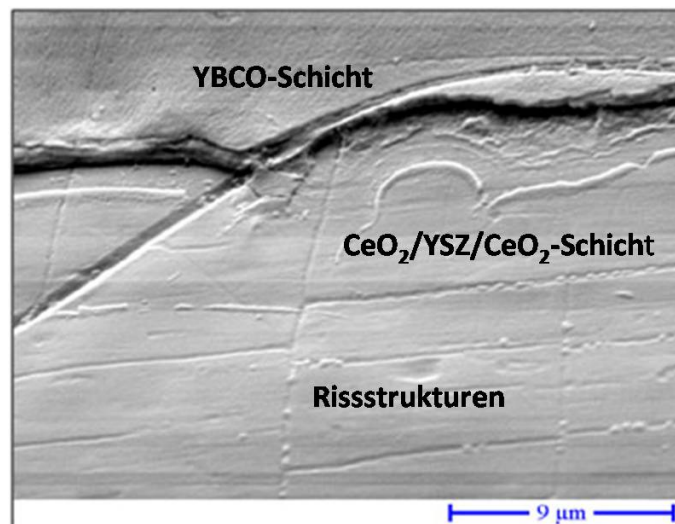


Abb. 4.42: SEM-Aufnahme der Oberfläche einer CeO₂/YSZ/CeO₂-Pufferschicht die nach der Beschichtung mit YBCO durch ein Ätzverfahren wieder freigelegt wurde.

Abbildung 4.42 zeigt die SEM-Aufnahme der typischen Oberfläche einer derart präparierten Mehrlagen-Pufferschicht. Deutlich zu erkennen sind Rissstrukturen, die sich aber nicht bis in die YBCO-Schicht fortsetzen, sondern überwachsen wurden. Die Risse sind wahrscheinlich vor oder zu Beginn der YSZ-Beschichtung entstanden, da die Ausblühungen in den Rissen (als weiße Punkte sichtbar) sich bei EDX-Analysen als Zr-haltig herausgestellt haben. Damit skizziert sich folgendes Bild: Die initiale CeO₂-Schicht kann zwar mittels reaktiver thermischer Evaporation rissfrei abgeschieden werden, sie reißt aber zwangsläufig bei nachfolgenden Sputter-Beschichtungsprozessen. Durch die HF-gesputterte YSZ-Schicht werden die entstandenen Risse überwachsen, und durch die zweite, ebenfalls HF-gesputterte CeO₂-

⁵Diese Abweichung wird als Missfit bezeichnet.

Schicht wird die Oberflächenmorphologie für die weitere Beschichtung mit YBCO verbessert.

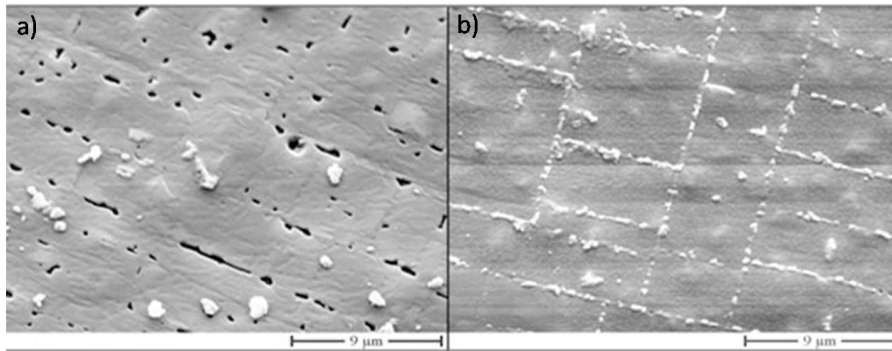


Abb. 4.43: SEM-Aufnahmen der Oberfläche einer DC-gesputterten YBCO-Schicht mittlerer Qualität auf einem Mehrlagenpuffer; a) ein Bereich in der Probenmitte, b) ein Randbereich.

In Abbildung 4.43 sind zwei entsprechende SEM- Aufnahmen zu sehen, die in der Mitte bzw. am Rand einer typischen Probe mit mittlerem J_c von $1,4 \text{ MA/cm}^2$ gemacht wurden. Die Morphologie weist zum einen eine Vielzahl kleiner CuO-Ausscheidungen mit einer Größe von bis zu $5 \mu\text{m}$ auf, die typisch sind für gesputterte YBCO-Filme auf einkristallinen Substraten [111]. In beiden Bereichen der Probe sind keine Risse erkennbar, aber in der Probenmitte (Abb. 4.43 a)) können die rechteckigen Strukturen der Pufferschicht als Löcher in der Filmmatrix identifiziert werden. Im Randbereich (Abb. 4.43 b)) werden sogar Ausblühungen sichtbar, die sich bei EDX-Analysen wiederum als Zr-haltig herausgestellt haben. Demnach wurde bei dieser Probe die Morphologie der YBCO-Schicht deutlich durch die der Pufferschicht geprägt. Abbildung 4.44 zeigt zwei SEM-Aufnahmen einer guten Probe mit ho-

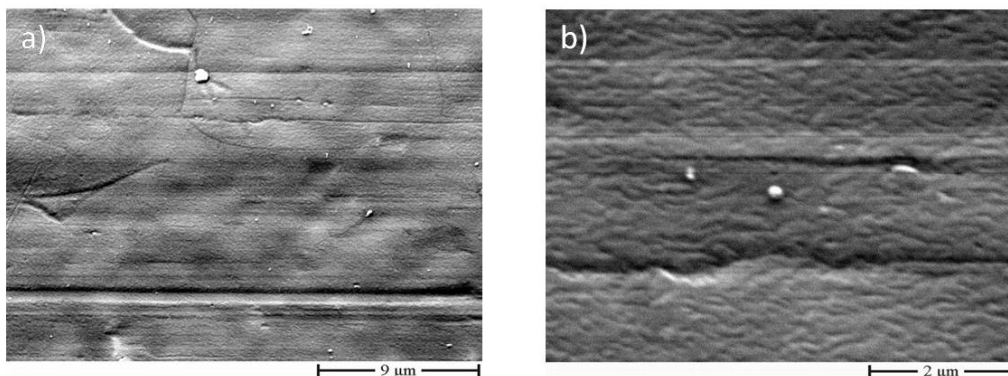


Abb. 4.44: SEM-Aufnahmen unterschiedlicher Auflösung von der Oberfläche einer DC-gesputterten YBCO-Schicht guter Qualität auf einem Mehrlagenpuffer

her kritischen Stromdichte von $2,0 \text{ MA/cm}^2$. Die Aufnahme 4.44 a) ist in ihrer Auflösung vergleichbar zu denen in Abbildung 4.43, sie zeigt eine nahezu glatte

YBCO-Oberfläche mit wenigen CuO-Ausscheidungen, auf der keine Löcher durch überwachsenen Rissstrukturen zu erkennen sind. Für das Erreichen hoher kritischer Stromdichten muss also neben der Rissfreiheit auch eine entsprechend glatte Morphologie der Pufferschicht gegeben sein. Die Aufnahme 4.44 b) mit höherer Auflösung zeigt die für epitaktisch auf einkristallinen Substraten aufgewachsenes YBCO typische Rauheit im μm -Bereich, die durch das dreidimensionale Spiralwachstum entsteht.

4.5.1.3 Variation der Pufferarchitektur

Ausgehend von den in Kapitel 4.2 aufgeführten Schichtdicken, die standardmäßig den von uns verwendeten Mehrlagenpuffer CeO_2 /YSZ/ CeO_2 bilden, sind die jeweiligen Dicken der einzelnen Schichten variiert worden. Diese Puffersysteme wurden dann jeweils mit einer YBCO-Schicht belegt, deren supraleitende Eigenschaften induktiv bestimmt wurden. Die resultierende Morphologie ist mit einem Profilometer untersucht worden. Tabelle 4.5: zeigt die Ergebnisse

CeO_2	YSZ	CeO_2	J_C [MA/cm ²]	T_c [K]	dT_c [K]	Morphologie
30 nm	600 nm	75 nm	1,5	88-92	1-2	
30 nm	400 nm	75 nm	1,05	89,8	2	
20 nm	400 nm	50 nm	0,95	87,1	1,8	rau
30 nm	-	225 nm	0,95	89,2	2	Risse

Tabelle 4.5: Supraleitenden Eigenschaften und Morphologie von gesputterten YBCO-Schichten auf variiertem Pufferarchitektur

dieser Beschichtungsversuche, wobei in der ersten Zeile zum Vergleich der Standard-Mehrlagenpuffer aufgeführt ist. Durch eine Reduzierung der YSZ-Schichtdicke ergibt sich eine Verringerung von J_c , die nach den Morphologieuntersuchungen durch eine erhöhte Rauheit in der Pufferschicht aufgrund von überwachsenen Rissstrukturen erklärt werden kann. Im Lichtmikroskop ist diese Rauheit nicht erkennbar. Eine Reduzierung der Dicke der zweiten CeO_2 -Schicht bewirkt zusätzlich eine auch im Lichtmikroskop sichtbare Verschlechterung der Morphologie der YBCO-Schicht. Wird die YSZ-Schicht ganz weggelassen, weist die YBCO-Schicht Rissstrukturen auf, auch wenn die Dicke der zweiten CeO_2 -Schicht deutlich erhöht wird. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die YSZ-Schicht im Mehrlagenpuffer ab einer Dicke von etwa 400 nm Rissfreiheit garantiert, und die zweite CeO_2 -Schicht bei einer Dicke von mehr als 50 nm für eine glatte Morphologie des anschließend aufgetragenen Supraleiters sorgt.

4.5.2 YBCO-Beschichtung mit MOCVD

Am „Institut für Oberflächentechnik“ an der TU Braunschweig wurde ein MOCVD-Verfahren entwickelt [113], das eine kontinuierliche Beschichtung mit YBCO ermöglicht. Wie schon im Kapitel 3.3 erwähnt wurde, dieses Depositionsverfahren unterscheidet sich gegenüber dem DC-Sputtern insbesondere im Transport der Atome, aus denen sich das YBCO bilden soll, zum Substrat und weniger in den Abscheidebedingungen.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung entstehen durch Oberflächenreaktionen von Gasen auf dem Substrat feste Schichten. Die aufzubringenden Elemente wie Y, Ba und Cu werden an organische Liganden gebunden, so dass Precursoren entstehen, die insbesondere einen ausreichenden Dampfdruck und chemische Stabilität beim Transport zum Reaktor aufweisen. Einfache und kostengünstige Herstellungsbedingungen und die Vermeidung von Umweltgefährdung durch toxische oder aggressive Wirkung sind anzustrebende Eigenschaften. Um mehrere Komponenten mit genau eingestellter Stöchiometrie abzuscheiden, werden am IOPW in Braunschweig die Ausgangsverbindungen in einem Lösungsmittel im vorher bestimmten Mengenverhältnis gelöst und auf ein Transportband gebracht. Das Band wird durch eine auf niedrige Temperatur (60 - 70 °C) aufgeheizte Zone geführt, in der das Lösungsmittel verdampft und von einer Pumpe abgesaugt wird. Dann gelangt das Transportband in eine Hochtemperaturzone (270 - 300 °C), in der die Ausgangsverbindungen für den CVD-Prozess verdampfen. Nur dieses Dampfgemisch wird dem Abscheidereaktor (Abbildung 11:) zugeführt und man erhält ein weitgehend lösungsmittelfreies Reaktionsgemisch. Es strömt im Reaktor auf das zu beschichtenden gepufferten RABiTS-Band bei geeigneter Temperatur (780 - 830 °C), wobei die Precursoren zerfallen und das Y, Ba und Cu freisetzen, die sich auf der Oberfläche des Bandes abscheiden. Der Gasstrom und die Substrattemperatur bestimmen dabei im wesentlichen das Abscheideverhalten und den Aufbau der HTSL-Schicht. Bei beiden Prozessen liegen sowohl Substrattemperatur als auch Sauerstoffpartialdruck deutlich höher als bei thermischen Koevaporation. Beim DC-Sputtern werden Temperaturwerte zwischen 760 °C und 780 °C bei Sauerstoffpartialdrücken von 1,5 hPa benötigt. Beim MOCVD-Verfahren liegt die Substrattemperatur bei Werten um 735 °C, der Sauerstoffpartialdruck bei $8 \cdot 10^1$ hPa. Damit benötigt das MOCVD-Verfahren nur wenig niedrigere Substrattemperatur- und Sauerstoff Partialdruck werte als DC-Sputterverfahren. Daher werden trotz dieser unterschiedlichen Depositionsverfahren nahezu vergleichbare Anforderungen an die Pufferschichten gestellt, was sich auch an den mit beiden Depositionsverfahren erreichten Ergebnissen widerspiegelt.

Ergebnisse der Texturanalyse

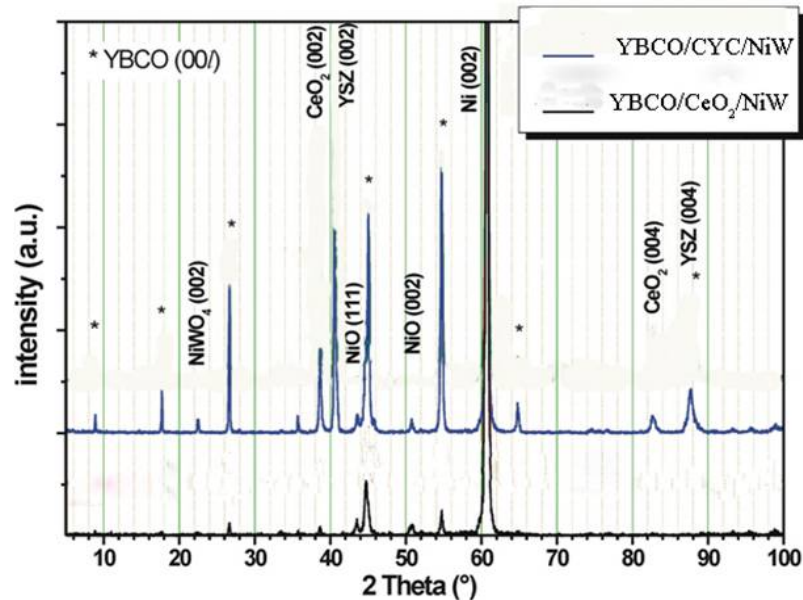


Abb. 4.45: Vollständig indizierter Θ - 2Θ Scan an YBCO/CeO₂ /NiW und an YBCO/CeO₂ /YSZ/CeO₂ /NiW Band.

Die Abbildung 4.45 zeigt Θ - 2Θ Messungen einer mit MOCVD hergestellte YBCO Schicht auf den von der Arbeitsgruppe in Wuppertal Pufferarchitekturen CeO₂ /YSZ/CeO₂ /NiW und CeO₂ /NiW . Von der YBCO Schicht sieht man in beiden Abbildungen die (00l) Reflexe ($l = 1-7$; 9,1°, 17,9°, 26,9°, 44,9°, 54,9°, 64,9° und 88,1°). Bei YBCO/CeO₂ /YSZ/CeO₂ /NiW ist zusätzlich von der YSZ Schicht der (002) Reflex bei 41° zu sehen, und zeigt höhere YBCO Intensitäten. Die YBCO Schichten, die jeweils eine Dicke von 460 bis 500 nm haben, sind somit c-achsenvorzugsorientiert mit nur geringen a-Achsenanteilen. Auf die oben schon erwähnten Risse in den Zwischenschichten deuten die NiO Reflexe bei 43,3° und 51,4° hin. Im Vergleich der beiden Θ - 2Θ Messungen besitzen die NiO Reflexe bei einfachen Zwischenschichtsystem die größeren Intensitäten. Es kann daher bestätigt werden, dass die Sauerstoffdiffusion durch das dreilagige Zwischenschichtsystem langsamer ist.

Der ω -Scan und ϕ -Scan des YBCO/CeO₂ /YSZ/CeO₂ /NiW Bandes in Abbildungen 4.46 a) und c) beweist eine gute „in plane“- „und Out-of-plane“ Textur mit einer Halbwertsbreite von 4,8 bis 5,3°. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Texturinformationen der CeO₂ -Pufferschichten aufgrund der Überlagerung der Röntgenreflexe mit der der erste und zweite CeO₂ -Schichten Informationen über das gesamte Schichtsystem /CeO₂ /YSZ/CeO₂ / enthält. Die Messungen sind in einer Übersicht, um sie direkt miteinander zu vergleichen. Die mit einer Gausskurve be-

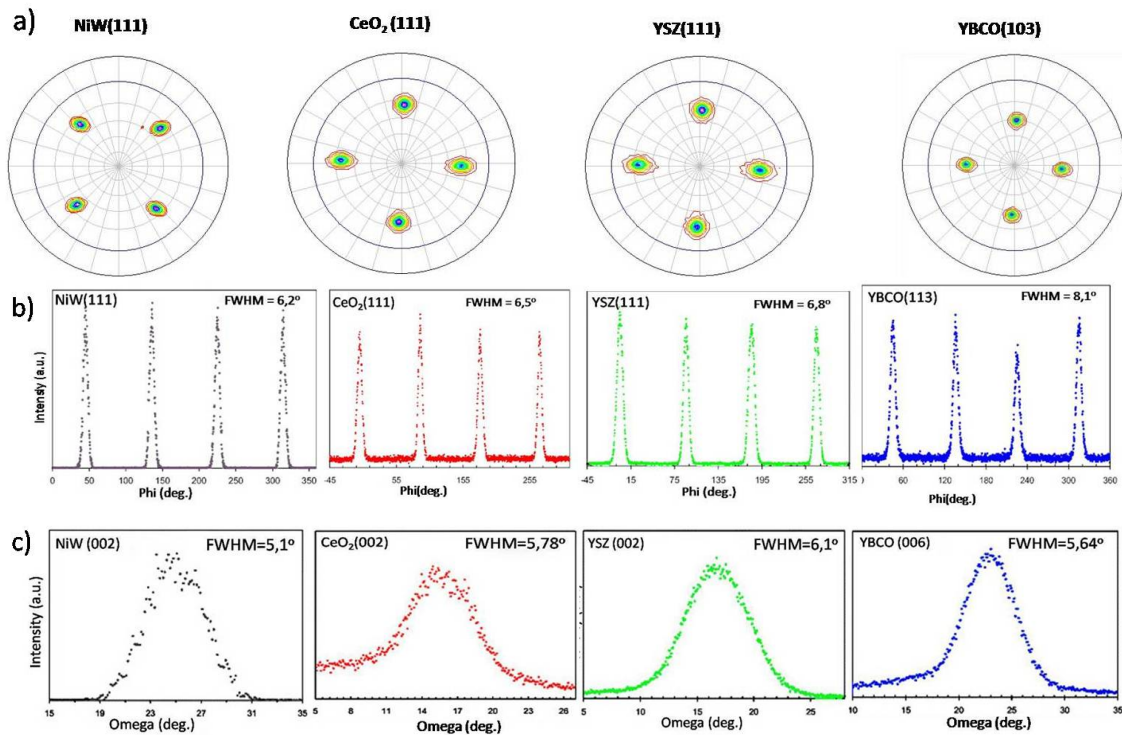


Abb. 4.46: ϕ und ω -Scan von DC-gesputterten Pufferschichten und MOCVD YBCO-Schicht. a) Polfiguren der einzelnen Puffer- und YBCO-Schichten. ϕ b) und ω -Scan (Rockingskurven)(c) der einzelnen Puffer- und YBCO-Schichten

rechneten Halbwertsbreite sind für den YBCO ($5,64^\circ$), den CeO_2 (200) $5,78^\circ$, den YSZ(200) $6,1^\circ$ und den Ni(200) $5,1^\circ$. Die hier bestimmten Halbwertsbreiten sind in etwas höher als die in Abbildung 4.41 angegebene Werte für die mit MOCVD deponierte YBCO Schicht. Somit handelt es sich um eine Wachstumsstörung von YBCO an die gemessene Stelle. Die relativ große Halbwertsbreite des YBCO(005) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die lokalen Eigenschaften des Zwischenschichtsystems zurückzuführen.

Abbildung 4.46 a) zeigt Die Polfiguren des CeO_2 (111), YSZ(111) und YBCO(103) Reflexes vom YBCO/ CeO_2 /NiW und YBCO/ CeO_2 /YSZ/ CeO_2 /NiW Schichtsystems.

4.5.3 Untersuchung des YBCO-Wachstums auf CeO_2 /YSZ/ CeO_2 - und vereinfachten CeO_2 /NiW-Mehrlagen

Zwei REM-Fotos der oben beschriebenen YBCO-Schichten, die auf dem Zwischensystem aus CeO_2 /NiW und CeO_2 /YSZ/ CeO_2 /NiW hergestellt wurden, sind in Abbildungen 4.47 und 4.48 zu erkennen.

Während YBCO-Schicht auf Probe mit dreilagige Zwischenschichtsystem (Abb. 4.48) sehr gleichmäßig wächst, zeigen Probe mit einlagige Zwischenschichtsystem (Abb. 4.47) sehr starke gestörten Bereichen. Die erreichten Übergangstemperaturen T_C lagen zwischen 87 und 89 K und damit nur geringfügig höher als bei den gesputterten Schichten, allerdings lagen die Übergangsbreiten der Übergänge mit 4 bis 8 K ziemlich hoch. Die J_C -Werte lagen zwischen 0,02 und 0,1 MA/cm². Risse konnten in den Schichtoberflächen nicht erkannt werden, da die YBCO Schichten relativ rau waren und außerdem viele Ausscheidungen und Fremdphasen aufwiesen. Da auch die Korngrenzen des Substrats in der YBCO-Schicht zumeist nicht mehr sichtbar waren, wird angenommen, dass das YBCO nur teilweise heteroepitaktisch auf dem gepufferten Substratband aufgewachsen ist, sowie Zerstörung der CeO₂-Schicht Während der YBCO Beschichtung.

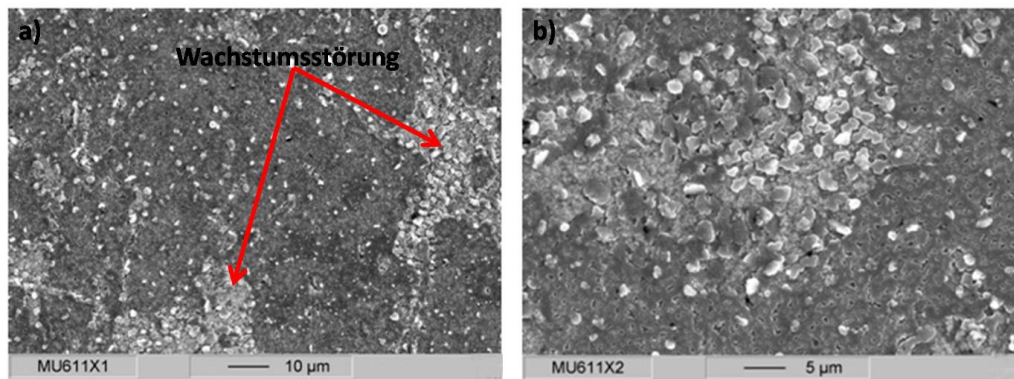


Abb. 4.47: a) REM-Aufnahme vom YBCO-Schicht auf CeO₂ gepuffertes NiW-Band, b) vergrößerter Ausschnitt aus a) eines zerstörten Probenbereiches einer YBCO-Schicht.

Querschnittsanalyse an FIB-Präparierten Proben

Mit Hilfe der FIB-Präparation wurde an einem YBCO/CeO₂ /YSZ/CeO₂ /NiW-Schichtsystem, das mit Pt beschichtet wurde, im Bereich einer Ni-Korngrenze ein Querschnitt angefertigt und unter einem Kippwinkel von 45° abgebildet (Abb.4.49). Die helle, dünne Schicht an der Grenzfläche zum NiW-Substrat ist CeO₂-Schicht. Die Dicke dieser homogenen schicht, die Scharfe Grenzfläche zu NiW und zu YSZ-Schicht zeigt, beträgt ca. 40 nm. Die Korngrenze im Ni wird dabei gut überwachsen. Es eine eine Ausbildung der NiO/NiWO₂ in diesem Bereich zu beobachten, die auf eine verstärkte Sauerstoffdiffusion z. B. aufgrund von Defekten hinweisen. Die YBCO-Schicht einer mittleren Dicke von ca. 500 nm ist an mehreren Stellen unterbrochen. Diese Löcher, haben Abmessungen bis zu 50 nm und entsprechen vermutlich den

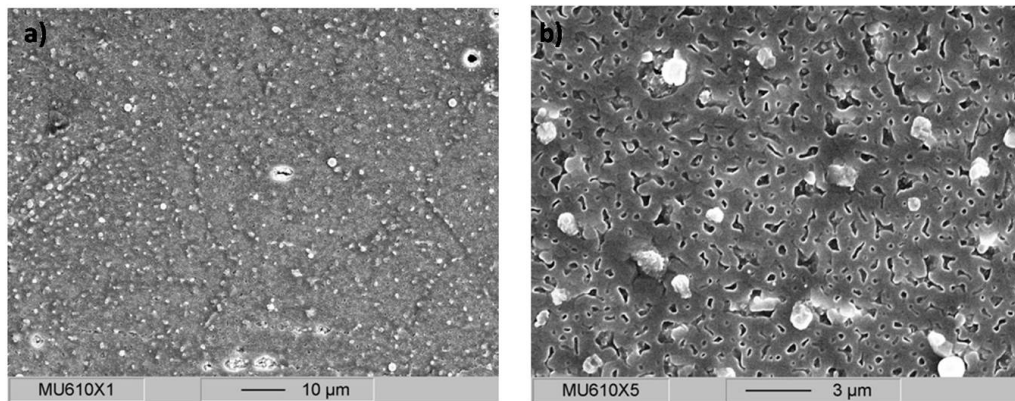


Abb. 4.48: a) REM-Bild vom YBCO-Schicht auf dreifache CeO_2 /YSZ/ CeO_2 gepuffertes NiW-Band, b) vergrößelter Ausschnitt aus a). Im Vergleich zur Probe im 4.47 zeigt die YBCO-Schicht auf dreifache CeO_2 /YSZ/ CeO_2 -Pufferarchitektur keine Wachstumsstörungen.

schwarze erscheinen Poren, die im REM-Bilder beobachten wurden (Abb.4.43). Diese Eigenschaft hat eine negative Auswirkung auf die Stromtragfähigkeit, erleichtert allerdings die Sauerstoffbeladung in der Abkühlphase.

4.5.4 Supraleitende Eigenschaften der YBCO-Schichten

Das induktive Messverfahren zur Bestimmung der kritischen Stromdichtewerte wurden in Kapitel 3.4.3.1 ausführlich diskutiert.

Die kritische Stromdichte in Tabelle auf dem Dreilagigensystem ist um mehr als 100% größer als auf der einfachen CeO_2 -Schicht. Die an den Schichten auf CeO_2 /NiW-Schichtsystem beobachten Werte der Kritischen Stromdichte sind mit bis $0,23 \text{ MA/cm}^2$ bei 77 K dennoch vergleichsweise sehr gering.

Die bisherigen Analysen weisen darauf hin, dass die Limitierung der Stromdichte auf lokale Ursachen zurückzuführen ist. Das sind zum einen Risse in der CeO_2 -Schicht, vor allem aber die sich durch das NiW-Substrat in den Schichten fortsetzenden Korngrenzen. Neben den Winkeln der Korngrenzen, die eine entsprechen schwache Kopplung der Körner („weak links“) verursachen können, wird als hauptsächlich limitierender Mechanismus die lokale Vergiftung der Probe durch Ni-Diffusion angenommen. Hinaus kann man den Schluß ziehen, dass sich das Dreilagensystem besser für YBCO mit MOCVD und DC-Sputtern eignet. Aufgrund der guten „in plane“ und „out of plane“ Orientierung der Schichten sind Probleme mit der Ni Diffusion vom Substrat in die YBCO Schicht als Ursache.

Außerdem wurde ein 10 cm langes, 1 cm breites RABiTS-Substrat verwendet. Die Halbwertsbreite des mit MOCVD aufgetragene YBCO-Films variiert lokal zwischen

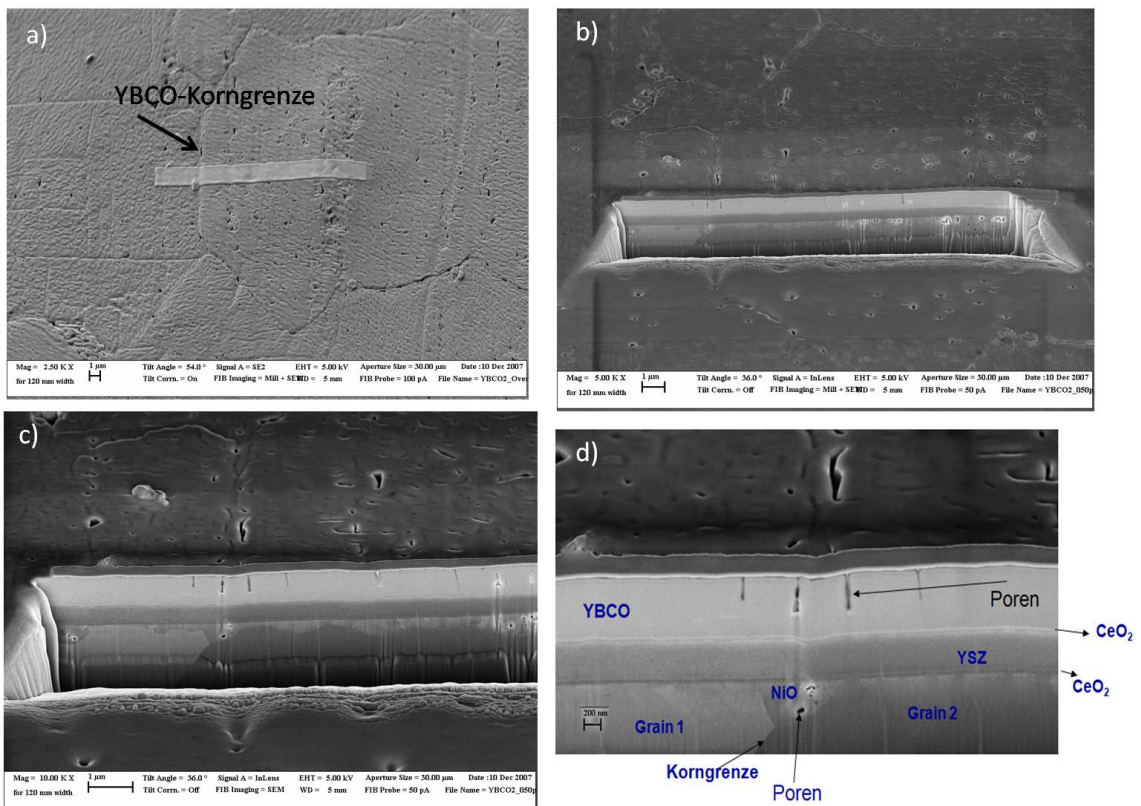


Abb. 4.49: FIB-Querschnitt durch eine Korngrenze eines YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/NiW-Schichtsystems: Analyse des Schichtwachstums im Bereich der Korngrenze.

5,8° und 6,1°. Auf diesem Band wurden kritische Ströme zwischen 0,3 und $\leq 0,8$ MA/cm² (77 K, 0 T) erreicht, die Verteilung ist in Abb.4.50 gegeben. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.50 a) die kritische Ströme Verteilung eines 460 nm dicken 0,8 MA/cm² DC-gesputterte YBCO-Films mit 4,2° auf dargestellt. Auf dieser Probe wurden J_c Werte zwischen 1,4 und 1,8 MA/cm² (77 K, 0 T) erreicht.

Die Abhängigkeit der Kritische Stromdichte J_c von der Magnetflussdichte B zeigt für eine 300 nm dicke YBCO-Schicht auf CeO₂/YSZ/CeO₂/NiW-Schichtsystem und auf STO einen ähnlichen Verlauf (Abb.4.51). Die kritische Stromdichte nimmt mit zunehmender Magnetflussdichte B ab, wobei J_c der YBCO-Schicht auf dem dreilagige Zwischenschichtsystem ab ca. $B = 4$ T im Vergleich zur YBCO-Schicht auf STO stärker abnimmt.

Dies ist auf ein geringeres Irreversibilitätsfeld B_{irr} zurückzuführen. Für die YBCO-Schicht auf dem Pufferschichtsystem auf Ni-5at%W beträgt $B_{irr} = 5,3 \pm 0,2$ T und im Vergleich dazu auf STO $B_{irr} = 6,8 \pm 0,2$ T. Für $B \geq B_{irr}$ ist aufgrund der einsetzenden Bewegung der Flusslinien kein verlustfreier Stromtransport mehr möglich. Bei $B = 0$ T beträgt j_c für die YBCO-Schicht auf STO 3,5 MA/cm² und

Schichtsystem	T_c [K]	dT_c [K]	J_C [MA/cm ² 77 K]	J_C [MA/cm ² 65 K]
CeO ₂ /Ni	91,0	4,1	0,23	0,57
YSZ/CeO ₂ /Ni	88,3	2-4	0,73	1,14
CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /NiW	91,9	1-2	1,17	1,43

Tabelle 4.6: Supraleitenden Eigenschaften

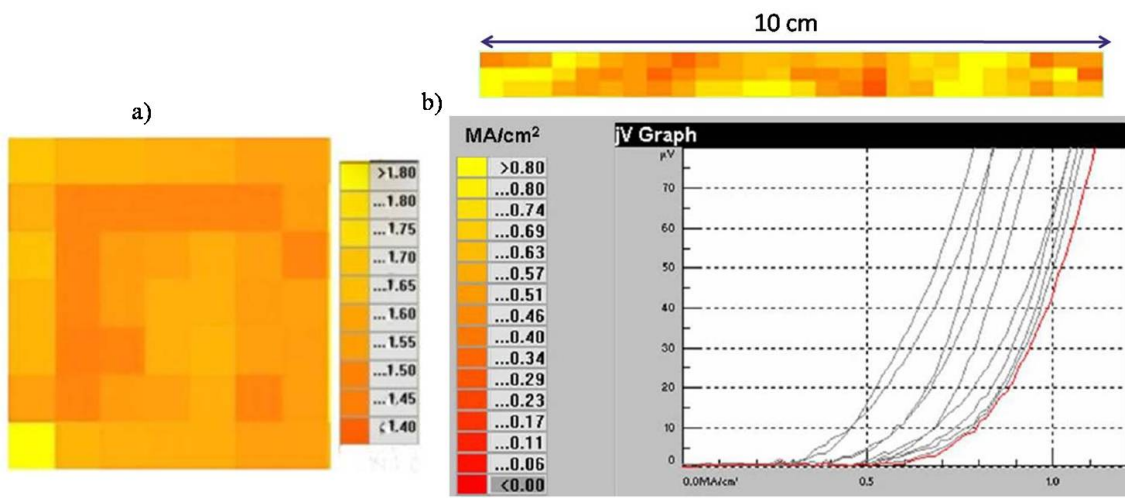


Abb. 4.50: Verteilung der kritischen Stromdichte: a) Lokale verteilung mit entsprechender Skala von 1,4 bis 1,8 MA/cm² , b) auf einem 10 cm langen RABiTS-band mit entsprechender Skala von 0,0 bis 0,8 MA/cm² .

auf dem Ni-Pufferschichtsystem 1,2 MA/cm² . Damit wurden auf Ni-5at%W ca. 30% des j_c -Wertes der YBCO-Schicht auf STO erreicht.

Magnetooptische Untersuchungen der Flussdynamik in YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Für weitere Untersuchungen zum lokalen Stromtransport wurden zunächst magneto-optische (MO) Messungen [119] durchgeführt. Dazu wurde ein 460 nm dicker DC-gesputterte YBCO Film auf CeO₂ /YSZ/CeO₂ /NiW-Schichtsystem mit einer Halbwertsbreite von 4,8° und einer kritischen Stromdichte von 1,1 MA/cm² .

Das Feldeindringen in YBCO sei anhand von Abbildung 4.52 erläutert. Die Form des YBCO-Streifens ist schematisch in Abbildung 4.52a) gezeigt. Schwarze Bereiche entsprechen dabei dem Supraleiter YBCO. In den Bildern b)-f) sind magneto-optische Aufnahmen für ein externes Feld von 8mT (b), 24mT (c), 40mT (d), 80mT (e) bzw. für den remanenten Zustand (f), d.h. 0mT nach der Felderhöhung, bei einer Temperatur von 40 K abgebildet. Allgemein lassen sich solche Aufnahmen in helle Bereiche, die magnetischen Fluss enthalten, und schwarze, feldfreie Bereiche, einteilen. Die hellsten Gebiete finden sich an den Rändern des YBCO-Streifens. Die sich dort zei-

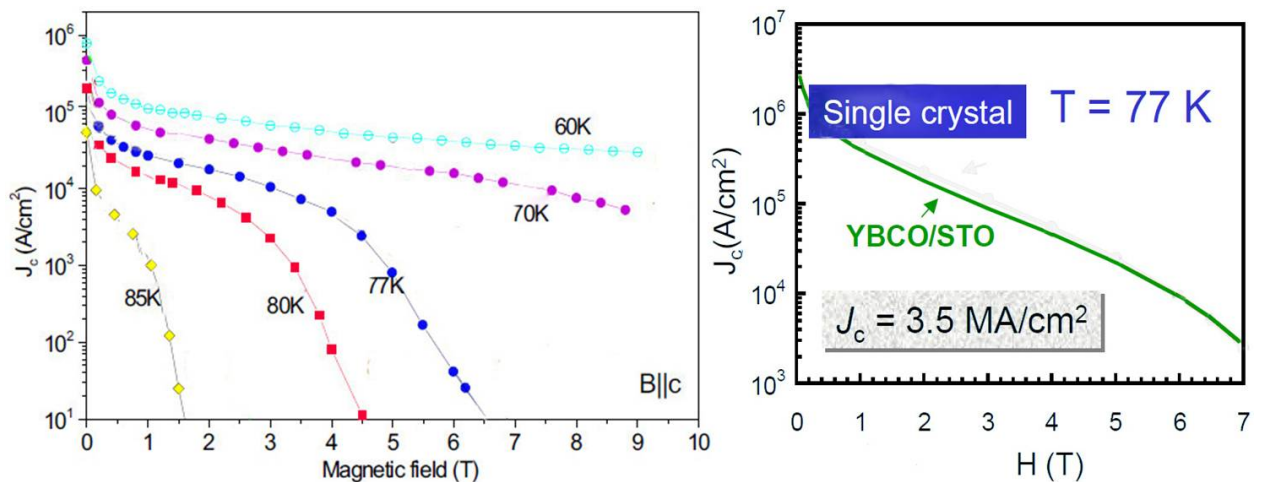


Abb. 4.51: Kritische Stromdichte J_c von der magnetflussdichte B einer YBCO-Schicht: a) auf CeO₂/YSZ/CeO₂/NiW bei 60, 70, 77, 80 und 85 K, b) auf STO bei 77[121]

gende erhöhte Flussdichte folgt aus der Feldverdrängung des magnetischen Flusses aus dem Inneren des Supraleiters unterhalb des oberen kritischen Feldes B_{c2} . Das Flusseindringen beginnt an den Rändern. Diese dringt mit steigendem Feld immer weiter in das Innere ein. Der magnetische Fluss bewegt sich entlang der schwächsten Bereiche [119]. Dies sind Korngrenzen und Körner mit reduzierten supraleitenden Eigenschaften. Körner mit höherer kritischer Stromdichte bleiben feldfrei. Es wird angenommen, dass die Flussverteilung direkt mit der Anordnung der Defekte in der Probe korreliert. Dies wird auf die Qualität der Schichten zurückgeführt.

Wird das Magnetfeld auf 0 mT reduziert (remanenter Zustand Abb. 4.52(f)), ist immer noch magnetischer Fluss in der Probe festzustellen. Dies ist eine Folge des Pinnings magnetischer Flusslinien im Supraleiter [120]. Eine genauere Betrachtung der Abbildung zeigt außerdem, dass nun die Randbereiche des Supraleiters schwarz erscheinen. Die Intensität in diesen Bereichen ist deutlich kleiner als die Intensität für den feldfreien Fall, wie er in der Mitte der Probe zu erkennen ist. Dies lässt sich wie folgt erklären [120]: Das Bild wurde bei einer Analysatorstellung von 87° bzgl. des Polarisators aufgenommen. Aus diesem Grund erscheinen feldfreie Bereiche bereits in einem dunklen Grauton. Damit ist es aber möglich, die Drehrichtung des Lichts und somit die Feldrichtungen zu unterscheiden [120]. Die dunkleren Bereiche entsprechen also einer umgekehrten Feldrichtung. Sie sind im remanenten Fall f) eine Folge des notwendigen Feldschlusses des gepinnten Flusses [120].

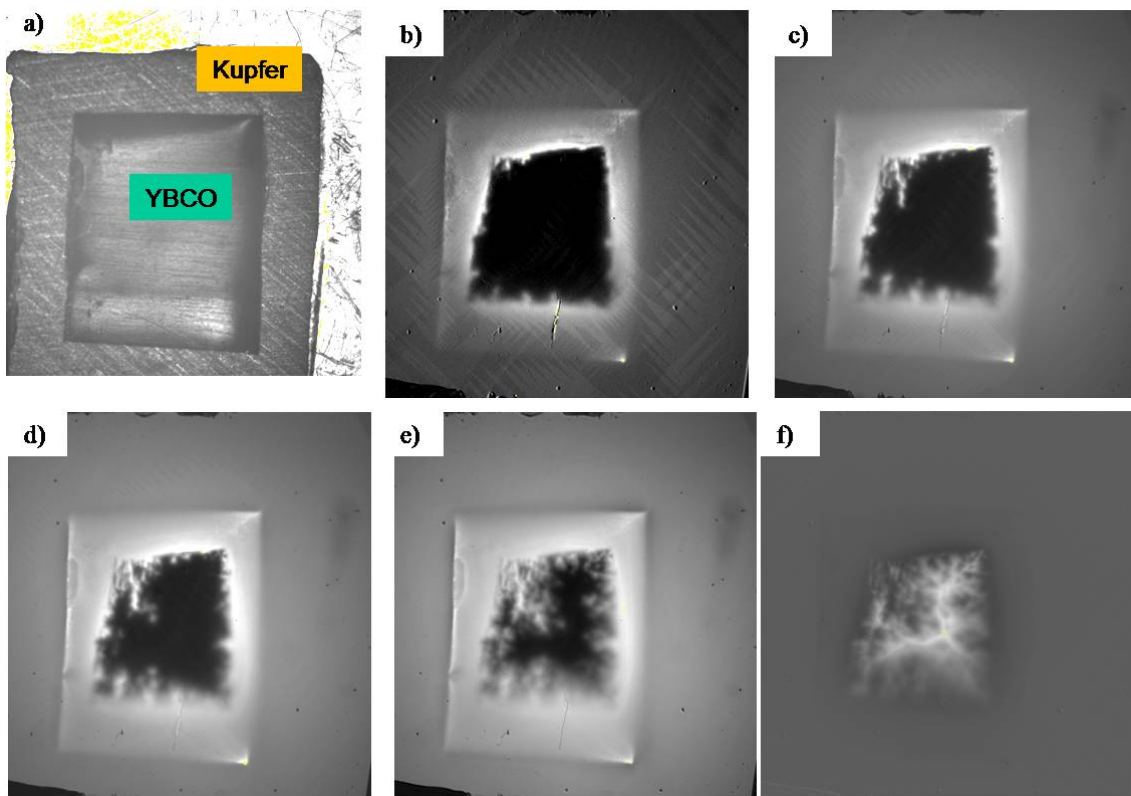


Abb. 4.52: *Flusseindringen in YBCO für 8mT (b); 24mT (c); 40mT (d); 80mT (e); 0mT nach 80mT (f); sowie Form des YBCO Streifens (a).*

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich ausführlich mit der Herstellung und Charakterisierung supraleitender Bänder nach dem sogenannten RABiTS-Verfahren.

Zur Untersuchung des Einflusses von Pufferschichten auf die Vererbung d.h. die Weitergabe von Korngrenzen und Kornorientierungen einer RABiT-Substrate auf die oberen Schichten lokal zu untersuchen, wurde erstmalig electron backscattering diffraction (EBSD) in Kombination mit einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mikromarkierungsmethode eingesetzt.

Der Aufbau einer Schichtarchitektur für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter erfolgt durch Verwendung mehrlagiger Pufferschichten der Art CeO_2 /YSZ/ CeO_2 . Dabei wurden würfeltexturierte Nickelbänder durch verschiedene Verfahren mit heteroepitaktischen Puffer- und YBCO-Schichten versehen.

Für die Beschichtung wurden eine Aufdampfanlage und eine Kathodenzerstäubungsanlage umgebaut und erweitert. Damit konnte dann der Aufbau eines kontinuierlichen Depositionssystems realisiert werden. Die Aufdampfanlage ermöglichte eine in situ Reduzierende Vorbehandlung der RABiT-Substrate und Deposition der ersten CeO_2 -Schicht. Mit der HF-Kathodenzerstäubungsanlage konnten die Schichten YSZ und CeO_2 hergestellt werden. Für die YBCO-Beschichtung kam ein DC-Kathodenzerstäubungsanlage zum Einsatz. Die Eigenschaften der einzelnen Pufferschichten sowie der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden ausführlich mit Röntgenbeugungsmethoden, Profilometer, AFM, REM und EBSD untersucht. Bei allen Beschichtungsverfahren ist vor der Deposition der Pufferschichten eine Reduktion eventuell vorhandener nativer Oxidschichten auf dem Substrat notwendig, um ein heteroepitaktisches Aufwachsen erreichen zu können. Der Reduktionsprozess besteht aus einer Heizbehandlung zwischen 600°C und 800°C in einer Atmosphäre von etwa 1 hPa Argon mit 5 Vol. % Wasserstoff.

Bei der CeO_2 -Deposition auf NiW-Substrate wurden die besten Ergebnisse durch reaktives Aufdampfen von von Cer in H_2O -Atmosphäre erzielt. Als wesentliche Her-

stellungsparameter erwiesen sich die Substrattemperatur und der H_2O -Partialdruck, die in Bereichen von 600 bis 700 °C bzw. $3 \cdot 10^{-6}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ hPa variiert wurden. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten Texturschärfen von $3,8^\circ$ für die out-of-plane-Orientierung und $5,1^\circ$ für die in-plane-Orientierung der erste CeO_2 -Pufferschicht erreicht werden. Die Orientierung des Substrats wird damit exakt in die Puffer übertragen. Die out-of-plane-Texturschärfe der CeO_2 -Schicht ist gegenüber dem Substrat sogar um etwa 1° verbessert. Die CeO_2 -Schichten waren (001)-orientiert und zeigten keine (111)-Orientierungsanteile.

Die so hergestellten CeO_2/NiW Schichten waren bei Temperaturen oberhalb von 700 °C sauerstoffempfindlich. Dies führte dazu, dass große Bereiche von CeO_2 -Schicht bei nachfolgenden Beschichtungen abplatzen können. Wurden CeO_2/NiW -Schichten aber bei Temperaturen T_s langsam mit einer Rate $\dot{T} \leq 5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ aufgeheizt und schließlich die nachfolgenden Schichten bei hohen Temperaturen $T_s \geq 700^\circ\text{C}$ deponiert, so konnten Abplatzungen verhindert werden.

Bei der Deposition von YSZ-Schichten mit einem HF-Magnetron-Sputtern auf thermisch evaporierten CeO_2 -Pufferschicht wurde deutlich, dass die Sauerstoff-Empfindlichkeit der CeO_2/NiW -Schichten, die Schichteigenschaften der YSZ-Schicht entscheidend beeinflusst. Um eine Nickel-Oxidation während der YSZ-Deposition zu vermeiden, wurden im Rahmen dieser Arbeit die YSZ-Schichten in wechselnder Gasatmosphäre hergestellt.

Die YSZ-Schichten zeigten ein sehr gutes epitaktisches Wachstum und haben die gewünschte (001)-Orientierung. Aus der messbaren Halbwertsbreite FWHM der Rockingkurve und des Phi-Scans lässt sich die kristalline Qualität in Abhängigkeit der Prozessparameter des YSZ/ CeO_2/NiW beschreiben.

Die YSZ-Schichten sind $\cong 500$ nm dick und wurden mit einer Rate von max. 11 nm/s deponiert. Die Rauheit der YSZ-Schichten steigt mit steigendem Depositionstemperatur. Allerdings muss die Depositionstemperatur der Pufferschichten so nah wie möglich bei der von YBCO eingestellt werden, d.h. 730–780 °C. Bei Verringerung der Depositionstemperatur von $T = 500^\circ\text{C}$ auf 400°C steigt die Mosaikbreite deutlich an, dagegen verändert sich die Mosaikbreite bei höheren Depositionstemperaturen kaum. Bei einer Depositionsrate von 5 nm/s bis 12 nm/s bleibt die Mosaikbreite innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Wird die Rate von 12 nm/s auf 18 nm/s erhöht, so steigt die Mosaikbreite der YSZ-Schichten deutlich an.

Die Abscheidung der dritten und letzten Pufferschicht auf dem Nickelsubstrat erfolgt mit Hilfe des magnetronunterstützten HF-Sputterverfahrens. Die gesputterte CeO_2 -Schicht wächst phasenrein in der (100)-Orientierung und konnte keine Fehlorientierung der Puffer nachgewiesen werden. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus YBCO-Filmen auf DC- und MOCVD $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$

-gepufferten NiW-Bandleitern für die Herstellung hochqualitativer Supraleiterbänder der 2ten Generation sehr gut geeignet ist. Auf diesen Pufferschichten ließen sich Stromdichten in ca. 460 nm dicken YBCO-Schichten von bis zu $2,2 \text{ MA/cm}^2$ bei DC-Sputtern und bis zu $1,2 \text{ MA/cm}^2$ bei MOCVD bei 77 K und ohne externe Magnetfelder erreichen. Die Sprungtemperaturen lagen mit 91 bis 92 K nahe an dem maximal erreichbaren Wert von 93 K. Für die Out-of-plane-Orientierung der DC-YBCO-Schichten wurde gegenüber dem Pufferschichtsystem eine deutliche Verringerung der FWHM-Werte in Walzrichtung um $1,5^\circ$ beobachtet, In-plane-Orientierungen um $0,4^\circ$. Die Morphologie weist zum einen eine Vielzahl kleiner CuO-Ausscheidungen mit einer Größe von bis zu $5 \mu\text{m}$ auf. Störungen der epitaktischen Ordnung wie beispielsweise *a*-Achsenwachstum treten auch in optimiert hergestellten Schichten auf und verschlechtern deutlich die Stromdichte. Solche Defekte können auf Schwankungen der Wachstumsbedingungen zurückgeführt werden.

Die Abhängigkeit der Kritische Stromdichte J_c von der Magnetflussdichte B zeigte für eine 300 nm dicke YBCO-Schicht auf $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{NiW}$ -Schichtsystem und auf STO einen ähnlichen Verlauf. Die kritische Stromdichte nahm mit zunehmender Magnetflussdichte B ab, wobei J_c der YBCO-Schicht auf dem dreilagige Zwischenschichtsystem ab ca. $B = 4 \text{ T}$ im Vergleich zur YBCO-Schicht auf STO stärker abnahm. Das Eindringen des magnetischen Flusses in YBCO-Schicht wurde anhand magneto-optische (MO) Messungen erläutert. Das Flusseindringen begann an den Rändern. Diese drängte mit steigendem Feld immer weiter in das Innere ein. Der magnetische Fluss bewegte sich entlang der Korngrenzen und Körner mit reduzierten supraleitenden Eigenschaften. Es wurde gezeigt, dass die Flussverteilung direkt mit der Anordnung der Defekte in der Probe korreliert.

Eine weitere Hauptaufgabe dieser Arbeit war die lokal Untersuchung des Einflusses von Pufferschichten auf die Vererbung d.h. die Weitergabe von Korngrenzen und Kornorientierungen einer RABiTS-Substrate auf die oberen Schichten. Es wurden Mikromarkierungen mittels eines Microhärteprüfgerätes an der Substrat angebracht. Somit konnten einzelnen Körner in der markierten Bereich nach jeder Schichtdeposition wieder identifiziert und ausführlich untersucht werden. Die Rauheit die innerhalb eines Ni-Korns an einem Messbereich von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ bestimmt wurde beträgt $R_{rms} \cong 0,8 \text{ nm}$, nahm von der ersten CeO_2 -Schicht ($R_{rms} \cong 1,9 \text{ nm}$) zur YSZ-Schicht ($R_{rms} \cong 3,4 \text{ nm}$) zu. Von YSZ-Schicht zur zweiten CeO_2 ($R_{rms} \cong 3,3 \text{ nm}$) sogar eine geringere Abnahme der Rauheit. Die Korngrenzentiefe (Grooving) nahm nach Abscheidung der Pufferschichten im Vergleich zum NiW-Substrat um mehr als die Hälfte ab.

Mit Hilfe von EBSD konnte die Entwicklung der kristallographischen Textur der einzelnen Körner in der markierten Bereich untersucht werden. Mit Mit jeder nach-

folgenden Pufferschicht nahm der Orientierungsunterschied zwischen benachbarten Körnern ab, sodass es zu einer Verfeinerung der Mißorientierungsverteilung kam. Der FWHM-Wert der Missorientierungswinkel verbesserte sich von $4,3^\circ$ beim Nickel auf $3,8^\circ$ im CeO_2 und $2,2^\circ$ im YSZ.

Als Texturstärke wurde in der vorliegenden Arbeit die relative Intensität im Maximum der Häufigkeitsverteilung der Kristallite in der (100)-Textur (in-plane) und (001)-Textur (out-of-plane) angegeben, und zwar wurde sie angegeben als relative Texturstärke. Diese steigt von $80,9\%$ bei NiW bis auf $99,3\%$ bei YSZ und beträgt $98,4\%$ bei CeO_2 . Allerdings konnte anhand dieser genauer Untersuchung gezeigt werden, dass auf einzelne Körner, die keine Textur aufweisen (amorph), kein epitaktisches Wachstum der Pufferschichten stattfinden.

Durch die vorgestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass das DC-Hochdruckspütern und MOCVD-Verfahren zur Deposition von YBCO-Schichten hoher Stromtragfähigkeit auf gepufferten RABiT-Substraten geeignet ist. Die genaue Analyse der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollte einen tiefen Einblick in der Kornwachstum und Texturentwicklung im gepufferten RABiT-Substrat liefern.

Weiterführende Arbeiten werden sich nun verschiedenen Zielen widmen müssen. Die Erhöhung der Ingenieursstromdichte J_E ist eines davon. Dieses Ziel kann durch die Verwendung von dünnerem Substratmaterial, durch die Erhöhung der Schichtdicke des Supraleiters und durch eine Steigerung der kritischen Stromdichte im YBCO erreicht werden.

Aus Gründen der Prozesszeitminimierung ist hier ein gekoppelter Aufbau von drei Beschichtungskammern sinnvoll, bei dem in einer ersten Kammer YSZ in reduzierender Atmosphäre und in einer zweiten bzw. dritten Kammer YSZ und CeO_2 in sauerstoffhaltiger Atmosphäre abgeschieden werden. Nach diesen Prozessen wäre die Pufferabscheidung abgeschlossen und YBCO könnte in einem weiteren Prozess deponiert werden, gefolgt von einer in-situ-Metallisierung. Hier bietet sich zur Reduktion der Prozesszeit das Hintereinanderschalten mehrerer Depositionszonen an, die jeweils mit Heizer und Kathode bestückt werden müssen.

Besonders ökonomisch bezüglich Anlagen- als auch Betriebskosten sind chemische Beschichtungsverfahren, da diese i.a. bei Normaldruck, d.h. ohne Hochvakuum, arbeiten und eine deutlich höhere Abscheiderate ermöglichen. Zur Produktion von größeren Längen kann das Substratband durch eine Beschichtungslösung gezogen und anschließend in einem Ofen getrocknet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kammerlingh-Onnes. Leiden Comm. 120b (1911).
- [2] L. R. Testardi, J. H. Wernick and W. A. Royer. Superconductivity with Onset Above 23 K in Nb-Ge Sputtered Films. Sol. St. Comm. 15 (1974) 1.
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*. Z. Phys. B 64 (1986) 189
- [4] M.K. Wu, J.R. Asburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Z. Wang and C.W. Chu. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [5] W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng and Y. Y. Xue. Superconductivity above 150K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ at high pressures. Nature 365 (1993) 323.
- [6] H. Ihara, M. Hirabayashi, H. Tanino, K. Tokiwa, H. Ozawa, Y. Akahama and H. Kawamura. The Resistivity Measurements of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ and $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ Superconductors under High Pressure. Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1732.
- [7] P. Komarek: Hochstromanwendung der Supraleitung. Stuttgart : Teubner Studienbücher (1995), Kap.1, 86-95
- [8] Breit V, Schweiss P, Hauff R, et al. Evidence for chain superconductivity in near-stoichiometric $YBa_2Cu_3O_x$ single crystals. PHYSICAL REVIEW B 52 (1995), 15727-15730
- [9] Tallon JL, Bernhard C, Shaked H, Hitterman RL, Jorgensen JD: Generic superconducting phase-behavior in high- T_c Cuprates - T_c variation with hole Concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Physical Review B.51 (1995), 12911-12914

- [10] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, C. Vettier, P. Bulet, J.Y. Henry und G. Lapertot: Investigation of the spin dynamics in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by inelastic neutron scattering. *Physica B* 169 (1991), 58-65
- [11] Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manato, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Jgarashi und M. Yonezawa: The Orthorhombic-Tetragonal Phase Transformation and Oxygen Deficiency in $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), L64-L66
- [12] K. Kitazawa, H. Takagi, K. Kishio, T. Hasegawa, S. Uchida, S. Tajima, S. Tanaka und K. Pueki: Electronic Properties of Cuprate Superconductors. *Physica C* 153-155 (1988), 9-14
- [13] W. Buckel: *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*. VCH Verlag (1993)
- [14] W.J. Gallagher: Studies at IBM on anisotropy in single crystals of the high-temperature oxide superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *J. Appl. Phys.* 63 (1988), 4216-4219
- [15] J.S. Abell und T.W. Button: *Handbook of Superconducting Materials, Superconductivity, Materials and Processes*. Bd. Vol. I. IOP Publishing (2003), 251-258
- [16] C.P. Poole, H.A. Farach und R.J. Creswick: *Superconductivity*. Boston : Academic Press (1995)
- [17] A. Attenberger: *Elektrische Transportmessungen über definierte Korngrenzen-Strukturen in epitaktischen Bi-2223-Schichten*, Technische Universität Dresden, Dissertation (2000)
- [18] T. Nishizaki und N. Kobayashi: Vortex-matter phase diagram in $YBa_2Cu_3O_x$. *Supercond.Sei. Tech.* 13 (2000), 1-11
- [19] M. Prester: Current transfer and initial dissipation in high- T_c Superconductors. *Supercond.Sei. Tech.* 11 (1998), 333-357
- [20] D. Dimos, P. Chaudhari und J. Mannhart: Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals. *Phys. Rev. B* 41 (1990), 4038-4049
- [21] Z.G. Ivanov, P.A. Nilsson, D. Winkler, J.A. Alarco und T. Claeson: Weak links and d_c SQUIDS on artificial nonsymmetric grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Appl. Phys.Lett.* 59 (1991), 3030-3032

- [22] H. Hilgenkamp und H. Mannhart: Superconducting and Normal-State Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bicrystal Grain-Boundary Junctions in Thin-Films. Appl. Phys. Lett 73 (1998), 265-267
- [23] B. Holzapfel, D. Verebelyi, C. Cantoni, M. Paranthaman, B. Sales, R. Feenstra, D. Christen und D.P. Norton: Low angle grain boundary transport properties of undoped and doped Y123 thin film bicrystals. Physica C 341-348 (2000), 1431-1434
- [24] D.T. Verebelyi, D.K. Christen, R. Feenstra, C. Cantoni, A. Goyal, D.F. Lee, P.N. Arendt, R.F. DePaula, J.R. Groves und C. Prouteau: Low angle grain boundary transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors. Appl. Phys. Lett. 76 (2000), 1755-1757
- [25] T. Amrein, L. Schultz, B. Kabius und K. Urban: Orientation dependence of grainboundary critical current densities in high-Tc bicrystals. Phys. Rev. B 51 (1995), 6792-6795
- [26] J. Hänisch, A. Attenberger, B. Holzapfel und L. Schultz: Electrical transport properties of thin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ films (001) tilt grain boundaries. Phys. Rev. B 65 (2002), 52507/1-4
- [27] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart und F.K. LeGoues: Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bicrystals. Phys. Rev. Lett. 61(1988), 219-222
- [28] B.H. Moeckly, D.K. Lathrop und R.A. Buhrman: Elejctromigration study of oxygen disorder and grain-boundary effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. Phys. Rev. B 47 (1993), 400-417
- [29] N.D. Browning, J.P. Buban, P.D. Nellist, D.P. Norton, M.F. Chisholm und S.J. Pennycook: The atomic origins of reduced critical currents at [001] tut grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. Physica C 294 (1998), 183-193
- [30] A. Gurevich und E.A. Pashitskii: Current transport through low-angle grain-boundaries in high-temperature Superconductors. Phys. Rev. B 57 (1998), 13878-13893
- [31] H. Hilgenkamp und J. Mannhart: Grain boundaries in high-Tc Superconductors. Rev.Mod. Phys. 74 (2002), 485-549

- [32] L.I. Fernandez Gómez-Recuero: Grain boundary networks in RABiTS based $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors, Technische Universität Dresden, Dissertation (2004)
- [33] F. Schindler: Simulation und Messung kritischer Ströme in Korngrenzen-netzwerken biaxial texturiert in Korngrenzenetzwerken biaxial texturierter $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Schichten, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit (2000)
- [34] B. Holzapfel, L. Fernandez, F. Schindler, B. de Boer, N. Reger, J. Eickemeyer, P. Berberich und W. Prusseit: Grain boundary networks in Y123 coated conductors: Formation and Properties and Simulation. IEEE T. Appl. Supercond. 11 (2001), 3872-3875
- [35] R. Gross. Structural and electrical transport properties of grain boundaries in high temperature superconductors. Solid State Phenomena, 37-38, 107118, 1994.
- [36] Th. Amrein, L. Schultz, B. Kabius und K. Urban. Orientation dependence of grain-boundary critical current densities in high- T_c bicrystals. Physical Review B, 51, 67926795, 1995.
- [37] M.F. Chisholm und D.A. Smith. Low-angle tilt grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ -superconductors. Philosophical Magazin A, 59, 181197, 1989.
- [38] Y. Gao, K.L. Merkle, G. Bai, H.L.M. Chang und D.J. Lam. Structure and composition of grain boundary dislocation cores and stacking faults in MOCVD-grown $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films. PhysicaC, 174, 110, 1991.
- [39] C. Traeholt, J.G.Wen, H.W. Zandbergen, Y. Shen und J.W.M. Hilgenkamp. TEM investigation of $YBa_2Cu_3O_7$ thin-films on $SrTiO_3$ bicrystals. Physica C, 230, 425434, 1994.
- [40] H.-U. Krebs, S. Fähler und O. Bremert. Laser deposition of metallic alloys and multilayers. Applied Surface Science, 86, 8689, 1995.
- [41] B. Dam, J. Rector, M.F. Chang, S. Kars, D.G. de Groot und R. Griessen. Laser ablation threshold of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Applied Physics Letters, 65, 15811583, 1995.
- [42] O. Auciello, S. Athavalle, O.E. Ankins, M. Sito, A.F. Schreiner und N. Biunno. Spectroscopic analysis of electronically excited species in XeCl excimer laser-induced plasmas from the ablated high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Applied Physics Letters, 53, 7274, 1988.

- [43] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer und G. Saemann-Ischenko. Off-axis laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin-films. Applied Physics Letters, 61, 31783180, 1992.
- [44] C. Cai, M. Tachiki, T. Fujii, T. Kobayashi, H.K. Liu und S.X. Dou. Optimized $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films deposited by eclipsed pulsed laser ablation. Physica C, 356, 205211, 2001.
- [45] Raabe, D., Texturen kubisch-raumzentrierter Übergangsmetalle, Diss., RWTH Aachen, 1992
- [46] L. Fernandez, B. Holzapfel, F. Schindler, B. de Boer, A. Attenberger, J. Hänisch und L. Schultz: Influence of the grain boundary network on the critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on biaxially textured metallic Substrates. Phys. Rev. B 67 (2003), 052503/1-4
- [47] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hartfield und V.K. Sikka: High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thick films on biaxially textured metals. Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 1795-1797
- [48] D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, E.D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C.E. Klabunde, D.F. Lee, B.C. Sales und F.A. List: Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ on biaxially textured nickel (001): an approach to superconductivity tapes with high critical current density. Science 274 (1996), 755-757
- [49] Y. Xu und D. Shi: A Review of Coated Conductor Development.
- [50] Keriskott Dissertation uni-Wuppertal 2001
- [51] D. P. Norton et al., Materials Science and Engineering B56, 86, (1998)
- [52] T. J. Jackson, B. A. Glowacki, J. E. Evetts, Physica C 296, 215, (1998)
- [53] B. Lewis: Nucleation and Growth of Thin Films. Academic Press (London) (1978)
- [54] Chau-Yun Yang et al., Physica C 307, 87, (1998)
- [55] A. Goyal, D.P. Norton, D.K. Christen, E.D. Specht, M. Paranthaman, D.M. Kroeger, J.D. Budai, Q. He, F.A. List, R. Feenstra, H.R. Kerchner, D.F. Lee,

- E. Hatfield, P.M.Martin, J. Mathis und C. Park: Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially textured Substrates (RABiTS): A route towards high critical current density wire. *Appl.Supercond.* 4 (1996), 403-427
- [56] U. Wozniak, Dissertation, Universität Karlsruhe, (2001)
- [57] T. J. Doi, T. Yuasa, T. Ozawa und K. Higashiyama: *Advance in Superconductivity VII*. Springer-Verlag (1994)
- [58] M. Jin, S. Han, T. Sung und K. No: Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO_2 buffer layer for YBCO HTS films. *Physica C* 334 (2000), 243-248
- [59] C. Ringpfeil, Dissertation, Universität Wuppertal 2007
- [60] Brücher, Martin: Konstruktion eines Messplatzes für ortsaufgelöste Röntgenfluoreszenz. Diplomarbeit, Universität Wuppertal, 2007.
- [61] Hoffmann, Martin: Optimierung von HF-Sputterprozessen zur Herstellung von Pufferschichten für die HTSL-Bandleiter-Produktion Diplomarbeit, Universität Wuppertal, 2007.
- [62] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Huhne und B. Holzapfel: Cube Textured Nickel-Based Substrate Tapes for Buffer and YBCO Coatings. In: *Progress in Superconductivity Research*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, USA
- [63] [47] B. De Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez, J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit und P. Berberich: Cube textured nickel alloy tapes as Substrates for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors. *Acta Mater.* 49 (2001), 1421-1428
- [64] B. De Boer, N. Reger, L. Fernández, J. Eickemeyer, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit und P. Berberich: Biaxially textured Ni-alloy tapes as Substrate for buffer and YBCO film growth. *Physica C* 351 (2001), 38-41
- [65] V. Sarma, B. De Boer, N. Reger, J. Eickemeyer, R. Opitz und B. Holzapfel: Ni and Ni-alloy with a very strong cube texture as Substrates for high temperature superconducting tapes. *Mater.Sci. Forum* 408-412 (2002), 1561-1566
- [66] V. Sarma, B. De Boer, J. Eickemeyer und B. Holzapfel: On the development of high strength and bi-axially textured Ni-3%W - Ni-10%Cr-1.5%Al composite Substrate for coated conductor application. *Scripta Mater.* 48 (2003), 1167-1171
- [67] N. Peng, J. Yuan, D. Zheng und W.Y. Liang: On the effect of Ni Substitution in superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Supercond. Sei. Tech.* 4 (1991), S313-S315

- [68] D.P. Norton, C. Park, C. Prouteau, D.K. Christen, M.F. Chisholm, J.D. Budai, S. J. Pennycook, A. Goyal, E.Y. Sun, D.F. Lee, D.M. Kroeger, E. Specht, M. Paranthaman und N.D. Browning: Epitaxial YBCO films on rplled-textured metals for hightemperature superconducting applications. *Mat. Sei. Eng. B-Solid* 56 (1998), 86-94
- [69] K.J. Leonard, A. Goyal, D.M. Kroeger, J.W. Jones, S. Kang, N. Rutter, M. Paranthaman, D.F. Lee und B.W. Kang: Thickness dependence of microstructure and critical current density of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ on rolling assisted biaxially textured Substrates. *J. Mater. Res.* 18 (2003), 1109-1122
- [70] J.A. Smith, M.J. Cima und N. Sonnenberg: High Critical Current Density Thick MOD-Derived YBCO Films. *IEEE T. Appl. Supercond.* 9 (1999), 1531-1534
- [71] Q.X. Jia, S.R. Foltyn, P.N. Arendt und J.F. Smith: High-temperature superconducting thick films with enhanced supercurrent carrying Capacity . *Appl. Phys. Le.it.* 80 (2001), 1601-1603
- [72] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, ET.|Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley und D. E. Peterson: Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $YBa_2Cu_3O_{7-x} + BaZrO_3$. *Nature Mat.* 3 (2004), 439-443
- [73] J. Hänisch, C. Cai, V. Stehr, R. Huhne, J. Lyubina, K. Nenkov, G. Fuchs, L. Schultz und B. Holzapfel: Formation and pinning properties of growth-controlled nano-scale precipitates in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /transition metal quasilayers. *Supercond. Sei. Tech.* 19 (2006) Issue: 6 Pages: 534-540
- [74] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernández und L. Schultz: Magneto-transport and flux pinning characteristics in $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R=Gd, Eu, Nd) and $(Gd_{1/3}Eu_{1/3}Nd_{1/3})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ high- T_c superconducting thin films on $SrTiO_3(100)$. *Phys. Rev. B* 69 (2004), 104531/1-7
- [75] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, B. Maiorov, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, Y. Lin, M. E. Hawley, M. P. Maley und D. E. Peterson: Rare earth ion size effects and enhanced critical current densities in $Y_{2/3}Sm_{1/3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors. *Appl Phys. Leu.* 86 (2005), 32505/1-3

- [76] M. Getta, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal, WU-D 94-15, (1994)

- [77] H. Eckelmann, M. Däumling, M. Quilitz und W. Goldacker: AG transport current losses of multifilamentary Bi(2223) tapes with varying filament geometries. *Physica C* 295 (1998), 198-208
- [78] B.A. Glowacki, M. Majoros, N.A. Rutter und A.M. Campbell: A new method for decreasing transport ac losses in multifilamentary coated super conductors. *Physica C* 357-360 (2001), 1213-1217
- [79] Sascha Kreiskott Supraleitende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten auf metallischen Bändern Dissertation November 2001
- [80] Crystal Orientation System, User Manual, TexSEM Labs. Inc., 1997
- [81] M. Paranthaman et al., *Physica C* 275, 266, (1997)
- [82] T. Aytug et al., *Physica C* 340, 33, (2000)
- [83] A. Goyal et al., *Appl. SC Vol. 4, Nos 10-11*, 403, (1998)
- [84] Q. He et al., *Physica C* 275, 155, (1997)
- [85] S. Schreiber. Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von 3C-SiC bei Verwendung einer C_6O -Kohlenstoffquelle. Dissertation, Universität Augsburg, 2006
- [86] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik* 41, 971988 (1913)
- [87] K. Kopitzki. Einführung in die Festkörperphysik. 3. Auflage, ISBN 3-519-23083-6, Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 1993
- [88] C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. 12. Auflage, ISBN 3-486-23843-4, R. Oldenbourg Verlag, München, 1999
- [89] S. Schreiber. Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von 3C-SiC bei Verwendung einer C_6O -Kohlenstoffquelle. Dissertation, Universität Augsburg, 2006
- [90] W. H. Bragg, W. L. Bragg. *The reflection of X-rays by crystals*. Proc. Roy. Soc. London A 88, 428438 (1913)
- [91] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Edition, ISBN 0-471-49369-4, John Wiley and Sons, New York, 1974
- [92] B.D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd Edition, ISBN 0-201-01174-3, Addison-Wesley, London, Amsterdam, 1978

- [93] J.P. Eberhart. *Structural and Chemical Analysis of Materials*. ISBN 0-471-92977-8, John Wiley and Sons, Chichester, 1991
- [94] J.C.M. Brentano. *An X-ray goniometer using beams of large aperture for photographically recording crystal-powder reflections*. Proceedings of the Physical Society London **49**, 6177 (1937)
- [95] E. D. Specht et al., Supercond. Sci. Technol. 11, 945, (1998)
- [96] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. ISBN 3-540-13530-8, Springer-Verlag, Berlin, 1985
- [97] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. 4. Auflage, ISBN 3-540-62568-2, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [98] B. Fultz, J.M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. ISBN 3-540-67841-7, Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [99] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. ISBN 3-519-03221-X, Teubner Verlag, Stuttgart, 1997
- [100] M. Häberlen. *Bildung und Ausheilverhalten nanometrischer amorpher Einschlüsse in Kohlenstoff-implantiertem Silizium*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2002
- [101] G. Kienel, K. Röhl: *Vakuumbeschichtung 2*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1995)
- [102] CHAPMAN, B., 1980. *Glow Discharge Processes* (John Wiley and Sons).
- [103] VOSSEN, J. L., 1976. Transparent conducting films. *Journal of Vacuum Science and Technology* 13(1), 116.
- [104] R. Röhlberger, *Anleitungen zum Praktikumsversuch, „Präparation von dünnen Schichten“*, Seite 4 ff., Universität Rostock, Fachbereich Physik, (1999)
- [105] P. Burggraaf; *Solid State Tech.*, 43, (2000), S. 31
- [106] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M Croft; *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987), S. 619
- [107] D. B. Chrisey, G. K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Hrsg. J. Wiley and Sons Inc., 1994

- [108] M. Mertin; Modellierung des PLD-Prozesses zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten, Dissertation am Lehrstuhl für Lasertechnik, RWTH Aachen, (1996)
- [109] Fernandez Gómez-Recuero: Grain boundary networks in RABiTS based $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors, Technische Universität Dresden, Dissertation (2004)
- [110] M. Lenkens, Dissertation, BUGH Wuppertal, WUB-DIS 96-05, (1996)
- [111] M. Getta, Dissertation, BUGH Wuppertal, WUB-DIS 01-01, (2001)
- [112] O. Stadel, Anlage zur Produktion von supraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bändern durch chemische Gasphasenabscheidung, Dissertation, TU Braunschweig, 2002
- [113] O. Stadel, Physica C 341-348, (1-4), 2477, (2000)
- [114] C. Jimenez et al., IEEE Transactions on Applied Superconductivity Vol. 11, No. 1, 2905, (2001)
- [115] R. Hühne et al., Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 169-174
- [116] A. Cassinese *Morphological and structural properties of high quality YBCO thin films* MRS Pages: 11-17 (1995)
- [117] Born, V. Institut für Materialphysik der Universität Göttingen. 2003
- [118] Jooss, Ch. et al. : High-resolution magneto-optical imaging of critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. In: Physica C 299 (1998), S. 215230
- [119] Ch. Jooss, Verankerungsmechanismen von Flusslinien in YBaCuO -Schichten, Dissertation MPI für Metallforschung, Stuttgart (1998)
- [120] Magnetooptische Materialien und magnetooptische Untersuchungen an Supraleitern Habilitationsschrift von Dr. Andreas Heinrich (2006)
- [121] A. Goyal, RABiTS Substrates Research and Development, presented at the DOE Peer Review on Superconductivity, Washington DC, July 2003.

Abbildungsverzeichnis

1.1	test rabbits	12
2.1	Schematische Darstellung der Perowskit-Kristallstruktur von SrTiO_3 und der orthorhombischen Einheitszelle von YBCO, die aus drei übereinandergelegten, sauerstoffdefizitären Perowskitstrukturen besteht.	16
2.2	B(T)-Phasendiagramm von a) LTSL-Supraleiter, b) HTSL-Supraleiter: Für $B < B_{C1}$ liegt die Meissner-Phase (vollständige Feldverdrängung) und für $B_{C1} < B < B_{C2}$ der Mischzustand (Shubnikov-Phase) vor. Oberhalb der Irreversibilitätslinie $B_{irr}(T)$ tritt starkes, thermisch aktiviertes Flussfließen auf. Pinning ist nicht länger wirksam. [7].	17
2.3	Schematische Darstellung der Facettierung entlang der Korngrenze sowie der Verdrehung	19
2.4	Schematische Darstellung spezieller Korngrenzen im Hinblick auf die Lage von \vec{n} relativ zu \vec{u} und Bezeichnung der Korngrenzenwinkel, a): [001]-Kippkorngrenze b): [010]-Kippkorngrenze und c): [100]-Drehkorngrenze. Die Ebenen symbolisieren die CuO_2 -Lagen der HTSL [35]	20
2.5	Abhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c vom Korngrenzenwinkel θ bei $T = 4,2\text{K}$ (a, c) und $T = 77\text{K}$ (b, d) in Bi2212 und Y123 , gestrichelte Linien: Regressionsgeraden [36]	21
2.6	Überblick über die entscheidenden Eigenschaften von Substrat, Pufferschichten und YBCO-Schicht, die für die Herstellung von YBCO-Bandleitern mit hoher kritischer Stromdichte maßgebend sind (in Anlehnung an [49]).	24
2.7	Prinzipdarstellung der Herstellung eines HTSL-Bands nach dem RA-BiTS Verfahren (aus [55]).	25
3.1	Evaporationskammer zum reaktiven thermischen Verdampfen von Cer	30
3.2	a) Schematische Darstellung des DC-Magnetronsputterprozesses.	31
3.3	a) Schematische Darstellung des Sputterprozesses. b) HF-Sputteranlage zur Deposition von YSZ- und CeO_2 -Schichten.	33

3.4	Schematische Darstellung der Depositionsapparatur mit Bandtransportsystem	35
3.5	Schematische Zeichnung des MOCVD-Prozesses mit den Teilprozessen Massentransport, Gasphasenreaktion, Diffusion, Adsorption, Dekomposition, Oberflächendiffusion, Einbau, Desorption und Massenabtransport.	37
3.6	Schematische Darstellung von Aufbau und Funktion eines modernen Rasterelektronenmikroskops mit Vielkanalanalysator (MCA) für EDX-Untersuchungen.	39
3.7	(a) Schematische Darstellung der Probenbereiche um den Auftreffpunkt des Primärstrahls, aus denen Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Elektronen (BSE), Auger-Elektronen (AE) und Röntgenstrahlung (X) stammen;(b) Darstellung des Energiespektrums der aus der Probe emittierten Elektronen, bestehend aus SE mit $E_{SE} \leq 50\text{eV}$ und BSE mit $E_{BSE} > 50\text{eV}$. (Abbn. nach [96])	39
3.8	Schematische Darstellung der Beugungsbedingung nach [89]:(a) im reziproken Raum in Form der Ewald-Konstruktion; (b) im Ortsraum durch die Vielfachreflexion an Gitterebenen gemäß der Braggschen Beugungsbedingung.	43
3.9	Schematische Darstellung der verwendeten Bragg-Brentano-Geometrie nach [89]: Mit Probe P im Zentrum des Detektorkreises DK ; Die Röntgenquelle Q ist fest positioniert. Der Detektor D registriert die gebeugte Röntgenstrahlung unter einem Winkel Θ gegenüber der Primärstrahlrichtung. Auf dem Fokussierungskreis FK ist die Seemann-Bohlinsche Fokussierungsbedingung erfüllt.	44
46figure.caption.28		
3.11	Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie bei ϕ -Scans zur in-plane-Textur-untersuchung an kubischen Gittern	47
3.12	Röntgenografisch gemessene Polfigur eines (200)-Reflexes von (100)-texturiertem NiW-Band.	48
3.13	Schematische Darstellung zur Entstehung von Kikuchi-Linien (a) und Kikuchi-Pattern des Si-Einkristalls (b).	51
3.14	EBSD-Beugungsbild zugehörige Hough-Transformation und rücktransformierte Indizes eines Siliziumeinkristalles (von links nach rechts) . .	52
3.15	Schematische Darstellung der Komponenten eines EBSD-Systems . .	52

3.16	a) Patternqualität aus EBSD-Untersuchung an einem RABiTS-Band: Hellere Bereiche in einer solchen Darstellung bedeuten eine bessere Patternqualität, dunklere Bereiche ein Absinken des Pattern-Qualitäts- Index (oft auch als IQ = Image Quality bezeichnet). b) Orientierungs- karte(oder EBSD-Mapping) aus EBSD-Messungen an der selben Stel- le der Probe zur Ermittlung von lokalen Orientierungsinformationen c) Legende der Orientierungsverteilung	54
3.17	Zusammenhang zwischen Probenkoordinaten und OIM-System	55
3.18	Einregelung der Kristallite, inverse Polfigur	55
3.19	Fotografie des J_c - T_c -Messkopfs (links) und der vollständigen J_c - T_c - Messapparatur (rechts)	56
3.20	Fotografie des J_c - T_c -Messkopfdeckels mit den Messspulen	56
3.21	a) typischer J_c -Kurvenverlauf bei einem YBCO-Bandleiter. b) typi- scher T_c -Kurvenverlauf bei einem YBCO-Bandleiter	57
3.22	a) Darstellung des Meßprinzips zum magnetooptischen Faradayeffekt. Die Polarisationssebene des einfallenden polarisierten Lichtes wird ab- hängig von der lokalen magnetischen Flußdichte gedreht. Bei Beob- achtung durch einen Analysator ergibt sich so ein orts aufgelöstes Bild der Flußdichteverteilung über der Probe. b) Magnetooptische Mes- sung an einem 500 nm dicken PLD-YBCO-Film [117]. Die magneti- sche Flußdichte ist als Graustufenbild zu erkennen. Das Flußdichte- profil ist entlang der weißen Linie entnommen.	58
4.1	Morphologische Eigenschaften der Oberfläche eines Ni5at%W Sub- startes mit erkennbaren Defekten (Löcher, Blasen und Korngrenzen): a)Optische Interferenzkontrastmikroskopie Aufnahme 500-facher Ver- größerung ($1\text{ cm} \cong 20\ \mu\text{m}$), b) REM-Aufnahme.	61
4.2	Eigenschaften eines Ni-5%W-Substartes: a) AFM-Bild, b) Hochaufge- löste Topographiemessung mit Schnittlinie, c) Profil längs der grosse- ren blauen Schnittlinie in Bild (b) mit Vermessung der Korngrenzen- tiefe (Grooving), d) Profil der in Bild (b) eingezeichneten kleineren blauen Linie.	62
4.3	a) Aus EBSD-Messungen berechnete Orientierungskarte eines NiW- Bandes der IFW Dresden. b) Häufigkeitsverteilung der Mißorientie- rung in einem NiW-Band, das Maxima liegt bei 5°	63
4.4	Aus EBSD-Messungen berechnete Polfiguren eines Nickelbandes der IFW Dresden. Aus der Polfiguren lässt sich die Halbwertsbreite der Textur zu etwa 5° abschätzen.	64

4.5	a) Härteprüfgerät nach Vickers Fa. Wollpert. b) Aufnahme eines Härteeindruckes erstellt mit einer Härteprüfgerät und dient als Markierung	65
4.6	Anordnung der Markierungen auf der Oberfläche: Die größere Markierungen OL, UL und UR dienen zur Positionierung des Koordinatensystems. Die Markierungen ABC bzw. DEF lokalisieren den untersuchten Bereich	66
4.7	a) Monitorbild vor der Markierung. b) Monitorbild nach dem Einpressen einer großen Markierung	67
4.8	a) Die freie Enthalpie ausgewählter Oxidationsreaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [52]. b) Logarithmus der Verhältnisse der Partialdrücke von Wasserdampf und Wasserstoff als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht der Reaktion $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NiO} + \text{H}_2$ [50].	70
4.9	Bandzugmechanismus: a) Geöffnetes Gehäuse und Spule zur Aufnahme des Nickelbandes. b) Bandzugmechanismus mit angebautem Elektromotor	73
4.10	a) Θ - 2Θ -Scan einer 40 nm dicken CeO_2 -Pufferschicht auf einem NiW-Substrat; b) Abhängigkeit des Pufferwachstumsverhaltens vom Wasserdampfpartialdruck während der Deposition [50]	74
4.11	a) Mittlere Abhängigkeit der Wachstumsorientierung von der Substrattemperatur, b) Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO_2 -Schichten, die auf NiW-Substrat reaktiv aufgedampft wurden	76
4.12	Schichtdickenabhängigkeit des (001)-Orientierungsanteils und der Mosaikbreite bei CeO_2 -Schichten	77
4.13	a) Ni(002)- ω -Scan b) CeO_2 -(002)- ω -Scan	78
4.14	a) ϕ -Scan und b) Polfigur-Messungen des CeO_2/NiW -Schichtsystems	79
4.15	REM-Bilder einer rissfreien CeO_2 -Pufferschicht auf einem Nickelsubstrat des IFW Dresden: a) bei 360-facher Vergrößerung und b) bei 1440-facher Vergrößerung	80
4.16	a) AFM-Aufnahmen von CeO_2 -Schicht in 3D-Darstellung, b) vergrößerter Ausschnitt einer Korngrenze; c) Profilometer-Bild, d) Profil der Korngrenze bei der eingezeichneten Bildposition ergibt sich eine Tiefe von 20 nm und eine Breite von 1,2 μm	81
4.17	a) $\Theta - 2\Theta$ -Scans b) ω -Scans (rechts) an YSZ/ CeO_2 /NiW Mehrlagen .	84

4.18	a) Vergleich von Phi-Scans an NiW (111), CeO ₂ (111) und YSZ (111) bei einer YSZ/CeO ₂ /NiW-Schichtsystem; b) Vergleich von Polfiguren an CeO ₂ (111) und YSZ (111); c) Relative Lage der Kristallgitter zueinander von NiW und darauf epitaktisch abgeschiedenem CeO ₂ (um 45° verdreht) und YSZ (gleiche Orientierung wie CeO ₂).	85
4.19	a) Temperaturabhängigkeit der Epitaxie und Rauheit von auf CeO ₂ /NiW gesputterten YSZ-Schichten; b) Ratenabhängigkeit der in-plane Textur von auf CeO ₂ /NiW gesputterten YSZ-Schichten.	85
4.20	REM-Aufnahmen: a) der YSZ-Schicht mittlere Qualität, b) der optimierten Proben	86
4.21	SEM-Aufnahme einer 100 nm dicken CeO ₂ -Pufferschicht auf einem Ni-Substrat bei 7500-facher Vergrößerung nach dem Aufheizen in Sauerstoffatmosphäre [50]	87
4.22	a) $\Theta - 2\Theta$ -Scans an CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /NiW. b) Vergleich von Polfiguren an NiW (111), CeO ₂ (111) und YSZ (111). c) Relative Lage der Kristallgitter zueinander von NiW und darauf epitaktisch abgeschiedenem CeO ₂ und YSZ (um 45° verdreht)	89
4.23	REM-Aufnahmen abgeplatzten Schichten	89
4.24	a) AFM-Scan der gleiche Stelle, sichtbar sind 3 Ebenen, von denen die unterste ausserhalb des Messbereichs liegt. ; b) AFM 3D Virtualisierung der abgeplatzte Stelle, noch nicht komplett abgelöste Deckschicht erkennbar; c) Profilmessung an markierte Stelle in a), der Höhenunterschied beträgt ca. 1,2.	90
4.25	a) Verteilung der Cer- K_{α} -Intensität, b) Zahlrate von Ni- K_{α} , c) Auftragung der Ni-Fluoreszenz mit angepasster Skalierung (Blende: 0,6 mm × 0,6 mm, Integrationszeit pro Spektrum: 60 s, 100 Einzelspektren)[60].	91
4.26	a) Fluoreszenz der CeO ₂ -Schicht, b)/c): Intensität der Elemente der YSZ	
4.27	XRF-Oberflächenabtastung von nicht abgeplatzter Probe; a) und b) Zr- und Y- K_{α} -Zahlraten in YSZ-Schicht (Blende: 1 mm × 1 mm, Integrationszeit pro Spektrum: 45, 408 Einzelspektren); c) Optisches Bild der untersuchten Probenoberfläche [60].	
4.28	a) und b) XRF-Oberflächenabtastung; c) Optisches Bild (Blende: 0,7 mm × 0,7 mm, Integrationszeit pro Spektrum: 60 s, 696 Einzelspektren) [60].	93

4.29	Übersichtsaufnahme der Markierten Probe mit dem Interferenzkontrastmikroskop: Drei Markierungen sind in der Bildmitte zu sehen. $400 \times 400 \mu\text{m}$	94
4.30	Lichtmikroskopischen Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Beschichtung: a) unbehandeltes NiW-Band; b) Nach der Rekristallisation; c) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; d) YSZ-beschichtetes NiW-Band.	95
4.31	Sequenz von Profilometer Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Pufferschicht Deposition: a) unbehandeltes NiW-Band; b) Nach der Rekristallisation; c) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; d) YSZ-beschichtetes NiW-Band.	97
4.32	Sequenz von AFM Aufnahmen des markierten Bereichs: a) Nach der Rekristallisation; b) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; c) YSZ-beschichtetes NiW-Band	98
4.33	Profilometer-Messungen an NiW (link), CeO_2 (Mitte), YSZ (Recht) .	99
4.34	Entwicklung der Rauheit innerhalb eines Ni-Korns (a) und der Korn- grentiefe einer gepufferten Band (b) vom NiW-Substrat bis zur zweiten CeO_2 -Schicht.	99
4.35	Sequenz von REM Aufnahmen des markierten Bereichs vor und nach einer Pufferschicht Deposition: a) NiW-Substrat, b) CeO_2 -beschichtetes NiW-Band; c) YSZ/ CeO_2 beschichtetes NiW-Band; d) CeO_2 /YSZ/ CeO_2 beschichtetes NiW-Band.	100
4.36	Sequenz von Farbkodierte Orientierungsverteilungsbilder aus EBSD- Messung des analysierten Probenbereichs: NiW (b), CeO_2 (c) und YSZ (d), wo die einzelnen Orientierungen in Bezug auf eine Abwei- chung von der idealen Orientierung entsprechend dem Farbskala ein- gefärbt ist. Auf Körnern mit größeren Fehlorientierung oder amorph (schwarz farbkodiert) kann die Pufferschicht nicht mehr epitaktisch wachsen.	101
4.37	Aus EBSD-Messungen berechnete (111)-Polfiguren eines Nickelban- des (a), b) CeO_2 /NiW, c) YSZ/ CeO_2 /NiW.	102
4.38	Texturkomponentenhistogrammen <i>In-Plan</i> , die die Orientierungshäu- figkeit in Abhängigkeit von Missorientierungswinkel zeigen: a) NiW, b) CeO_2 und c) YSZ.	103
4.39	Texturkomponentenhistogrammen <i>Out-of-Plan</i> in a) NiW, b) CeO_2 und c) YSZ.	103

4.40	Häufigkeitsverteilung der Mißorientierungswinkel in a) NiW, b) CeO ₂ und c) YSZ.	103
4.41	Röntgendiffraktogramme einer DC-Gesputterten YBCO-Schicht auf /CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /NiW-Schichtsystems: a) $\omega - Scan$, b) Polfiguren c) $\Theta-2\Theta$ -scan und d) Relative Lage der Kristallgitter zueinander. . . .	106
4.42	SEM-Aufnahme der Oberfläche einer CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ -Pufferschicht die nach der Beschichtung mit YBCO durch ein Ätzverfahren wieder freigelegt wurde.	107
4.43	SEM-Aufnahmen der Oberfläche einer DC-gesputterten YBCO-Schicht mittlerer Qualität auf einem Mehrlagenpuffer; a) ein Bereich in der Probenmitte, b) ein Randbereich.	108
4.44	SEM-Aufnahmen unterschiedlicher Auflösung von der Oberfläche einer DC-gesputterten YBCO-Schicht guter Qualität auf einem Mehrlagenpuffer	108
4.45	Vollständig indizierter $\Theta-2\Theta$ Scan an YBCO/CeO ₂ /NiW und an YBCO/CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /NiW Band.	111
4.46	ϕ und ω -Scan von DC-gesputterten Pufferschichten und MOCVD YBCO-Schicht. a) Polfiguren der einzelnen Puffer- und YBCO-Schichten. ϕ b) und ω -Scan (Rockingskurven)(c) der einzelnen Puffer- und YBCO-Schichten	112
4.47	a) REM-Aufnahme vom YBCO-Schicht auf CeO ₂ gepuffertes NiW-Band, b) vergrößerter Ausschnitt aus a) eines zerstörten Probenbereiches einer YBCO-Schicht.	113
4.48	a) REM-Bild vom YBCO-Schicht auf dreifache CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ gepuffertes NiW-Band, b) vergrößertes Ausschnitt aus a). Im Vergleich zur Probe im 4.47 zeigt die YBCO-Schicht auf dreifache CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ -Pufferarchitektur keine Wachstumsstörungen.	114
4.49	FIB-Querschnitt durch eine Korngrenze eines YBCO/CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /NiW-Schichtsystems: Analyse des Schichtwachstums im Bereich der Korngrenze.	115
4.50	Verteilung der kritischen Stromdichte: a) Lokale verteilung mit entsprechender Skala von 1,4 bis 1,8 MA/cm ² , b) auf einem 10 cm langen RABiTS-band mit entsprechender Skala von 0,0 bis 0,8 MA/cm ² .	116
4.51	Kritische Stromdichte J_c von der magnetflussdichte B einer YBCO-Schicht:a) auf CeO ₂ /YSZ/CeO ₂ /NiW bei 60, 70, 77, 80 und 85 K, b) auf STO bei 77[121]	117

4.52 Flusseindringen in YBCO für $8mT$ (b); $24mT$ (c); $40mT$ (d); $80mT$ (e); $0mT$ nach $80mT$ (f); sowie Form des YBCO Streifens (a). . . . 118

Danksagung

Mit dieser Dissertation endet eine Phase, in der viele Höhen und Tiefen aufeinander folgten. Dass letztlich ein Happy-End daraus wurde, dafür bin ich vielen Menschen dankbar, die mir auf sehr unterschiedliche Weisen geholfen haben.

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Burckhard Mönter dafür danken, dass ich die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen konnte. Er hat das Projekt stets mit Interesse begleitet und an wichtigen Stellen entscheidende Impulse gesetzt. Für das Vertrauen, mir große Freiheiten bei der Arbeit einzuräumen, aber doch präsent zu sein, wenn ich wirklich Hilfe brauchte, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Ich danke ebenso Prof. Dr. Günter Müller und Prof. Dr. R. Frahm für ihre Interesse und die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Für viele Unterstützungen im Laboralltag, zahlreiche Diskussionen über mehr oder weniger fachnahe Themen, für die gute Arbeitsatmosphäre danke ich den ehemaligen Mitgliedern der HTSL-Gruppe: Wilfried Jasper, Abdessamade Nhaili, Martin Hoffmann und Ingo Wegener.

Für die Benutzung der Röntgenanlagen bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Prof. Frahm, insbesondere bei Herrn Daniel Krämer, Christian Markert, Ulli Haake und Martin Brücher, die mir sowohl problemlosen Zugang zu ihren Versuchsanlagen ermöglichten, als auch mit vielen Anregungen zur Seite standen.

Für die Benutzung des Mikrohärteprüfgeräts bedanke ich mich bei Herrn Henry Pusch, der mir stets uneingeschränkten Zugriff ermöglichte. Ebenso bei Herrn Ingo Erdmann vom Fachbereich Sicherheitstechnik.

Für die Benutzung des Rasterelektronenmikroskops bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Prof. Balk, insbesondere bei Herrn Ralf Heiderhoff und Oleg Seergev.

Für die Benutzung des EBSD bedanke ich mich bei Frau Katja Angenendt vom Max-Planck Institut für Eisenforschung und Frau Dr. Alexandra Jung vom Forschungszentrum Karlsruhe.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Jahangir Pouryamout für die Hilfsbereitschaft bei technischen Fragen und Problemen sowie die Benutzung des Lichtmikroskops. Ebenso bei Herrn Broda, der mir bei technischen und auch verwaltungstechnischen Fragen zur Verfügung stand.

Für vielfältige Zusammenarbeit und Unterstützung anderer Gruppen bedanke ich mich bei: Dr. Bernhard Holzapfel (IFW Dresden), Dr. Wilfried Goldacker (FZ Karlsruhe), Dr. Milan Polak (Akademie der Wissenschaften, Bratislava, Slowakische Republik), Dr. Rainer Nast (FZ Karlsruhe), Dr. Bernhard Obst (FZ Karlsruhe), Dr. Ruben Hühne (IFW Dresden), Dr. Oliver Stadel (TU Braunschweig), Prof. Dr. Joachim Albrecht (MPI für Metallforschung Stuttgart) und Tom Thersleff (IFW Dres-

den).

Meiner Frau Türkan fernab meiner Physikwelt möchte ich für ihre Toleranz gegenüber den manchmal etwas extremen Arbeitszeiten danken; und dafür, dass sie mir stets hilft, den Nanokosmos gelegentlich mit größerem Abstand zu betrachten und sich der lebenden Materie zuzuwenden.

Ein besonderes Dank an meine Familie, besonders an meine Schwiegermutter und meine Schwägerin Hülya cabadag, die sich mit viel Liebe um meinen Sohn Tarik kümmern. Aber auch dem Freundeskreis in Nah und Fern sei gedankt für manch gute Stunde des Ausgleichs zur Laborarbeit.

Ein letzter, aber um so größerer Dank geht an meinen Sohn Tarik. Er hat einen erheblichen Anteil an dem erfolgreichen Abschluss dieser Dissertation. Als kleinen Dank möchte ich ihm dieser Arbeit widmen.

Finanziell unterstützt wurde dieser Arbeit vom Virtuelle Institut „Chemically deposited YBCO superconductors“ der Helmholtzgemeinschaft HGF unter dem Kennzeichen VH-VI-126.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und Ohne andere als die angegebenen Hilfsmittel zu benutzen angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche ersichtlich. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer andren Prüfungsbehörde vorgelegt.

Wuppertal, den 09. Juli 2009

El Miloudi El Mechaouri