



FACHBEREICH PHYSIK
BERGISCHE UNIVERSITÄT –
GESAMTHOCHSCHULE WUPPERTAL

**Supraleitende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ -Schichten
auf metallischen Bändern**

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

von
Sascha Kreiskott
aus Wuppertal

November 2001
WUB-DIS 2001-15

Das Wasser ist der Anfang aller Dinge.

Thales von Milet, 625-545 v. Chr.

Abstract

For the use of high-temperature superconducting materials in energy technology flexible wires or tapes are needed. Up to now two different routes for their fabrication do exist. Primary there is the powder in tube process, which uses polycrystalline BSCCO powder in a silver tube. Secondary there are the coated conductor concepts, which use a metallic tape as a substrate for the deposition of buffer and superconducting layers. In order to achieve high critical current densities biaxially textured layers of the superconductor YBCO are necessary. As a consequence either the substrates (RABiTS: rolling assisted biaxially textured substrates approach) or the deposited buffers (IBAD: ion beam assisted deposition approach) have to be textured. In this thesis the RABiTS approach was used to produce short samples of superconducting tapes.

One of the most important aspects of the RABiTS technique is the deposition of buffer layers, 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 CeO₂ 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 and electron beam evaporation were developed and tested for the deposition of CeO₂ and YSZ. The buffer layers were characterised by XRD, SEM and optical microscopy. The growth behaviour of CeO₂ on Nickel was studied in detail to ensure (100) oriented growth on the cube textured Nickel substrate. Growth conditions for the reproducible deposition of (100) oriented buffer layers could be found.

YBCO films were deposited by dc-sputtering on the buffer layers and the resulting superconducting properties were measured by inductive characterisation and transport current measurements. The cracking of the buffer layers during the highly oxidising conditions of the YBCO deposition process turned out to be the main obstacle to achieving good superconducting properties. After optimisation critical current densities up to 0.6 MA/cm² (77 K, 0 T) and critical temperatures of 91 K with transition widths of 3 K could be obtained in 400 nm thick YBCO films on exclusively evaporated CeO₂/YSZ/CeO₂ buffer architectures. These layers still showed cracks after the YBCO deposition, which seemed to be the cause for the low critical current densities. Buffer architectures with evaporated CeO₂ followed by sputtering of YSZ and CeO₂ remained crack free after the YBCO deposition. Critical current densities between 1.5 and 2.6 MA/cm² (77 K, 0 T) in 400 nm thick films could be achieved reproducibly. The transition temperatures were measured to be between 91 and 92 K with transition widths of 1.5 K.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
Einleitung	5
Kapitel 1 Grundlagen zur HTSL-Bandleitertechnologie.....	8
1.1 Die Herstellung von HTSL-Bändern.....	8
1.1.1 Bandleiterherstellung nach dem RABiTS-Verfahren.....	9
1.1.2 Vorstellung des Verbundprojekts	13
1.2 Materialeigenschaften	14
1.2.1 Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	14
1.2.2 Cerdioxid (CeO_2).....	20
1.2.3 Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)	21
1.2.4 Nickel und Nickellegierungen.....	22
1.3 Texturierung	23
1.3.1 Walztexturierung.....	24
1.3.2 Rekristallisation.....	26
1.3.3 Bandherstellung.....	27
1.4 Stabilität von Metalloxiden.....	28
1.4.1 Stabilität von Oxiden in Sauerstoffatmosphären.....	28
1.4.2 Stabilität von Oxiden in Wasserdampf / Wasserstoffatmosphären.....	33
1.5 Schichtwachstumsmechanismen.....	35
1.5.1 Keimbildung.....	35
1.5.2 Schichtwachstum.....	37
Kapitel 2 Depositionsverfahren und Analysemethoden.....	41
2.1 Evaporation	41
2.1.1 Neuentwicklung einer Evaporationsapparatur zur Pufferdeposition.....	42
2.2 Kathodenzerstäubungsverfahren.....	47
2.2.1 DC-Sputtern.....	49
2.2.2 HF-Sputtern.....	51
2.3 Schichtcharakterisierung	53
2.3.1 Röntgenografische Methoden.....	53
2.3.2 Mikroskopische Methoden.....	56
2.3.3 Induktive Bestimmung der Supraleitungseigenschaften.....	57

Kapitel 3 Ergebnisse und Diskussion	61
3.1 Substratmaterialien	61
3.1.1 Nickelsubstrate der Firma Plansee GmbH.....	62
3.1.2 Nickelsubstrate vom IFW Dresden.....	65
3.2 Pufferschichtherstellung durch Evaporationsverfahren.....	67
3.2.1 Reduzierende Vorbehandlung.....	68
3.2.2 Prozesswahl	69
3.2.3 Wachstumsverhalten von thermisch reaktiv deponiertem CeO ₂ auf Metallsubstraten.....	73
3.2.4 Mehrlagige Pufferschichten durch Evaporationsverfahren	91
3.3 Pufferschichtherstellung durch Sputterverfahren	103
3.3.1 CeO ₂ -Pufferschichten durch HF-Sputtern.....	104
3.3.2 Mehrlagige Pufferschichten durch HF-Sputtern.....	104
3.4 YBCO-Beschichtung	109
3.4.1 YBCO-Schichten auf einlagigen Pufferschichten.....	110
3.4.2 YBCO-Schichten auf evaporierten Mehrlagenpuffern.....	113
3.4.3 YBCO-Schichten auf gesputterten Mehrlagenpuffern.....	117
3.5 Ausblick auf zukünftige Arbeiten.....	129
Zusammenfassung	133
Danksagung	138
Literaturverzeichnis	140

Einleitung

Auch 15 Jahre nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) sind Anwendungen dieser Materialien in Form von Bändern oder Drähten im Bereich der Magnet- und Energietechnik noch nicht aus dem Stadium der Erforschung herausgekommen. Die Ursache liegt in den stark anisotropen Materialeigenschaften (quasizweidimensionale Leitfähigkeit), der brüchig-keramischen Natur der Materialien und der im Vergleich zu den klassischen Supraleitern sehr kurzen Kohärenzlänge der Supraleitungswechselwirkung, welche die industrielle Anwendung dieser Materialien in Form von Energiekabeln, Magneten, Transformatoren oder Fehlerstrombegrenzern zu einer großen Herausforderung an die Materialwissenschaften machen.

Für die Herstellung von HTSL-Leitermaterial gibt es zwei unterschiedliche Vorgehensweisen. Bei der einen Klasse von Leitern wird ein polykristallines Pulver des Supraleiters $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ in Silberrohre gefüllt, zu Drähten verformt und gesintert (Powder-in-tube-Verfahren, PIT). Bei diesem Verfahren kommt es zu einer Vielzahl von Großwinkelkorngrenzen zwischen den einzelnen Körnern des Supraleiters. Diese Großwinkelkorngrenzen reduzieren die kritische Stromdichte J_C , oberhalb der der Supraleiter in den normalleitenden Zustand übergeht. Nur etwa 10% des supraleitenden Materials sind so miteinander gekoppelt, dass ein makroskopischer Stromfluss stattfinden kann. Die für Anwendungen wichtigste Größe ist die Ingenieursstromdichte J_E , bei der die Stromstärke, die über einen Leiter fließen kann, auf den gesamten Leiterquerschnitt bezogen wird. Die Reduktion von J_C bei den nach dem PIT-Verfahren hergestellten Leiter wird teilweise durch den verhältnismäßig großen Volumenanteil des HTSL-Materials am Gesamtleiter – bis zu 50% – kompensiert, sodass sich für Anwendungen wieder ausreichende Ingenieursstromdichten erreichen lassen.

Bei der anderen Klasse von HTSL-Bändern wird die Reduktion des J_C durch Großwinkelkorngrenzen vermieden, indem man den Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ (YBCO) in dünnen Schichten quasieinkristallin auf metallischen Bändern aufwachsen lässt. Um dies zu ermöglichen, bedarf es entweder eines biaxial texturierten Substratbands (RABiTS-Verfahren) oder einer biaxial texturierten Zwischenschicht auf einem untexturierten Substratband (IBAD-Verfahren). Zwar werden so um Größenordnungen höhere J_C -Werte erreicht, allerdings ist die Gesamtschichtdicke quasieinkristalliner HTSL-Filme auf wenige Mikrometer limitiert, sodass die Ingenieursstromdichte durch das ungünstige Verhältnis von Substratdicke – typischerweise im Bereich von 40 bis 150 μm – zu HTSL-Schichtdicke reduziert wird. Die hohen J_C -Werte gleichen diesen verfahrensbedingten Nachteil teilweise aus. Ein großer Vorteil dieser Bandleitertechnologie ist der geringe Preis des Trägermaterials Nickel (oder Nickellegierung).

gen) gegenüber dem Silber, das beim PIT-Verfahren als Hüllmaterial zwingend erforderlich ist.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von Depositionsprozessen zur Herstellung supraleitender Bänder nach dem RABiTS-Verfahren, das 1996 von Norton, Goyal et al. am National Laboratory Oak Ridge, Tennessee (USA) erfunden wurde [1]. Bei diesem Verfahren werden Nickelbänder durch Walz- und Glühprozesse würfeltexturiert und als Substrat für eine YBCO-Beschichtung verwendet. Qualitativ hochwertige YBCO-Schichten lassen sich nicht direkt auf dem Nickel abscheiden, da eine Interdiffusion des ferromagnetischen Nickels in den Supraleiter dessen Eigenschaften zerstört. Auch lassen die kristallinen und chemischen Eigenschaften des Nickels eine direkte YBCO-Deposition nicht zu. Aus diesem Grunde müssen zwischen dem Substrat und der Supraleiterschicht eine oder mehrere Pufferschichten aufgebracht werden. Der Prozess der ersten Pufferschichtdeposition stellt eines der zentralen Probleme des RABiTS-Verfahrens dar, da die ersten Pufferschichten leicht in falschen Orientierungen aufwachsen oder zu Rissbildung neigen.

Mit dem Kathodenerstäubungsverfahren DC-Hochdruckspattern stand an der Bergischen Universität – Gesamthochschule (BUGH) Wuppertal ein technisch einfaches und damit kostengünstiges Verfahren zur Deposition von YBCO-Schichten auf einkristallinen keramischen Substraten zur Verfügung, das sich durch die Erreichbarkeit hoher kritischer Stromdichten oberhalb von 4 MA/cm^2 auszeichnet. Insofern wurde das DC-Sputtern auch als interessantes Verfahren der YBCO-Deposition auf RABiT-Substraten avisiert, um hohe Ingenieursstromdichten zu erreichen. Das DC-Sputtern bedarf jedoch vergleichsweise hoher Depositionstemperaturen und Sauerstoffpartialdrücke, daher mussten an die Pufferschichten auf den Metallsubstraten höhere Anforderungen gestellt werden als bei anderen YBCO-Depositionstechniken.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Pufferdepositionsverfahren und Pufferarchitekturen zur heteroepitaktischen Schichtdeposition auf Nickelbändern zu entwickeln. Diese Pufferschichten mussten den Anforderungen des DC-Hochdruckspatterns standhalten, das in Wuppertal weltweit erstmals zur Herstellung von YBCO-Schichten auf Metallsubstraten eingesetzt werden sollte. Eine weitere Anforderung war, dass die Prozesse sich zu kontinuierlich betriebenen Depositionsanlagen für die Produktion längerer Bänder ausbauen lassen. Für die Pufferherstellung wurden Evaporations- und Kathodenerstäubungsverfahren (HF-Sputtern) ausgewählt, da diese einen guten Kompromiss zwischen technischem Aufwand und Variabilität des Prozesses bieten.

Das erste Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Grundlagen der HTSL-Bandleiterherstellung, mit grundlegenden Materialeigenschaften und theoretischen Betrachtungen zur Stabilität von Oxiden in verschiedenen Atmosphären und zum Schichtwachstum. Diese Betrachtungen waren für die Wahl der richtigen Depositionsparameter von entscheidender Bedeutung. Das zweite Kapitel beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techni-

ken. Dies sind zunächst die unterschiedlichen Pufferdepositionsprozesse, die neu aufgebaut wurden, der YBCO-Depositionsprozess, der an die speziellen Anforderungen der Beschichtung von Metallsubstraten angepasst werden musste, sowie Röntgenuntersuchungen, verschiedene mikroskopische Charakterisierungsmethoden und ein induktives Messverfahren zur Bestimmung der Übergangstemperatur und der kritischen Stromdichte J_C der YBCO-Schichten. Im dritten Kapitel werden die Ergebnisse der Depositionsexperimente geschildert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

Die durchgeführten Untersuchungen und Experimente waren Teil eines nationalen Verbundprojekts, an dem verschiedene Forschungsinstitute und Industrieunternehmen teilnehmen. Das Projekt wurde 1998 mit dem Ziel gestartet, möglichst schnell an den internationalen Entwicklungsstand im Bereich der YBCO-Deposition auf RABiTS-Bändern aufzuschließen. Die im Folgenden vorgestellten Arbeiten wurden in der BUGH Wuppertal im Sommer 1999 aufgenommen und in enger Kooperation mit der *Cryoelectra* GmbH durchgeführt.

Kapitel 1

Grundlagen zur HTSL-Bandleitertechnologie

In diesem Kapitel werden wichtige Grundlagen zur Bandleiterherstellung behandelt. Im ersten Unterkapitel zunächst eine Einführung in die HTSL-Bandleitertechnologie gegeben, wobei insbesondere das in dieser Arbeit verwendete RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrates)-Verfahren vorgestellt wird. Das zweite Unterkapitel beschäftigt sich mit den Materialien, die in den experimentellen Arbeiten Verwendung fanden. Diese sind der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (YBCO), die Puffermaterialien CeO_2 und YSZ sowie das Substratmaterial Nickel. Im dritten Unterkapitel wird das Verfahren zur Texturierung beschrieben, durch das die metallischen Substrate für die Herstellung der Bänder würfeltexturiert werden. Das vierte Unterkapitel beschäftigt sich mit der Stabilität von Metalloxiden in Sauerstoff- sowie Wasserstoff- / Wasserdampfatamosphären. Die Kenntnis der Stabilitätsbereiche der interessierenden Oxide lieferte die Möglichkeit zur Auffindung geeigneter Depositionsparameter. Abgeschlossen wird dieses Kapitel über die Grundlagen mit einem Unterkapitel zu Schichtwachstumsmechanismen, in dem der Einfluss der Parameter Auftreffrate, Substrattemperatur und Kondensationsenergie auf die Ausbildung der Schichtorientierung untersucht wird.

1.1 Die Herstellung von HTSL-Bändern

Zur Herstellung hochtemperatursupraleitender Bänder gibt es im Wesentlichen zwei unterschiedliche Vorgehensweisen. Bei der einen Methode wird pulverisiertes Supraleitermaterial aus der Klasse der Wismuth-Supraleiter ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.8}$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$) in Silberrohre verfüllt (PIT = Powder-in-tube-Verfahren) und durch Walz-, Press- und Sinterprozesse zu Bändern verformt. Diese Art der Herstellung von HTSL-Bändern wurde bereits im Jahre 1989 von Heine et al. entwickelt [2]. In diesem Verfahren erreicht man einen maximalen Anteil von supraleitendem Material am Gesamtvolumen von knapp 50%. Bisher konnten maximale kritische Ströme I_C von bis zu 120 A bei Leiterbreiten von 3,2 mm und einer Leiterdicke von 0,434 mm erreicht werden [3]. Aus diesen Werten lässt sich die Ingenieursstromdichte J_E^1 zu etwa 9 kA/cm^2 berechnen. Eine Vielzahl technologischer und materialspezifischer

¹ Bei der Ingenieursstromdichte wird der kritische Strom auf den gesamten Leiterquerschnitt bezogen.

Probleme hat bisher jedoch eine wirtschaftliche Anwendung dieser Bänder verhindert. Für eine detaillierte Diskussion dieser Problematik sei auf die Literatur verwiesen [4].

Ein gänzlich anderes Verfahren stellt das in dieser Arbeit zur Anwendung kommende RABiTS²-Verfahren dar, bei dem die Supraleiterschichten durch Dünnschichttechniken auf ein texturiertes metallisches Substratband aufgebracht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung supraleitender Bänder in Dünnschichttechnologie stellt das IBAD³-Verfahren dar; hier werden auf polykristallinen, untexturierten Substratbändern durch spezielle Vakuumdepositionsverfahren texturierte Oxidschichten (MgO, YSZ) abgeschieden, die als Substrat für ein heteroepitaktisches HTSL-Wachstum dienen [5, 6, 7]. Die Textur wird während des MgO- bzw. YSZ-Depositionsprozesses durch einen Ionenbeschuss aus dem Winkel der Raumdiagonalen des kubischen Kristallgitters ($\sim 55^\circ$ zur Normalenrichtung) erzeugt. Dieser Ionenbeschuss führt zu einem Abtragen bzw. Ätzen der abgeschiedenen Schicht. Unterschiedliche Orientierungen besitzen unterschiedliches Ätzverhalten bei Ionenbeschuss, wodurch sich eine Vorzugsorientierung in den Materialien ausbildet. HTSL-Bänder, deren Herstellung auf der Abscheidung von Schichten basiert, werden als Coated Conductors bezeichnet.

Bei den Coated Conductors müssen aufgrund eines voraussichtlichen Anteils von supraleitendem Material am Gesamtvolumen des Leiters von maximal 1 bis 10% kritische Stromdichten im Bereich von 1 MA/cm^2 erreicht werden⁴, um in Konkurrenz mit PIT-Bandleitern treten zu können.

1.1.1 Bandleiterherstellung nach dem RABiTS-Verfahren

Dieses Verfahren der Bänderherstellung wurde im Jahre 1996 am National Laboratory Oak Ridge, Tennessee (USA) von Norton, Goyal et al. entwickelt [1, 8]. Das RABiTS-Verfahren ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Die Textur der Materialien wird in jedem Prozessschritt durch eine Polfigur angedeutet.

Der erste Schritt besteht in der Herstellung der texturierten Substratbänder. Hierfür wird polykristallines Nickel durch einen Walzprozess stark deformiert, wobei eine Walztextur entsteht. In einem anschließenden Glüh- oder Rekristallisationsprozess entwickelt sich in dem Band optimalerweise eine sogenannte Würfeltextur, bei der die (100)-Achsen der Ni-Kristallite in Walzrichtung und die (001)-Achsen in Richtung der Oberflächennormalen orientiert sind. Der Prozess des Walzens und der Glühbehandlung wird in Kapitel 1.3 detaillierter behandelt. Nach diesem Herstellungsprozess der Substratbänder wurde das RABiTS-Verfahren benannt. Es bildet sich in den Bändern ein Gefüge einzelner Kristallite von etwa 50 bis 100 μm Korn-

² RABiTS = rolling assisted biaxially textured substrates

³ IBAD = ion beam assisted deposition

⁴ Berechnet für ein 100 μm dickes Substratband mit einer 1 μm dicken YBCO-Schicht.

größe, die im Mittel um wenige Grad (etwa 5° bis 10°) gegeneinander verkippt und verdreht sind.

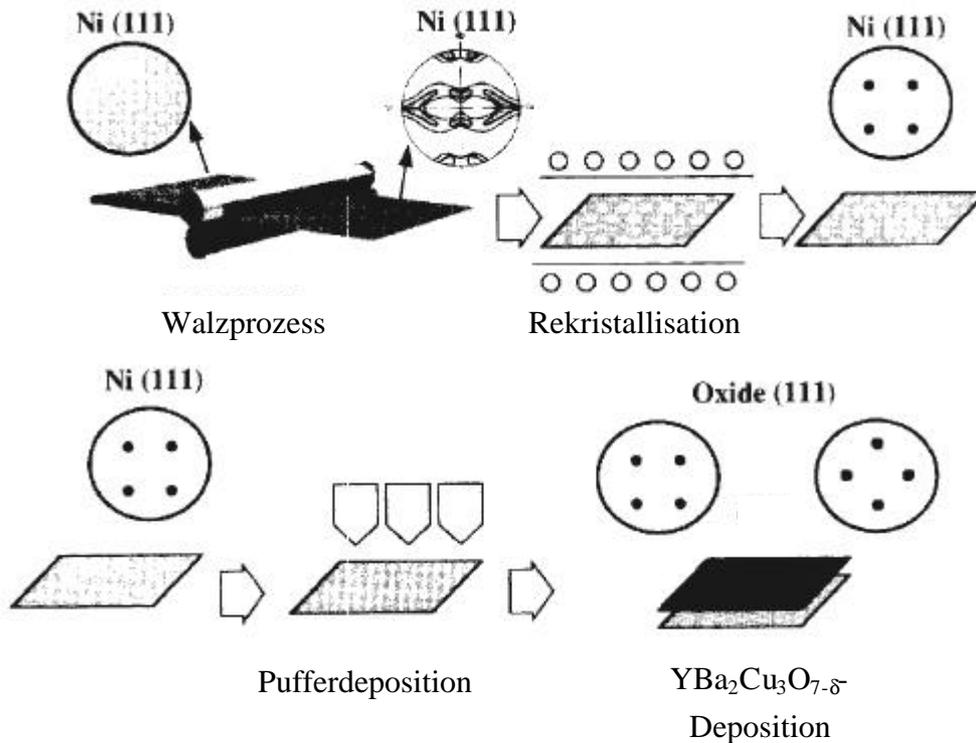


Abbildung 1: Prinzipdarstellung der Herstellung eines HTSL-Bands nach dem RABiTS-Verfahren (aus [26])

Der nächste Prozessschritt besteht in der Deposition von Pufferschichten, die verschiedene Aufgaben erfüllen sollen. Eine Aufgabe ist die chemische Passivierung der metallischen Oberfläche des Substrats. Bei den nachfolgenden YBCO-Depositionsprozessen kann es sonst zu einer Oxidation der Oberfläche kommen, bei der die gewünschte kristalline Orientierung verloren gehen kann, da NiO bevorzugt in der unerwünschten (111)-Orientierung wächst [8]. Eine weitere Aufgabe der Puffer ist die Vermeidung einer Diffusion des Nickels in den Supraleiter, da ferromagnetische Verunreinigungen die Supraleitungseigenschaften sehr stark degradieren lassen. Nicht zuletzt dienen die Pufferschichten auch der strukturellen Anpassung zwischen dem Substratmaterial Nickel und dem Supraleiter YBCO, da wegen der relativ großen Gitterfehlanpassung (3,52 Å bei Nickel und 3,89 Å für die b-Achse des YBCO) ein heteroepitaktisches Wachstum ansonsten kaum möglich ist. Bei der RABiTS-Bandleiterherstellung werden in der Regel mehrlagige Pufferschichten angewendet. Die Notwendigkeit der mehrlagigen Pufferschichten besteht zumeist darin, dass nur wenige Puffermaterialien direkt heteroepitaktisch auf dem Nickelsubstrat abgeschieden werden können (zum Beispiel CeO₂ [9, 10], Y₂O₃ [11] und LaNiO₃ [12]). Diese müssen dann aus verschiedenen Gründen durch

weitere Pufferschichten verdickt werden, um das nachfolgende YBCO-Wachstum zu optimieren oder eine Verstärkung der Puffer ohne das Einsetzen einer Rissbildung zu erreichen. Die am häufigsten benutzten Puffermaterialien sind CeO_2 , YSZ [9, 10] neben LaNiO_3 [12], LaAlO_3 [13], Y_2O_3 , Yb_2O_3 und Gd_2O_3 [11]. In früheren Arbeiten wurden auch die Metalle Ag und Pt zur chemischen Passivierung der Bandoberflächen eingesetzt [1].

Nach der Pufferschichtdeposition findet die YBCO-Deposition statt. Hierfür finden unterschiedliche Depositionsverfahren Anwendung. Am häufigsten werden Laserablation [14], thermische Koevaporation [15] oder das MOCVD⁵-Verfahren [16, 17] eingesetzt. Das DC-Hochdruckspütern wurde bisher noch nicht zur YBCO-Deposition auf Metallsubstraten eingesetzt, insofern kann in dieser Arbeit ein neues Verfahren zur HTSL-Beschichtung der Bänder vorgestellt werden. Vorläufige Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [25].

Abschließend werden die Oberflächen mit einer Metallisierung versehen, um sie vor Beschädigungen zu schützen und die elektrische Kontaktierung zu erleichtern. Die wichtigste Aufgabe dieser Metallisierung ist jedoch, beim Überschreiten der kritischen Stromstärke im Leiter den Strom aus dem Supraleiter abführen zu können und dadurch eine Zerstörung durch Überhitzung zu verhindern. Die Zerstörung erfolgt, wenn der kritische Strom der HTSL-Schicht lokal überschritten wird. Ein normalleitender Bereich entsteht, in dem es zu ohmschen Verlusten kommt. Ist nun der Widerstand im Bereich der normalleitenden Stelle zu hoch, zum Beispiel durch eine Metallisierung mit hohem Übergangswiderstand oder geringer Leitfähigkeit, so kommt es zu einer Ausbreitung der normalleitenden Stelle – einem sogenannten Quench – und einem damit verbundenen Anstieg der Wärmeentwicklung, der zu einer Zerstörung des Leiters führen kann. Um dieser Zerstörung vorzubeugen, muss der Supraleiter durch einen parallel geschalteten Leiter, zum Beispiel das Substratband, stabilisiert werden. Der Kontakt zum Substrat kann bei nichtleitenden Puffern durch eine Metallisierung oder durch leitfähige Pufferschichten (zum Beispiel LaNiO_3) gewährleistet werden.

Nach diesen Präparationsschritten können in den YBCO-Schichten auf den einzelnen Oberflächen der Körner Werte der kritischen Stromdichte erreicht werden, die mit den Stromdichten auf einkristallinen keramischen Substraten vergleichbar sind [18]. Der Wert der kritischen Stromdichte zwischen den Körnern ist jedoch kleiner als die kritische Stromdichte auf den Körnern. Der kritische Stromfluss über die Korngrenzen hinweg sinkt exponentiell mit steigendem Korngrenzenwinkel (vgl. Kapitel 1.2.1), sodass die erreichbare kritische Stromdichte an allen Korngrenzen unterschiedlich sein kann. Dadurch bilden sich über dem Leiter Pfade unterschiedlicher Stromtragfähigkeit aus. Man spricht von einem perkolativen Stromtransport. Die kritische Stromdichte des gesamten Leiters ist nun von der Anzahl und der Breite der Pfade hoher Stromtragfähigkeit bestimmt. Die Stromtragfähigkeit dieser Pfade kann

⁵ MOCVD = metalorganic chemical vapor deposition

makroskopisch durch die mittlere Winkelabweichung beschrieben werden. Für eine detaillierte Darstellung der Zusammenhänge sei auf die Literatur verwiesen [19].

Bisher erzielte Spitzenwerte der kritischen Stromdichte von RABiTS-Bandleitern liegen bei 2 bis 3 MA/cm² (77 K, 0 T) auf kleinen Substraten (15 x 3 mm²) und YBCO-Schichtdicken von 250 nm. Die Substratstärke lag in diesen Arbeiten bei 125 µm [20]. Auch von YBCO-Schichten mit kritischen Stromdichten zwischen 0,1 und 1,8 MA/cm² wird in der Literatur berichtet. Auf längeren Bandstücken bis zu 1 m liegt die maximale kritische Stromdichte bei Werten von 0,1 MA/cm² [21]. Ergebnisse von RABiTS-Bandleitern oberhalb 1 m Länge konnten in der Literatur bisher nicht gefunden werden. Die bisher erzielten internationalen Bestergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Die genannten Verfahren werden in späteren Abschnitten vorgestellt. Die genannten Gruppen sind das Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (USA) und die THEVA GmbH, Eching-Dietersheim. Aus der Tabelle kann abgelesen werden, dass die Ingenieursstromdichten auch an kurzen Proben zumeist noch unterhalb der Werte liegen, die mit dem PIT-Verfahren erreicht werden können.

J_C in MA/cm ²	Schichtdicke in nm	I_C in Ampere	J_E in kA/cm ²	Verfahren	Länge in cm	Jahr	Gruppe
0,1	5000	50	4	BaF ₂	100	2001	Oak Ridge NL
0,8	5000	400	32	BaF ₂	lokal	2001	Oak Ridge NL
1,8	300	54	4	PLD	k.A.	1999	Oak Ridge NL
0,7	1000	70	6	PLD	1	1999	Oak Ridge NL
0,3	2300	69	6	PLD	1	1999	Oak Ridge NL
2,0	250	50	4	PLD	1,5	1998	Oak Ridge NL
3,0	250	75	6	PLD	1,5	1998	Oak Ridge NL
0,2	1100	16,7	1	PLD	10	2000	Oak Ridge NL
0,8	2000	135	14	Koevap.	12	2000	THEVA
1,2	700	76	8	Koevap.	12	2000	THEVA

Tabelle 1: Vergleich der bisher erzielten Bestwerte der YBCO-Deposition auf RABiTS-Substraten

Mit dem IBAD-Verfahren hergestellte Bänder zeigen mit J_C -Werten zwischen 0,6 und 2,5 MA/cm² ähnliche Eigenschaften wie nach dem RABiTS-Verfahren präparierte Bandleiter. Allerdings existieren hier bereits gute Ergebnisse mit Stromdichten um 1 MA/cm² an Bandstücken zwischen 1 und 10 m Länge [22, 23, 24]. Einen prozessbedingten Vorteil scheint das IBAD-Verfahren gegenüber dem RABiTS-Verfahren nicht zu besitzen, da die Ergebnisse an Kurzproben und mittellangen Bandstücken (bis 12 cm) vergleichbar sind [23]. Das IBAD-Verfahren hat jedoch einen Entwicklungsvorsprung vor dem RABiTS-Verfahren. In Hinsicht auf eine mögliche industrielle Herstellbarkeit könnte der RABiTS-Ansatz zur Herstellung von HTSL-Bändern erfolgversprechender werden, wenn es gelingt, die Pufferschichten durch Nichtvakuumprozesse abzuschneiden. Dieses ist beim IBAD-Verfahren nicht möglich, da die

Textur dort während des Schichtwachstums durch Ionenbeschuss erreicht wird, der sich nur im Vakuum durchführen lässt.

1.1.2 Vorstellung des Verbundprojekts

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Tätigkeiten waren Teil eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojekts. Ziel des Projekts ist es, die nationalen Forschungsarbeiten am RABiTS-Verfahren voranzutreiben und zu internationalen Bestsergebnissen aufzuschließen. Das Projekt wurde 1998 gestartet und hatte anfänglich vier Projektpartner:

- THEVA GmbH, Eching-Dietersheim
- Institut für Werkstoffwissenschaften (IFW), Dresden
- *Cryoelectra* GmbH (CRE), Wuppertal
- Institut für Technische Physik (ITP), Forschungszentrum Karlsruhe
- Institut für Festkörperphysik (IFP), Forschungszentrum Karlsruhe

Das Projekt befindet sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt (Herbst 2001) in der zweiten Projektphase und ist um folgende Partner erweitert worden:

- Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen
- Institut für Materialphysik, Universität Göttingen
- Siemens AG, Erlangen, Berlin

Die Aufgaben verteilen sich wie nachfolgend beschrieben.

THEVA GmbH:	stationäre Puffer- und YBCO-Beschichtung durch Koevaporation, Analyse der Schichten
IFW Dresden:	Substratbandherstellung, Untersuchung unterschiedlicher Legierungen, Puffer- und YBCO-Abscheidung durch PLD und chemische Verfahren
<i>Cryoelectra</i> GmbH:	Substratbandherstellung (bis 1999), Puffer- und YBCO-Abscheidung durch Evaporations- und Sputterverfahren, kontinuierliche Beschichtung der Bänder (alle Arbeiten in Kooperation mit der BUGH Wuppertal) sowie der Bau von Demonstratoren und Funktionsmodellen
ITP:	Substratbandherstellung, Untersuchung unterschiedlicher Legierungen, Texturuntersuchungen
IFP:	Untersuchung von Korngrenzeneffekten an kleinen Proben auf einkristallinen, keramischen Substraten
Universität Tübingen:	Mikroskopische Analysen mit Rasterelektronenmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop

Universität Göttingen: Puffer- und YBCO-Beschichtungen mit Evaporations- und Laserablationsverfahren, Grundlagenuntersuchungen an einkristallinen Substraten

Siemens AG: Puffer- und YBCO-Beschichtungen mit Evaporationsverfahren, Bau von Demonstratoren und Funktionsmodellen

Die zweite Phase des Verbundprojekts hat eine Laufzeit bis zum Jahr 2002.

1.2 Materialeigenschaften

Dieses Unterkapitel stellt die Materialien vor, die in den Experimenten zur Anwendung kamen. Die Materialien sind der Hochtemperatursupraleiter YBCO, die bei der Herstellung der Pufferschichten eingesetzten Oxide CeO_2 und YSZ sowie Nickel, aus dem die Substratbänder gefertigt wurden.

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

Für die technische Anwendung erscheint $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) momentan der interessanteste Hochtemperatursupraleiter zu sein, da es sich durch die verhältnismäßig einfache phasenreine Herstellbarkeit auszeichnet. Die Sprungtemperatur T_C von YBCO-Dünnschichten, unterhalb derer der Supraleiter seine supraleitenden Eigenschaften aufweist, liegt zwischen 87 und 93 K je nach Herstellungsprozess, Substrat und Schichtqualität. Es lassen sich Werte der kritischen Stromdichte J_C in quasiekristallinen Schichten von etwa $2 - 5 \text{ MA/cm}^2$ bei 77 K im magnetischen Eigenfeld [25] und etwa $0,1 \text{ MA/cm}^2$ bei 64 K und Magnetfeldstärken von einigen Tesla erreichen [26]. Damit zeigt YBCO im Vergleich aller HTSL eine sehr hohe Stromtragfähigkeit, wodurch Anwendungen im Bereich der Magnet- und Energietechnik begünstigt werden. Der geringe Oberflächenwiderstand – ca. $1 \text{ m}\Omega$ bei 77 K und 19 GHz [25] – macht YBCO auch für eine Anwendung in der Hochfrequenztechnologie interessant.

Kristallstruktur und Materialeigenschaften

YBCO besitzt eine orthorhombische Einheitszelle, die als eine Stapelung von drei sauerstoffdefizitären Perowskitzellen (vgl. Abbildung 2) angesehen werden kann. In den drei Perowskitzellen (allgemein: ABO_3 ; Abbildung 2: SrTiO_3) sind die Gitterplätze des Titans (Ti) durch Kupferatome (Cu) besetzt und die Strontiumatome (Sr) werden durch Yttrium (Y)- und Barium (Ba)-Atome ersetzt. Im Vergleich zur vollständigen Perowskitstruktur fehlen in der Einheitszelle des YBCO zwei Sauerstoffatome, wodurch sich zwischen den Barium- und Yttriumatomen CuO_2 -Ebenen sowie zwischen den Bariumatomen benachbarter Einheitszellen CuO-Ketten ausbilden. Diese CuO-Strukturen, insbesondere die Ebenen, sind nach heutigem Kenntnisstand für das Phänomen der Supraleitung verantwortlich.

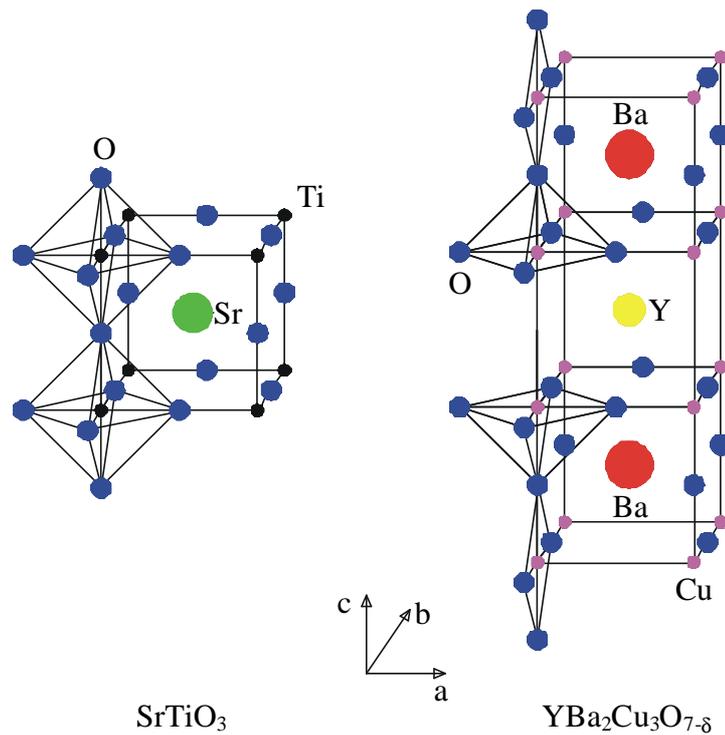


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Perowskit-Kristallstruktur von SrTiO_3 und der orthorhombischen Einheitszelle von YBCO, die aus drei übereinandergelegten, sauerstoffdefizitären Perowskitstrukturen besteht

Die CuO-Ebenen und Ketten lassen sich vor allem im kristallinen Verbund mehrerer Einheitszellen gut erkennen. Eine perspektivische, quasidreidimensionale Darstellung eines YBCO-Kristalls ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Anhand dieser Abbildung kann die ausgeprägte Zweidimensionalität und die damit verbundene Anisotropie des Materials erkannt werden. Diese Anisotropie wirkt sich sowohl auf die mechanischen als auch auf die elektrischen Eigenschaften aus. Am signifikantesten tritt sie jedoch bei den Supraleitungseigenschaften, insbesondere der kritischen Stromdichte in Erscheinung. Hier werden die hohen Werte von maximal etwa 5 MA/cm^2 nur in Richtung der CuO-Ebenen erreicht. Senkrecht zu diesen Ebenen ist die Kohärenzlänge der Supraleitungswechselwirkung so klein, dass die kritischen Ströme in c-Achsenrichtung stark reduziert sind.

CuO-Ebenen
 Y
 CuO-Ebenen
 Ba
 CuO-Ketten
 Ba
 CuO-Ebenen
 Y
 CuO-Ebenen

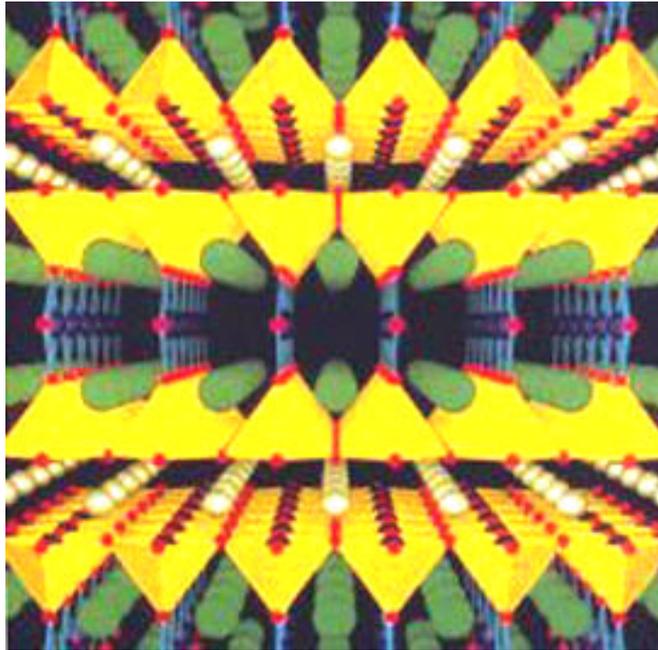


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines YBCO-Kristalls. Im mittleren Bereich können die CuO-Ketten lokalisiert werden. Die CuO-Ebenen sind im oberen und im unteren Drittel der Abbildung zu sehen. Hellrot gezeichnete Atome stellen den Sauerstoff dar, Kupfer wird durch die dunkelroten Atome, Barium durch die grünen und Yttrium durch die weiß-gelben Atome repräsentiert

Die Anisotropie ist in den meisten Materialeigenschaften von YBCO erkennbar, wie anhand der Tabelle 2, welche die wichtigsten Materialparameter für einkristallines YBCO zeigt, ersehen werden kann. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Sauerstoffdefizienz δ kleiner 0,1. Die Tabelle zeigt nur die für die Bandleiterherstellung relevanten Eigenschaften von YBCO.

Gitterkonstanten	a = 0,382 nm b = 0,389 nm c = 1,168 nm
lin. thermischer Ausdehnungskoeffizient (in a-b-Richtung)	$\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
kritische Temperatur T_C	$\sim 93 \text{ K}$
kritische Stromdichte J_C (in a-b-Richtung)*	$J_C (77 \text{ K}) \leq 5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ $J_C (4,2 \text{ K}) \leq 5,5 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$
Kohärenzlänge ξ (0 K)	$\xi_{ab} = 2 - 3 \text{ nm}$ $\xi_c = 0,3 - 0,5 \text{ nm}$
kritisches Magnetfeld B_C (4,2 K)	$B_{C1,ab} = 25 \text{ mT}$ $B_{C1,c} = 50 - 90 \text{ mT}$ $B_{C2,ab} \approx 120 \text{ T}$ $B_{C2,c} > 600 \text{ T}$

* Angaben für epitaktische Filme

Tabelle 2: Die für die Anwendung wichtigsten Materialparameter von einkristallinem YBCO mit einer Sauerstoffdefizienz \mathbf{d} kleiner 0,1 (Daten aus [25])

Supraleitungseigenschaften

Die hohe Sprungtemperatur T_C von einkristallinem YBCO liegt mit 93 K im Vergleich zur höchsten Sprungtemperatur der klassischen Supraleiter von $T_C = 23,3 \text{ K}$ (Nb_3Ge) in einem Bereich, der mit flüssigem Stickstoff oder Stirlingkühlern als Kühlmedien einfach erreicht werden kann. Insofern bietet YBCO infolge der vereinfachten Kühltechnologie ein hohes Anwendungspotenzial. Die in epitaktisch gewachsenen YBCO-Dünnschichten erreichbare Stromdichte J_C von 2 bis $5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K [25] und magnetischem Nullfeld liegt in der gleichen Größenordnung wie die von klassischen Supraleitern (Nb_3Sn oder NbTi) bei 4,2 K [27]. Allerdings ist zu beachten, dass diese hohen Stromdichten nur in dünnen YBCO-Schichten von maximal 2 bis 3 μm Schichtdicke erreicht werden [28], während die Stromdichte klassischer Supraleiter unabhängig von den geometrischen Abmessungen ist. Die kritische Stromdichte J_C nimmt zumeist antiproportional zur Wurzel der Schichtdicke mit wachsender Schichtdicke ab: $J_C \sim 1/\sqrt{d}$ [25, 29].

Hohe Stromdichten können nur in quasiainkristallinen YBCO-Schichten erreicht werden, da Korngrenzen zu einer signifikanten Verschlechterung der Stromtragfähigkeit führen können. Ab Korngrenzenwinkeln oberhalb von etwa 5° wurde in Experimenten an Bikristallen eine Abnahme der kritischen Stromdichte beobachtet. Es lässt sich empirisch folgender Zusam-

menhang der Korngrenzenwinkel und der kritischen Stromdichte für Korngrenzenwinkel Θ oberhalb von 5° finden [30]:

$$J_c(\Theta) = J_{c,0} \cdot \exp\left(-\frac{\Theta - 5^\circ}{2,4^\circ}\right)$$

Hierbei ist $J_{c,0}$ die kritische Stromdichte auf Kornoberflächen ohne Korngrenze. In anderen Veröffentlichungen finden sich geringfügig abweichende Werte für die Winkel in Zähler und Nenner des Exponenten, die exponentielle Abhängigkeit wird aber stets beobachtet. Die Ursache für diese Abhängigkeit liegt in der kurzen Kohärenzlänge der Hochtemperatursupraleiter, sodass an Korngrenzen Bereiche entstehen, die der Suprastrom nur durch Tunneleffekte überwinden kann. Aufgrund dieser exponentiellen Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Korngrenzenwinkel ist eine gute Textur der Substratbänder mit geringen Fehlorientierungswinkeln zwischen den Körnern für das RABiTS-Verfahren eine notwendige Voraussetzung zum Erreichen hoher kritischer Stromdichten.

Mechanische Eigenschaften

YBCO gehört in die Materialklasse oxidischer Keramiken und zeigt daher auch die für Keramiken typische Brüchigkeit. Zur Herstellung von supraleitenden Bandleitern ist daher ein flexibles Trägermaterial (zum Beispiel ein Metallband) zu wählen, auf das dünne YBCO-Schichten aufgebracht werden. Mit dieser Art flexibler Substrate lassen sich Biegeradien im Bereich von wenigen Zentimetern erreichen. Die maximal mögliche Zugbelastung liegt in Abhängigkeit vom gewählten Substratmaterial bei etwa 50 bis 100 MPa [44].

Wachstumsbedingungen / Herstellungsprozesse

Zur Herstellung qualitativ hochwertiger, quasieinkristalliner YBCO-Dünnschichten haben sich in den letzten Jahren unterschiedliche Depositionsverfahren als geeignet herausgestellt. Die Herstellungsverfahren lassen sich in zwei Klassen unterteilen, die als in-situ- und ex-situ-Verfahren bezeichnet werden. Bei den in-situ-Verfahren findet das quasieinkristalline Wachstum der YBCO-Schicht während der Deposition statt. Während des Wachstums bildet sich die tetragonale Phase des YBCO (Sauerstoffstöchiometrie unter 6,4), die erst in einer späteren Sauerstoffnachbeladung in die supraleitende orthorhombische Phase übergeht. Zu den in-situ Verfahren gehören u.a. das Sputtern [25], die Laserablation (PLD⁶) [31], die Koe-vaporation [37] und der MOCVD-Prozess [32]. Diagramm 1 zeigt das ($p(O_2)$, T)-Phasendiagramm, in das die Depositionsparameterbereiche für unterschiedliche in-situ-Depositionsverfahren und eine mögliche Prozessführung für die Nachbeladung eingetragen sind. Der MOCVD-Prozess ist nicht in das Diagramm eingetragen, er liegt von seinen Depositionspa-

⁶ PLD = pulsed laser deposition

parametern zwischen dem Bereich der Laserablation und dem des Hochdrucksputters. Das Diagramm veranschaulicht, dass Depositionstemperatur und Sauerstoffpartialdruck zur Erzielung der tetragonalen YBCO-Phase miteinander verknüpft sind. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken werden auch höhere Substrattemperaturen benötigt.

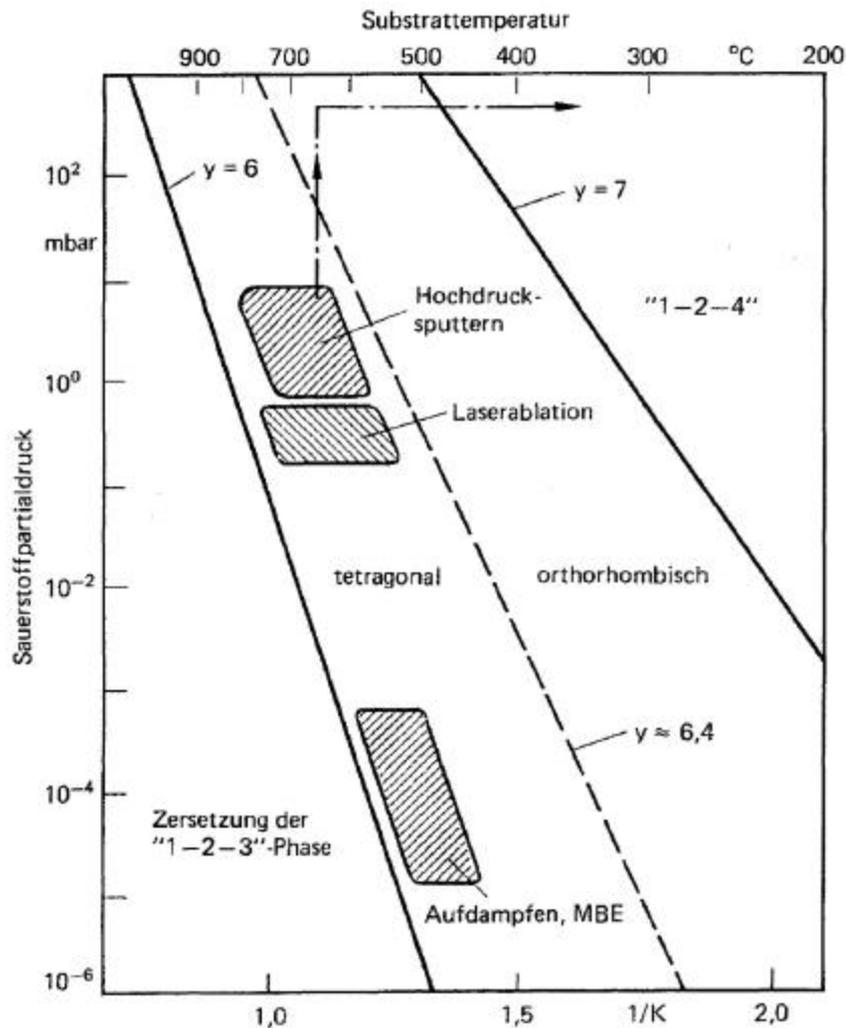


Diagramm 1: $(p(O_2), T)$ -Phasendiagramm von YBCO für das Wachstum epitaktischer Filme mit unterschiedlichen Verfahren (aus [33])

Die Abscheidung in der tetragonalen Phase und die nachträgliche Umwandlung in die supraleitende orthorhombische sind notwendig, da für die Depositionsprozesse jeweils obere Grenzen des Sauerstoffpartialdrucks existieren. Zur Abscheidung der orthorhombischen Phase müsste bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck die Depositionstemperatur abgesenkt werden. Bei zu niedrigen Temperaturen kommt es allerdings nicht mehr zum gewünschten c-Achsen-orientierten Wachstum, sondern zu polykristallem oder a-Achsen-orientiertem Aufwachsen. Bei den ex-situ-Verfahren wird zunächst ein sogenannter Vorläufer- oder Precursor-Film mit hoher Depositionsgeschwindigkeit amorph auf dem Substrat abgeschieden, der dann in einem

nachgeschalteten Reaktionsschritt zum quasiekristallinen YBCO reagiert. Der Precursorfilm besteht zumeist aus Oxid- oder Fluorverbindungen der Metalle Yttrium, Barium und Kupfer. Durch diese Art der Prozessführung kann der Precursor-Film sehr viel schneller auf dem Substrat deponiert werden, da amorphes Wachstum keiner Ratenlimitierung unterliegt, während möglichst defektfreie quasiekristalline Filme aufgrund der Wachstumskinetik in der Wachstumsrate begrenzt sind (vgl. Kapitel 1.5.2). Der Reaktionsschritt ist dann nicht mehr zeitkritisch, da große Mengen mit Precursor-Film beschichteten Substrats auf einmal prozessiert werden können. Typische ex-situ-Prozesse sind das BaF₂- und das Sol-Gel-Verfahren [34, 35].

Zur Abscheidung von YBCO hat sich in den letzten Jahren vor allen Dingen die thermische Koevaporation sowohl als technisch zuverlässiges als auch in kommerzieller Hinsicht erfolgreiches Verfahren herausgestellt. Ob die ex-situ-Verfahren in Zukunft eine ernsthafte Konkurrenz zu den in-situ-Verfahren werden, kann im Moment nicht abgesehen werden. Noch sind die Eigenschaften und die Reproduzierbarkeit mit ex-situ-Verfahren hergestellter YBCO-Filme etwas schlechter als die durch in-situ-Verfahren hergestellter Filme. Die größten Probleme für Anwendungen im Bereich der Energietechnik liegen derzeit in der Abscheidung von YBCO-Schichtdicken hoher kritischer Stromdichten im Bereich oberhalb von 1 µm, die mit den ex-situ-Verfahren noch nicht erreicht werden können [36]. Allerdings sind die in-situ-Verfahren schon sehr weit entwickelt, während bei den ex-situ-Verfahren noch enormes Verbesserungspotenzial vermutet wird.

1.2.2 Cerdioxid (CeO₂)

Cer ist das erste Element der Lanthanidenreihe und hat die Ordnungszahl 58. Metallisches Cer ist sehr reaktiv und reagiert mit Wasser oder in Sauerstoffatmosphären zu CeO₂. Das CeO₂ wird für Anwendungen im Bereich der Optik wegen seines verhältnismäßig hohen Brechungsindex von $n = 1,95$ eingesetzt. Eine weitere Anwendung findet CeO₂ aufgrund seiner hohen Durchlässigkeit für Sauerstoff im Bereich der Membrantechnik. Bei Temperaturen um 1000 K liegt die Diffusionslänge von Sauerstoff in CeO₂ bei etwa 0,5 µm pro Sekunde [62].

Für die HTSL ist CeO₂ wegen seiner kubischen Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von 5,41 Å von Interesse, da diese bis auf eine geringe Abweichung⁷ 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. Die chemische Inertheit, die Hochtemperaturfestigkeit sowie ein thermischer Ausdehnungskoeffizient, der mit $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ genau den Wert von YBCO in der a-b-Ebene erreicht, sind weitere Eigenschaften, die CeO₂ zu einem hervorragenden Substratmaterial für die YBCO-Deposition werden lassen. CeO₂ wird daher bei

⁷ Diese Abweichung wird als Missfit bezeichnet.

vielen Substratmaterialien als Pufferschicht eingesetzt, um das Wachstumsverhalten nachfolgend aufgebrachtener YBCO-Schichten positiv zu beeinflussen [37].

CeO₂ hat einen Schmelzpunkt von 2150°C, der für Aufdampfprozesse notwendige Dampfdruck oberhalb von 10⁻⁴ hPa wird bei Temperaturen oberhalb von etwa 1500°C erreicht [38]. Damit sind von thermodynamischer Seite sowohl thermisches Verdampfen als auch Elektronenstrahlverdampfen zur Evaporation von CeO₂ geeignet. In später präsentierten Experimenten kam ein reaktives Abscheideverfahren von CeO₂ zum Einsatz, bei dem metallisches Cer in Wasserdampf-Atmosphären verdampft wurde. Zur Verdampfung des Cers kann ein thermischer Verdampfer eingesetzt werden, da der Schmelzpunkt von Cer bei 795°C liegt und die notwendigen Partialdrücke bei Verdampfertemperaturen von etwa 1500°C erreicht werden. Zur Abscheidung von CeO₂ kann alternativ auch das HF-Sputtern eingesetzt werden.

1.2.3 Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Zirkon ist ein Element der zweiten Nebengruppe und hat die Ordnungszahl 41. Metallisches Zirkon ist sehr korrosionsbeständig, reagiert aber leicht mit Sauerstoff zu ZrO₂. Reines ZrO₂ ist polymorph und hat daher verschiedene Kristallstrukturen. Es gibt trigonale, monokline und tetragonale Modifikationen, die in Abhängigkeit vom Präparationsprozess entstehen und sich bei Temperaturvariation auch ineinander umwandeln können [39]. Bei diesen Umwandlungen kommt es zu Veränderungen der Dichte, dadurch können Materialien aus reinem ZrO₂ bei Temperaturwechseln brüchig werden, wenn es zur Umwandlung der verschiedenen Modifikationen ineinander kommt. Eine kubische Kristallstruktur scheint für reines ZrO₂ nicht zu existieren [39]. Die kubische Struktur entsteht bei Zugabe von Oxiden wie Y₂O₃ oder MgO im Bereich von einigen Mol%. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer kubischen Stabilisierung. Mit Y₂O₃ stabilisiertes Zirkonoxid kommt nur noch in der kubischen Modifikation vor. Für eine vollständige Stabilisierung ist ein Y₂O₃-Gehalt oberhalb von etwa 8 Mol% erforderlich [40]. Vollstabilisiertes YSZ wird wegen seines hohen Schmelzpunkts von 2500°C vor allen Dingen im Bereich der Hochtemperaturtechnik angewendet. Weitere Anwendungen gibt es wegen der hohen Sauerstoffleitfähigkeit als Sauerstoffionenleiter in Brennstoffzellen. Die Diffusionslänge von Sauerstoff in vollstabilisiertem YSZ liegt bei Temperaturen um 1000 K bei einigen µm pro Sekunde [62]. YSZ ist damit extrem durchlässig für Sauerstoff.

Bei den später vorgestellten Experimenten kam YSZ mit einem Y₂O₃-Gehalt von 13,7 Mol% zum Einsatz. Dieses Material hat eine Gitterkonstante von 5,16 Å. Damit hat YSZ eine verhältnismäßig geringe Fehlanpassung zu CeO₂ womit gute Voraussetzungen für heteroepitaktisches Wachstum von YSZ auf CeO₂ (und umgekehrt) gegeben sind. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient liegt mit $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ genau bei dem Wert für YBCO und CeO₂. YSZ ist chemisch relativ inert, es kann aber zu Oberflächenreaktionen kommen. Wird (100)-orientiertes YSZ als Substrat für das Wachstum von YBCO verwendet, kommt es zumeist zu

einer Reaktion von Ba und ZrO_2 zu BaZrO_3 [37]. Außerdem bilden sich sehr leicht (100)-(110)-Mischorientierungen des YBCO. Die Ursache wird im Missfit von 6% zwischen der Gitterkonstanten des YSZ und der (110)-Diagonalen des YBCO vermutet [41, 42].

Der für Aufdampfprozesse notwendige Dampfdruck oberhalb von 10^{-4} hPa wird bei Temperaturen oberhalb von etwa 2100°C erreicht. Durch diese hohen benötigten Temperaturen ist die thermische Evaporation von YSZ nur bedingt möglich. Zur Abscheidung empfehlen sich daher das Elektronenstrahlverdampfen oder das HF-Sputtern [38].

1.2.4 Nickel und Nickellegierungen

Nickel ist das Element mit der Ordnungszahl 28 und gehört zu den ferromagnetischen Metallen. Die Curietemperatur liegt bei 365°C . Nickel hat einen Schmelzpunkt von 1453°C und ist daher als Substratmaterial für YBCO-Depositionen geeignet, da der Schmelzpunkt hinreichend weit von den Depositionstemperaturen des YBCO ($< 800^\circ\text{C}$, vgl. Diagramm 1) entfernt liegt. Auch der Dampfdruck liegt bei den Depositionsbedingungen noch weit unter Werten von 10^{-8} hPa. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nickel lässt sich durch Walz- und Rekristallisationsbehandlungen zu würfeltexturierten Bändern verarbeiten⁸ (vgl. Kapitel 1.3). Es ist das einzige Material, das sowohl eine einfache und reproduzierbare Texturierbarkeit als auch eine ausreichende chemische Inertheit und thermische Stabilität besitzt, um als Substratmaterial zur Herstellung von YBCO-beschichteten HTSL-Bändern zu dienen. Die Nachteile einer Verwendung von Nickelbändern für die Herstellung von Bandleitern nach dem RABiTS-Verfahren liegen in einer nur geringen mechanischen Festigkeit dünner Bänder, im Ferromagnetismus, der zu erhöhten Verlusten durch Ummagnetisierungseffekte in Wechselstromanwendungen führt, und in einer Zerstörung der Supraleitungseigenschaften des YBCO durch Nickel, falls Substratmaterial in den Supraleiter diffundiert. Die Diffusionsproblematik muss durch den Einsatz geeigneter Pufferschichten beseitigt werden, die anderen genannten Probleme lassen sich durch die Verwendung von Nickellegierungen abmildern. Die mechanische Festigkeit des Nickels kann durch das Zulegieren von Aluminium und eine teilweise Oxidation des Aluminiums verbessert werden [43]. Dieses Verfahren wird als Dispersionshärtung bezeichnet. Auch das Zulegieren von Chrom, Vanadium oder Wolfram zeigt eine positive Beeinflussung der mechanischen Härte. Die letztgenannten Legierungsmetalle bieten des Weiteren den Vorteil, den Ferromagnetismus des Nickels zu schwächen, bzw. die Curie-Temperatur bei Zugabe ausreichend hoher Mengen unter die mögliche Anwendungstemperatur (60 - 77 K) der Bänder senken zu können [44, 45]. Bisher stellen die Legierungsmetalle Chrom und Vanadium jedoch noch ein Problem für die Beschichtung der Bänder dar. Bei beiden Metallen liegt die freie Bildungsenthalpie der Oxide zu niedrig, um sie im Vakuum mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser reduzieren zu kön-

⁸ Dieses gilt ebenso für viele Nickellegierungen wie Ni + 9% V, Ni + 11% Cr, Ni + 5% W u. a.

nen. Durch die Oxide wird die heteroepitaktische Pufferabscheidung bisher stark erschwert. Ein Erfolg versprechender Ansatz besteht darin, die Legierungen vor der Pufferdeposition mit reinem Nickel zu beschichten und erst dann die Pufferoxide zu deponieren. Der Nickelfilm scheint auch auf den Oxiden der zulegierten Metalle in der erwünschten (100)-Orientierung zu wachsen [46]. In anderen Arbeiten wird die Oberfläche der Substrate zunächst gezielt oxidiert und auf die Nickeloxidschicht eine erste Pufferschicht abgeschieden [47]. Nach diesen Ansätzen hergestellte HTSL-Bänder bleiben in den Eigenschaften allerdings bisher hinter den Ergebnissen auf reinem Nickel zurück.

1.3 Texturierung

Anfang des 20. Jahrhunderts begann man, den teilweise anisotropen mechanischen Eigenschaften vieler Metalle in technischer Form (zum Beispiel Bleche oder Drähte) genaueres Augenmerk zu schenken. Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung und ihrer Nutzbarmachung für die Kristallographie war man nun in der Lage, die Struktur der Metalle genauer zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass die Anisotropie der Eigenschaften auf die Ausbildung von Texturen, die einer (oder mehreren) Vorzugsrichtung(en) der einzelnen Kristallite entsprechen, durch mechanische und thermische Behandlungen zurückzuführen war. Es wurden unterschiedliche Texturen entdeckt, die sich in Abhängigkeit von der Kristallstruktur des Metalls und der Vorbehandlung ergeben. Eine dieser Texturen ist die sogenannte Würfeltextrur bei kubisch flächenzentrierten Metallen. Würfeltextrur bedeutet, dass die einzelnen Kristallite nach der Walztexturierung und Rekristallisation mit den (100)-Achsen in der Walzrichtung des Bands zu liegen kommen und die (001)-Achse in Richtung der Oberflächennormalen des Bands orientiert ist. Die Würfeltextrur zeichnet sich gegenüber den anderen erreichbaren Texturen durch folgende Eigenschaften aus [48, 49]:

- Die Würfeltextrur bildet sich mit geringeren Abweichungen von der Ideallage als alle andere Texturen. Die mittlere Abweichung der Lage einzelner Kristallite differiert nur um wenige Grad (5° bis 10°) [49].
- Die Würfeltextrur besitzt die höchste Symmetrie. Bei Festlegung der in der Oberflächenebene liegenden Kristallfläche (Bezeichnung durch $\{hkl\}$) und der in der Walzrichtung liegenden Kristallachse (Bezeichnung durch $\langle uvw \rangle$) sind in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und den oben bezeichneten Richtungen noch mehrere gleichwertige Lagen der Kristallite denkbar, die beide Bedingungen der Orientierung in Walzrichtung und Querichtung erfüllen. So können die Kristallite bei einer $\{221\}\langle 221 \rangle$ -Textur quer zur Walzrichtung in der Oberfläche die Orientierungen $[1-22]$, $[-12-2]$, $[-212]$ und $[21-2]$ besitzen. Diese Orientierungen werden in gleicher Häufigkeit auftreten. Die Kristallorientierungen unterscheiden sich voneinander und sie können nur durch eine Rotation um 39° ineinander überführt werden, sodass diese Art der Textur unabhängig von der Texturschärfe immer Großwinkelkorngrenzen beinhalten wird. Bei der Würfeltextrur – die kristallographische

Bezeichnung ist $\{100\}\langle 001\rangle$ – liegen diese gleichwertigen Kristallorientierungen um 90° gegeneinander verkippt und transformieren sich wegen des kubischen Gitters daher in sich selbst⁹.

Wegen dieser Eigenschaften ist die Würfelftextur die einzige geeignete, um Großwinkelkorn-
grenzen zwischen den Körnern weit gehend zu vermeiden. Daher ist sie wegen der beschrie-
benen Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von Supraleitern an Korngrenzen für eine
Anwendung in Substraten für HTSL-Bänder am besten geeignet.

Die Texturerzeugung gliedert sich in zwei Phasen:

- die Walztexturierung durch eine Querschnittsflächenreduktion oberhalb von 90%
- die Rekristallisation bei erhöhten Temperaturen

Beim RABiTS-Verfahren kommen würfelftexturierte Nickelbänder zum Einsatz. Bei optimaler
Prozessführung lassen sich mit der Würfelftextur bei Verwendung von Nickelbändern mittlere
Abweichungen der Körner von der idealen Würfelflage von bisher minimal etwa 5° bis 7° er-
zielen. In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Einflüsse der Walztexturierung und
der Rekristallisation auf den Texturbildungsprozess etwas näher betrachtet werden. Die Be-
handlung findet hauptsächlich auf einer phänomenologischen Ebene statt. Eine geschlossene
und theoretisch ausführlichere Darstellung der Thematik findet sich in der Literatur [49, 50,
51, 52].

1.3.1 Walztexturierung

Materialauswahl

Die freie Energie (Gibbs Energie, $F = U - TS$, mit der inneren Energie U , der absoluten Tem-
peratur T und der Entropie S) eines kristallinen Materialgefüges wird durch die Anwesenheit
von Versetzungen, Korngrenzen und durch die Ausbildung von Oberflächen erhöht. Daher ist
der einkristalline Zustand des Materials der energetisch niedrigste und damit der thermody-
namisch stabilste. Ein Maß für die durch Defekte in dem Festkörper gespeicherte Energie und
damit auch für den Energiegewinn durch eine Neuordnung bzw. Rekristallisation ist die Sta-
pelfehlerenergie (siehe Tabelle 3).

⁹ Auch eine $\{110\}\langle 001\rangle$ -Textur erfüllt diese Eigenschaft, sie lässt sich jedoch nicht in der erfordernten
Texturschärfe herstellen.

Material	Stapelfehlerenergie in mJ/m ²
Ag	20
Co	25
Au	40
Cu	60
Ni	130
Al	200
Zn	250

Tabelle 3: Liste der Stapelfehlerenergie verschiedener Metalle bei 300 K [53]

Ein Stapelfehler ist ein Fehler in der Schichtfolge des Kristallgitters. Liegen Kristallite zum Beispiel in der kubisch flächenzentrierten Form vor, so lässt sich ihnen eine Stapelreihenfolge *ABCABC...* zuordnen (vgl. Kapitel 1.5 und Abbildung 5). Durch einen Stapelfehler kommt es zu einer Abfolge der Art *ABC/AB/ABC...*. In den kubisch flächenzentrierten Kristall werden Flächen mit hexagonal dichtester Kugelpackung eingebaut. Aus der dadurch in den Gesamtkristall eingebrachten Energie kann durch Normierung auf die Querschnittsfläche des Stapelfehlers die Stapelfehlerenergie bestimmt werden. Diese durch Versetzungen und Stapelfehler in Kristallen gespeicherten Energie ist um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die zu Phasenumwandlungen benötigten Energien [54].

Aus der Tabelle lässt sich ablesen, dass Zink, Aluminium und Nickel mit einigem Abstand die höchsten Stapelfehlerenergien besitzen und daher zumindest theoretisch für eine Texturierung geeignet sind, da mit einer Neuordnung nach erfolgter Deformation ein hoher Energiegewinn verbunden ist. Von diesen drei Metallen besitzt aber nur Nickel eine ausreichende chemische Inertheit und einen ausreichend hohen Schmelzpunkt bzw. ausreichend geringen Dampfdruck, um den hohen Sauerstoffpartialdrücken und den hohen Temperaturen während der YBCO-Deposition widerstehen zu können. Daher finden nur Substratbänder aus Nickel und aus Nickellegierungen Anwendung im RABiTS-Verfahren. Außerdem zeigt Aluminium große Probleme mit der Texturierbarkeit, die in Verunreinigungen und teilweise auch im Herstellungsprozess der Ausgangskörper durch Gussverfahren begründet liegen sollen [49]. Zink hat ein hexagonales Gitter und kann daher nicht würfeltexturiert werden. Insofern scheidet es nicht nur aufgrund seiner geringen thermischen Beständigkeit als Substratmaterial für das RABiTS-Verfahren aus. Versuche, YBCO direkt auf texturierte Metallbänder aufzubringen, waren bisher wenig erfolgreich. Silber ist hier das einzige geeignete Metall, da YBCO nur durch Silber nicht in seinen Supraleitungseigenschaften beeinträchtigt wird. Die reproduzierbare Herstellung einer scharfen biaxialen Textur ist jedoch bei Silber wegen der verhältnismäßig geringen Stapelfehlerenergie sehr schwierig [55].

Walzprozess

Zur Herstellung einer Würfelftextur muss zunächst ein Zustand hoher Versetzungsdichte erzeugt werden. Werden Metalle mit kubisch flächenzentrierter Einheitszelle einer starken Deformation unterzogen, so wird durch diesen Prozess Energie in Form von Kristallversetzungen und Korngrenzen in das Material eingebracht. Es bilden sich sogenannte Fasern, das heißt, dass sich die Kristallite parallel zu einer Kristallachse anordnen. Dieser Ordnungszustand wird durch das Vorhandensein bevorzugter Gleit- und Scherebenen bei der Deformation verursacht. Insgesamt bilden sich im Allgemeinen mehrere unterschiedliche Fasern aus. Dieser Zustand wird als Walztextur bezeichnet. Bei Nickel bildet sich unter bestimmten Bedingungen eine Textur vom Kupfertyp aus ($\{112\}\langle 111 \rangle$ und $\{123\}\langle 634 \rangle$ Orientierung). Diese Bedingungen sind eine ausreichende Reinheit des Ausgangsmaterials, die Uniformität der Korngröße und die regellose Anordnung der Körner vor dem Walzprozess sowie ein Walzprozess, bei dem der Walzdruck senkrecht auf die Substratfläche wirkt und die Querschnittsreduktion unterhalb von 10% pro Walzschrift liegt [49, 56, 57]. Nur wenn die Walztextur vom Kupfertyp scharf vorliegt, kann das Band in einem nachfolgenden Glühprozess zur Würfelftextur rekristallisieren [58]. Wählt man Materialien mit geringer Stapelfehlerenergie, so wird die sich ausbildende Walztextur weniger vom Walzprozess selber als vielmehr von Verunreinigungen des Materials und von der Temperatur während des Walzens bestimmt [55].

1.3.2 Rekristallisation

Material, dessen freie Energie auf unterschiedliche Weise (plastische Deformation, Bestrahlung usw.) erhöht wurde, kann unter bestimmten Umständen in einer geordneteren Form unter Abgabe von Energie rekristallisieren. Allein die Tatsache thermodynamischer Instabilität reicht jedoch im Allgemeinen nicht zum spontanen Ablauf solcher Rekristallisationen aus. Zumindest ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Rekristallisationsprozessen bei niedrigen Temperaturen extrem gering. Bei einem Tempern des Materials bei erhöhten Temperaturen (für die meisten Metalle bei einigen hundert bis tausend Grad Celsius) liefert die einsetzende Festkörperdiffusion einen Mechanismus, bei dem kristalline Defekte abgebaut werden und das Material sich zu einem Zustand niedrigerer Energie umordnet. Die hierfür benötigte Temperatur ist stark vom verwendeten Material abhängig. Nickelbänder von 99,94%-iger Reinheit rekristallisieren schon bei Temperaturen oberhalb von etwa 300° bis 400°C. Verwendet man Nickellegierungen mit Beimengungen von Chrom, Vanadium oder Wolfram, so steigt die benötigte Rekristallisationstemperatur auf Werte um 1000°C oder mehr [59]. Die Mechanismen, die zur Rekristallisation in der Würfelftextur führen, werden in unterschiedlichen Modellen beschrieben. Zentraler Punkt dieser Modelle ist das Vorhandensein von (100)-orientierten Keimen, die eine höhere Stabilität als anders orientierte Kristallite besitzen und daher Ausgangspunkt für die Texturbildung sind. Die Rekristallisation läuft so lange unter Vergrö-

berung richtig orientierter Körner auf Kosten fehlorientierter Körner ab, bis ein Gefüge erreicht wird, in dem eine Verteilung von würfeltexturierten Körnern vergleichbarer Größe erreicht wird. Nun ist keine Verbesserung der Textur mehr zu erreichen, da die Körner nur noch unter Beibehaltung von Größe und Orientierung miteinander wechselwirken [48]. Der einzige signifikante Anteil fehlorientierter Körner besteht in der Existenz von Zwillingskörnern¹⁰, die sich im Allgemeinen auch durch längeres Rekristallisieren nicht beseitigen lassen, da sie sehr stabil mit richtig orientierten Körnern verbunden sind. Bei Korngrenzen zu Zwillingskörnern handelt es sich um Großwinkelkorngrenzen niedriger Energie, da sie aus einer Vertauschung der Stapelreihenfolge im Kristallgitter resultieren¹¹ [53]. Die Qualität der sich nach der Rekristallisation einstellenden Textur ist im Fall einer abgeschlossenen Rekristallisation nur von der Walztextur des Ausgangsmaterials abhängig. Schlecht walztexturierte Proben lassen sich auch durch eine Optimierung des Rekristallisationsprozesses nicht zu einer guten Würfeltextur rekristallisieren.

Bei zu hohen Temperaturen und zu langen Ausheizzeiten der Rekristallisation kann es zu sogenannten Sekundärrekristallisationen kommen, wobei einzelne sehr große Körner entstehen, die zumeist um Winkel im Bereich von 20° bis 30° gegen die Walzrichtung verdreht sind. Außerdem bilden sich viele Zwillinge [49, 60]. Daher ist die sekundäre Rekristallisation für die Herstellung von HTSL-Bandleitersubstraten ungeeignet und muss durch geeignete Wahl der Rekristallisationsbedingungen vermieden werden. Ein weiterer Ansatz zur Vermeidung der sekundären Rekristallisation ist die Verwendung hochreinen Nickels oder die Verwendung von Legierungen [44].

1.3.3 Bandherstellung

In diesem Unterkapitel soll exemplarisch das Herstellungsverfahren für Nickelbänder des Projektpartners IFW¹² Dresden vorgestellt werden [61]. Als Ausgangsmaterial für die Substratherstellung wird 99,9%-iges Nickel verwendet, das in einem Vakuum-Elektronenstrahl-ofen zweimal zur Reinigung umgeschmolzen wird. Danach wird es zu Rundstäben von 32 mm Durchmesser gegossen. Es besitzt nun eine Reinheit von 99,94%. Anschließend wird das Material zur Homogenisierung der Mikrostruktur bei Temperaturen zwischen 1000° und 1100°C zu Vierkantstäben von 23 x 23 mm² gewalzt. Die so erhaltenen Vierkantstäbe werden auf ein Maß von 21 x 21 mm² abgefräst. Anschließend werden sie unter leichtem Zug auf Bänder von 80 µm Dicke und 35 mm Breite ausgewalzt, wobei die Dicke bei jedem Walzschrift um maximal 10% verringert wird. Dies bedeutet, dass zur Fertigung eines Bands über

¹⁰ Ein Zwilling entsteht durch die 180°-Rotation eines {100}<001>- orientierten Kristallits um die (111)-Achse.

¹¹ Ein Zwilling in kubisch flächenzentrierten Kristallgittern ergibt sich bei einer Stapelreihenfolge von ABCA|BA|CBAC (vergleiche Abbildung 5, Kapitel 1.5.2).

¹² Institut für Werkstoffwissenschaften, Dresden

50 Walzsschritte notwendig sind. Die Dickenreduktion liegt insgesamt bei 99,5%. Zur Schmierung der Walzen wird Folienwalzöl verwendet. Nach einem Zuschneiden der Bänder auf eine Breite von 10 mm schließt sich die Rekristallisation bei Temperaturen um 700°C und Rekristallisationszeiten von 30 Minuten in Ar/H₂-Atmosphären an. Durch diese Art der Herstellung können bislang Bänder bis zu einer maximalen Länge von etwa 20 m hergestellt werden. Die Eigenschaften der Nickelbänder vom IFW Dresden werden in Kapitel 3.1.2 vorgestellt.

1.4 Stabilität von Metalloxiden

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 [8]. 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 Reaktionsenthalpien 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. Auch der Einfluss atomarer, angeregter oder ionisierter Gase, die bei Plasmaprozessen vorliegen können, wird vernachlässigt. Zunächst wird das temperaturabhängige Verhalten von Oxiden unter Sauerstoffpartialdrücken betrachtet, gefolgt von der Ermittlung von Stabilitätsgrenzen für Oxide in Wasserdampf / Wasserstoffatmosphären. Die folgenden Unterkapitel orientieren sich teilweise an [62].

1.4.1 Stabilität von Oxiden in Sauerstoffatmosphären

Für die Untersuchungen der Stabilität müssen Reaktionen der Form Metall + O₂ = Metalloxid 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 Standardbedingungen¹³ und der Temperatur T ergibt sich aus der Differenz der freien Enthalpien der Produkte und der Edukte bei der Temperatur T :

$$\Delta G_T^0 = \sum_{\text{Produkte}} G_T^0 - \sum_{\text{Edukte}} G_T^0 \quad (1)$$

¹³ Die Standardbedingungen entsprechen einem jeweiligen Partialdruck der Gase von 1013 hPa. Standardbedingungen werden im Folgenden durch den Index „⁰“ gekennzeichnet.

Die Produkte sind thermodynamisch stabil und die Reaktion findet statt, wenn ΔG_T^0 kleiner als Null ist. Das folgende Diagramm 2 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 (O_2) mit dem jeweiligen Metall bezogen.

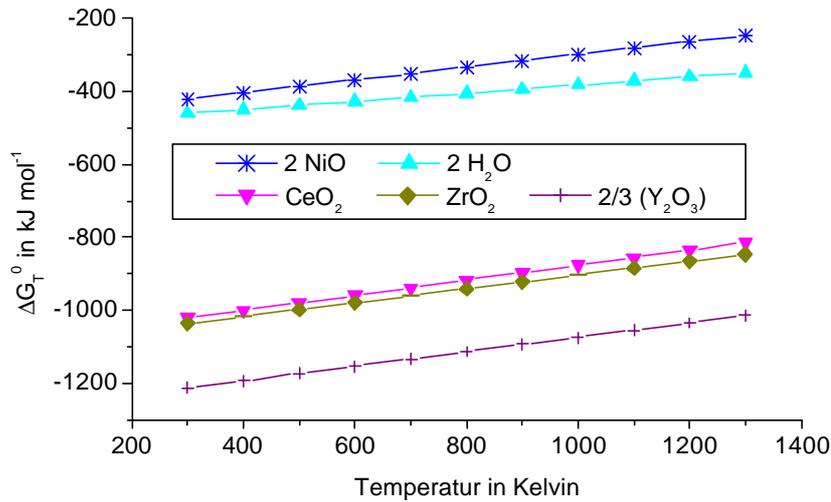


Diagramm 2: Die freie Enthalpie ausgewählter Oxidationsreaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [62]

Anhand von Diagramm 2 lässt sich erkennen, dass Reaktionen der Form $CeO_2 + 2Ni = 2NiO + Ce$, wie sie bei der Herstellung der Pufferschichten 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.

Stabilität von Nickeloxid

Um die Stabilität von Nickeloxid zu untersuchen, muss zunächst die Variation von ΔG_T^0 mit dem Druck betrachtet werden, da die Prozessparameter der Depositionsverfahren weit jenseits der Normalbedingungen liegen. Bei beliebigem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ lässt sich die Änderung der freien Enthalpie für die Bildung von Nickeloxid mit

$$\Delta G_T(MO_{2n}) = \Delta G_T^0(MO_{2n}) + nRT \ln(1/p(O_2)) \quad (2)$$

beschreiben¹⁴. Hier und im Folgenden ist der Sauerstoffpartialdruck in Einheiten von 1013 hPa (1 atm) einzusetzen. Aus dem Ausdruck (2) lässt sich der Gleichgewichtspartialdruck $p_{eq,T}(O_2)$ gewinnen, bei dem $\Delta G_T(NiO) = 0$ ist:

$$\Delta G_T^0(NiO) = -\frac{1}{2}RT \ln(1/p_{eq,T}(O_2)) \quad (3)$$

Wird der Sauerstoffpartialdruck nun unter dem Wert von $p_{eq,T}(O_2)$ gehalten, so dissoziiert Nickeloxid vollständig. In Diagramm 3 ist $\lg(p_{eq,T}(O_2))$ für Nickeloxid dargestellt. Die Logarithmen wurden mit der Beziehung

$$\lg(p_{eq,T}(O_2)) = \frac{2}{2,303 \cdot RT} \Delta G_T^0(NiO) \quad (3a)$$

und den in Diagramm 2 wiedergegebenen Daten für die freie Enthalpie berechnet.

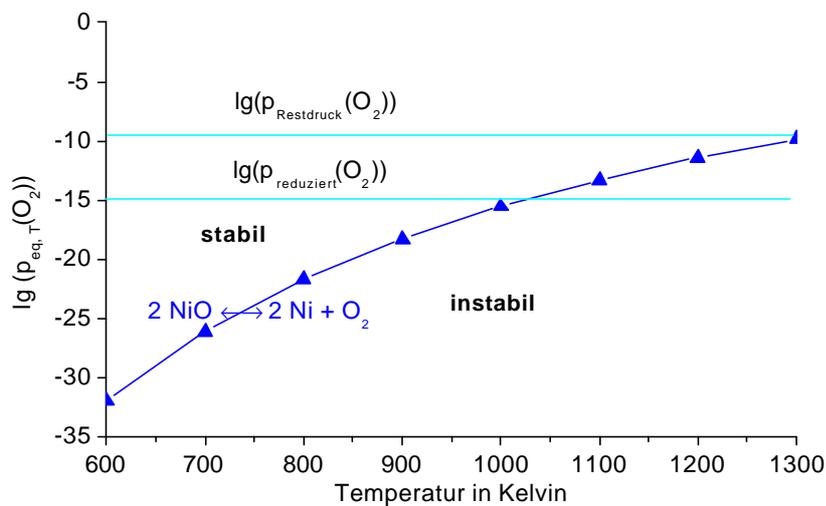


Diagramm 3: Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht der Reaktion $2 NiO \leftrightarrow 2 Ni + O_2$

Die Werte für die Pufferoxide sind nicht dargestellt, da diese sehr viel niedrigere Bildungsenthalpien besitzen und damit wesentlich stabiler in Bezug auf Reduktion sind (siehe Diagramm 2). Die dunkelblaue Kurve gibt die Stabilitätsgrenze für NiO an. Oberhalb ist das Oxid stabil, unterhalb reduziert es zu elementarem Nickel und Sauerstoff. In typischen Hochvakuum (HV)-Systemen liegt der Hintergrundpartialdruck des Sauerstoffs bei etwa 10^{-7} bis

¹⁴ n bezeichnet die Molzahl molekularen Sauerstoffs, die benötigt wird, ein Mol des Metalloxids zu erzeugen.

10^{-6} hPa. Dieser Wert ist in Diagramm 3 durch die mit $\lg(p_{\text{Restdruck}}(\text{O}_2))$ bezeichnete horizontale Linie bei $\lg(p_{\text{eq},T}(\text{O}_2)) = -9,5$ wiedergegeben. Der Hintergrundpartialdruck des Wasserdampfs und des Wasserstoffs, der im Folgenden noch von Bedeutung sein wird, liegt bei etwa 10^{-6} hPa bzw. 10^{-9} hPa. Aus den in Diagramm 3 dargestellten Werten lässt sich so ablesen, dass NiO oberhalb von ca. 1300 K dissoziiert. Daher muss also der O_2 -Partialdruck in der Vakuumkammer weiter abgesenkt werden, um Nickeloxid zu destabilisieren. Zur Reduktion des O_2 -Partialdrucks können zwei unterschiedliche Maßnahmen getroffen werden. Zum einen kann dies durch den Einlass von Wasserstoff geschehen, zum anderen bei den Verdampfungsprozessen durch das Starten des Cer-Verdampfers. Die starke Reaktivität des Cer-Dampfs führt zu einem Absinken der Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdrücke. Durch diese Maßnahmen lassen sich Werte des O_2 -Partialdrucks im Bereich zwischen 10^{-7} und 10^{-12} hPa je nach Reinigungszustand der Vakuumkammer erreichen. Die zweite in Diagramm 3 eingezeichnete Linie bei $\lg(p_{\text{eq},T}(\text{O}_2)) = -15$ bezeichnet den experimentell ermittelten minimal erreichbaren O_2 -Partialdruck. Anhand des Diagramms kann abgelesen werden, dass diese Reduktion in den Temperaturbereichen unterhalb von 1000 K noch nicht für eine Destabilisierung des Nickeloxids sorgt. Daher muss auch noch die Auswirkung des H_2 -Partialdrucks auf die Oberflächenoxide mit ins Kalkül gezogen werden, um Bedingungen zu finden, bei denen das Nickeloxid vollständig reduziert wird.

Stabilität von CeO_2

Wie aus Diagramm 2 ersichtlich ist CeO_2 von den einzusetzenden Puffermaterialien das instabilste. Darum sollen die Untersuchungen, welches der minimale Sauerstoffpartialdruck zum Erreichen stabiler Pufferoxide ist, auf CeO_2 beschränkt bleiben. CeO_2 kann in einem großen Bereich sauerstoffdefiziente, nichtstöchiometrische Phasen ausbilden (zum Beispiel $\text{Ce}_{32}\text{O}_{58}$, Ce_7O_{12}), die zu unterschiedlichen Kristallstrukturen führen können. Die gewünschte kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur des CeO_2 bildet sich bei Stöchiometrien CeO_n mit n oberhalb von 1,72 [63]. Im nachfolgenden Diagramm 4 ist die Zusammensetzung von CeO_n gegen den O_2 -Partialdruck für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Für $n = 2$ divergieren die Logarithmen der Partialdrücke. Die eingetragenen Werte sind aus [63] entnommen. Im Diagramm kann abgelesen werden, dass bei Temperaturen bis 1189 K der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ größer als 10^{-22} atm (10^{-19} hPa) sein muss, um n größer als 1,72 zu erreichen. Die senkrechte Linie bei $n = 1,72$ markiert die Stabilitätsgrenze von kubisch flächenzentriertem CeO_n .

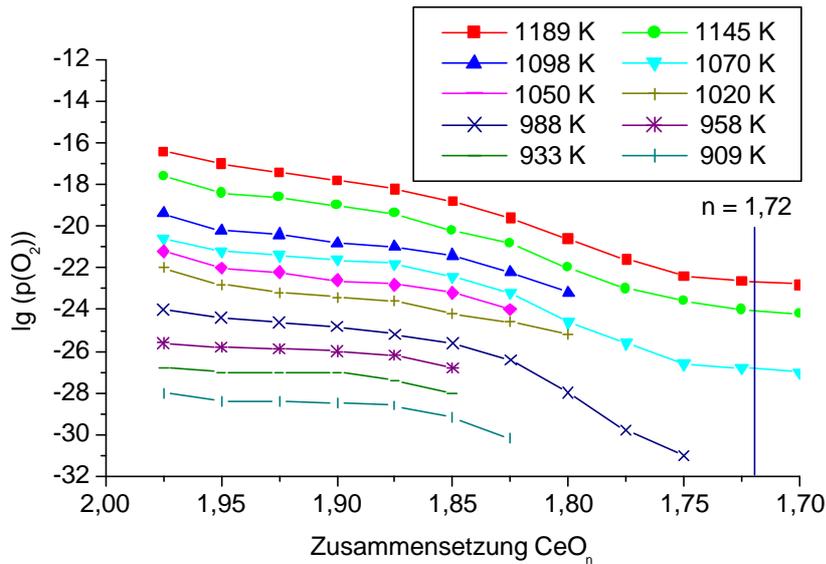


Diagramm 4: Die Zusammensetzung von CeO_n in Abhängigkeit von O_2 -Partialdruck und Temperatur [63]

Zuvor wurde der minimal erreichbare O_2 -Partialdruck, mit etwa 10^{-12} hPa abgeschätzt. Anhand von Diagramm 4 lässt sich daher ablesen, dass für alle Temperaturen unterhalb von 1189 K keine Probleme bezüglich der Stabilität der kubisch flächenzentrierten Phase zu erwarten sind. Deutlicher können die einschränkenden Grenzen einem p-T-Phasendiagramm entnommen werden. Im folgenden Diagramm 5 ist die Stabilitätskurve von $CeO_{1,72}$ in Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks und der Temperatur angegeben. Die dargestellten Werte sind aus [62] und [63] entnommen. Oberhalb der Kurve wird das $CeO_{1,72}$ in Richtung CeO_2 oxidiert, bleibt aber kubisch flächenzentriert orientiert. Unterhalb der Kurve verliert es Sauerstoff und damit seine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur. Die Grenzen der Stabilität und die daraus resultierende Obergrenze für die Depositionstemperatur (bzw. Untergrenze für den O_2 -Partialdruck) können hier abgelesen werden. Die letzten drei Datenpunkte stammen aus einer anderen Quelle [63] und fügen sich daher nicht genau in den Verlauf der anderen Daten ein. Aufgrund der thermodynamischen Daten ist also kein Problem mit einem nicht-kubisch flächenzentrierten Wachstum von sauerstoffdefizientem CeO_{2-x} zu erwarten, da die dafür notwendigen Sauerstoffpartialdrücke in allen interessierenden Temperaturbereichen weit übertroffen werden.

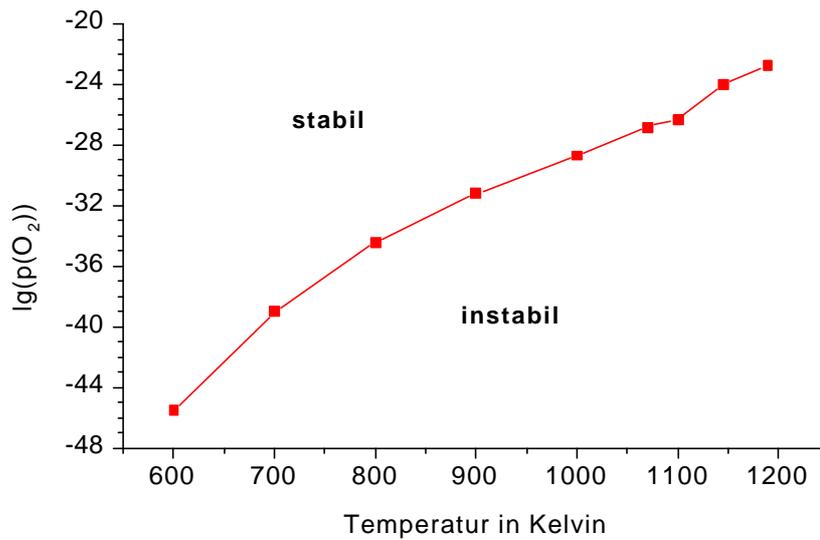


Diagramm 5: Stabilität des $CeO_{1,72}$ in Abhängigkeit von Temperatur und O_2 -Druck (nach [62], [63])

1.4.2 Stabilität von Oxiden in Wasserdampf / Wasserstoffatmosphären

Stabilität von Nickeloxid

In diesem Abschnitt sind Reduktionsreaktionen gemäß $\text{Metalloxid} + H_2 = \text{Metall} + H_2O$ von Interesse. Für die Reduktionsreaktion $NiO + H_2 = H_2O + Ni$ ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie unter Standarddruck zu:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^0(H_2O) - \Delta G_T^0(NiO) \quad (4)$$

Bei Nichtstandarddruck erweitert sich der Ausdruck zu:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0(H_2O) - \Delta G_T^0(NiO) + RT \ln(p(H_2O) / p(H_2)) \quad (5)$$

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

$$\lg(p(H_2O) / (p(H_2))) = \frac{1}{2,303 \cdot RT} (\Delta G_T^0(NiO) - \Delta G_T^0(H_2O)) \quad (6)$$

gegeben ist. Die dekadischen Logarithmen der Partialdruckverhältnisse im Gleichgewicht sind in Diagramm 6 für NiO dargestellt. Berechnungsgrundlage ist Formel (6), in die die Werte der freien Enthalpien aus Diagramm 2 eingesetzt wurden.

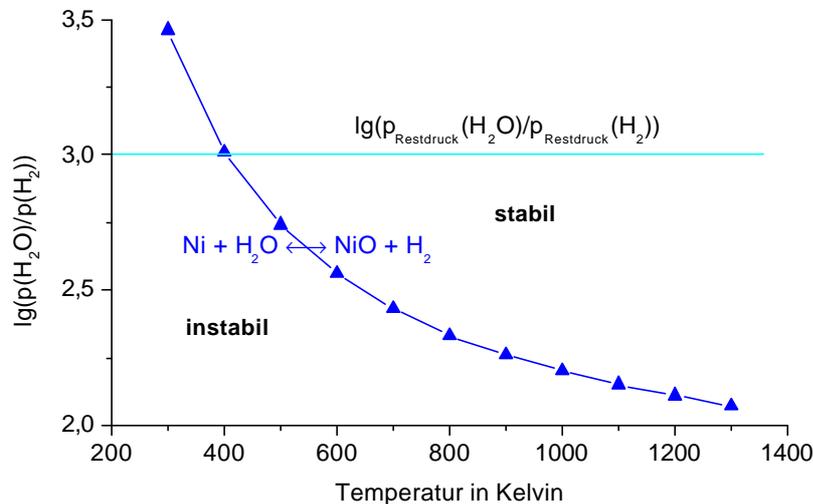


Diagramm 6: Logarithmus der Verhältnisse der Partialdrücke von Wasserdampf und Wasserstoff als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht der Reaktion $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2$

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, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, zeigten, dass zur Reduktion der Oberflächenoxide ein höherer H_2 -Partialdruck im Bereich oberhalb von 10^{-2} hPa erforderlich ist (vgl. Kapitel 3.2.1). Damit liegt der Logarithmus des für eine Reduktion notwendigen 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 [64]. Eine Neubildung von Nickeloxid bei einmal reduzierten Substraten konnte nicht beobachtet werden, wenn die theoretisch bestimmten Stabilitätsgrenzen von $\lg(p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2))$ kleiner als Zwei eingehalten wurden.

Stabilität von CeO₂

Reaktionen der Form $\text{CeO}_2 + 2 \text{H}_2 = \text{Ce} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 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 CeO₂ 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°C reduziert werden kann. Findet eine nachfolgende CeO₂-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.

1.5 Schichtwachstumsmechanismen

In diesem Unterkapitel soll ein einfaches Modell der Mechanismen des Schichtwachstums vorgestellt werden, das eine Beurteilung der Einflüsse verschiedener Parameter wie Substrattemperatur, Auftreffrate und Adsorptionsenergie auf das Schichtwachstum erlaubt. Das Wachstum von Schichten auf einem Substrat wird in der Literatur im Allgemeinen in zwei unterschiedliche Phasen unterteilt: die Keimbildung und das Schichtwachstum. Beide sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Dabei beschränkt sich die Darstellung auf eine kurze Beschreibung der maßgeblichen Effekte, da die zu Grunde liegenden Modelle stark vereinfachend und für die Auffindung geeigneter Wachstumsparameter in realen Prozessen nur bedingt hilfreich sind. Für eine vollständige Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen [65, 66].

1.5.1 Keimbildung

Die Keimbildung ist der Prozess, bei dem sich erste Nukleationszentren aus den Adatomen bzw. Molekülen bilden, die aus einer Gasphase auf dem Substrat auftreffen. Die Keimbildung wird von verschiedenen Prozessen bestimmt. Da ist zunächst einmal das Auftreffen von Atomen oder Molekülen aus einer Dampfphase auf dem Substrat mit einer bestimmten Auftreffrate R_a . Gleichzeitig verdampfen in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Anlagerungsenergie auch wieder Teilchen nach einer mittleren Verweilzeit t_s vom Substrat. Die Abdampfrate wird mit R_d bezeichnet. Das Verhältnis von R_a zu R_d wird als Übersättigung z bezeichnet. Quantitativ lässt sich die mittlere Verweilzeit durch

$$\mathbf{t}_s = \frac{1}{\mathbf{n}} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

bestimmen. Hierbei ist \mathbf{n} die atomare Schwingungsfrequenz, die im Bereich von $10^{11} - 10^{12}$ Hz liegt [65], E_a die Adsorptionsenergie, die als konstant über die Substratfläche angenommen wird, k die Boltzmannkonstante und T die Substrattemperatur. Die Verweilzeit steigt also mit wachsenden Absorptionsenergien und sinkender Substrattemperatur. Während der Verweilzeit diffundieren die Adatome über die Substratoberfläche. Der zur Beschreibung des Diffusionsprozesses wichtige Parameter ist der Diffusionskoeffizient D_s . Dieser lässt sich mit

$$D_s = a_0^2 \mathbf{n} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2)$$

angeben, wobei a_0 den Abstand der freien Substratplätze mit der Energie E_a und E_d die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion bezeichnet. Diese Aktivierungsenergie ist zum einen von den Materialien des Substrats und der auftreffenden Teilchen abhängig, zum anderen von der kristallinen Orientierung und in etwas weniger mikroskopischen Maßstäben von der Rauheit der Substratoberfläche¹⁵. Die einzigen Parameter, die in Experimenten variiert werden können, sind im Allgemeinen die Oberflächenbeschaffenheit und die Substrattemperatur. Durch geringe Rauheit und hohe Substrattemperaturen wird die Beweglichkeit der auftreffenden Teilchen auf der Substratoberfläche verbessert. Innerhalb der Verweilzeit \mathbf{t}_s legen die Teilchen im Mittel die Strecke λ zurück, die als mittlere Diffusionslänge bezeichnet wird:

$$\mathbf{l} = \sqrt{2} a_0 \exp\left(\frac{E_a - E_d}{2kT}\right) \quad (3)$$

Hier lässt sich noch einmal explizit der Einfluss einer geringen Anregungsenergie für die Diffusion und die Auswirkung einer hohen Substrattemperatur für eine große Diffusionslänge erkennen, da die Temperatur im Nenner und die Anregungsenergie mit negativem Vorzeichen im Zähler des Arguments der Exponentialfunktion steht. Unter der Annahme, dass sich die auftreffenden Teilchen wie ein ideales Gas verhalten, lässt sich aus der Boltzmann-Verteilung mit der Teilchenmasse m und dem Partialdruck p der Teilchen die Auftreffrate R bestimmen:

$$R = \sqrt{\frac{1}{2p m k T}} p \quad (4)$$

¹⁵ Der letztgenannte Punkt trifft nur zu, wenn die mikroskopische Oberflächenrauheit im Bereich der Größenordnung der Gitterparameter des Substratmaterials liegt.

Multipliziert man diesen Ausdruck mit der mittleren Verweildauer auf der Substratoberfläche, so ergibt sich folgender Ausdruck für die Dichte der adsorbierten Teilchen N :

$$N = \sqrt{\frac{1}{2\mathbf{p}m kT}} \frac{p}{n_0} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5)$$

Diese Abhängigkeit der adsorbierten Teilchendichte von Adsorptionsenergie, Temperatur und Partialdruck deckt sich mit der Erwartung aus der anschaulichen Vorstellung. Die adsorbierte Teilchendichte steigt mit wachsendem Partialdruck, wachsender Adsorptionsenergie und sinkender Temperatur. Bisher wurde nur die Bewegung einzelner Teilchen auf einer Substratoberfläche in Betracht gezogen. Die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen spielt aber eine wichtige Rolle für die Bildung einer texturierten Schicht. Neben dem Wiederabdampfen der Teilchen kommt es zu einer Kondensation. Die einfallenden Teilchen formieren sich auf der Substratoberfläche in Clustern. Diese Cluster wachsen oder zerfallen, neue entstehen und schließlich wachsen sie zu einer kontinuierlichen Schicht zusammen, die sich danach weiter verdickt. Von einem Cluster spricht man, wenn zwei oder mehr Atome sich aneinander binden. Cluster, die aus nur wenigen Atomen oder Molekülen bestehen, sind nicht stabil. Erst ab einer kritischen Größe, die durch den kritischen Radius r_c des Clusters beschrieben wird, ist der Zerfall des Clusters unwahrscheinlicher als ein weiteres Wachstum. Solche Cluster bilden die eigentlichen Wachstumskeime. Der kritische Radius lässt sich aus

$$r_c = \frac{\mathbf{g}}{\mathbf{z}kT} a_0 \quad (6)$$

berechnen. Dabei bezeichnet γ die freie Bildungsenergie des Clusters. Bei einigen Wachstumsprozessen ist die Phase der Keimbildung nach dem Zusammenwachsen der Cluster abgeschlossen und die Phase des Schichtwachstums beginnt, die eine weitere Verdickung der deponierten Schicht bedeutet. Bei anderen Prozessen, wenn zum Beispiel auch auf einer schon bestehenden Schicht der Adatome sich erst Nukleationszentren für ein weiteres Schichtwachstum bilden müssen, bleibt die Keimbildung ein entscheidender und auch ratenlimitierender Prozess der Schichtabscheidung. Durch die Keimbildung wird die Orientierung der aufwachsenden Schicht noch nicht zwangsläufig bestimmt, da auch größere Kristallite sich auf der Substratoberfläche noch ausreichend bewegen und umorientieren können.

1.5.2 Schichtwachstum

Für das Schichtwachstum spielt neben den bereits genannten Energien der Adsorption E_a und der Anregungsenergie der Diffusion E_d die Anlagerungsenergie an einen Cluster E_c eine wichtige Rolle. E_c erweitert somit den Parametersatz E_a , E_d , R und T zur Beeinflussung des Wachstumsverhaltens um eine weitere Größe. Es können nun folgende Fälle auftreten:

1. $R/N_0^2 D_S \geq 1$

Dieser Fall ist für sehr hohe Raten, niedrige Temperaturen und/oder niedrige Diffusionskoeffizienten gegeben. Die Teilchen haben dann eine geringe Mobilität auf der Oberfläche und es treffen ständig neue Teilchen auf, bevor es zu einer Anordnung der bereits kondensierten Teilchen kommt. Die Teilchen verbleiben an ihrem Auftreffort und werden von neu auftreffenden Teilchen bedeckt. In diesem Fall wird sich ein amorphes Wachstum einstellen.

2. $R/N_0^2 D_S \ll 1$

Dieser Fall ist für niedrige Raten, hohe Temperaturen und/oder hohe Diffusionskoeffizienten gegeben. Die Teilchen haben dann eine hohe Mobilität auf der Oberfläche und es kommt zu einer Anordnung der bereits kondensierten Teilchen, bevor sie von neu auftreffenden Teilchen bedeckt werden. Es kann nun in Abhängigkeit der Energieverhältnisse zwischen E_a und E_c zu unterschiedlichen Wachstumsformen kommen.

a) $E_a \geq E_c$. In diesem Fall ist eine Anlagerung eines neu eintreffenden Teilchens am Rand eines Wachstumskeims energetisch günstiger als das Ansiedeln auf der Oberfläche des Wachstumskeims. Es kommt zu einem vorwiegend zweidimensionalen Wachstum der Schicht auf der Substratoberfläche. Man spricht auch von einem Lagenwachstum. Es stellt sich für den Fall passender Kristallgitterkonstanten heteroepitaktisches Wachstum ein.

b) $E_a < E_c$. In diesem Fall ist eine Anlagerung eines neu eintreffenden Teilchens auf der Oberfläche eines Wachstumskeims energetisch günstiger als das Ansiedeln am Rand eines Wachstumskeims. Ein vorwiegend dreidimensionales Wachstum der Schicht auf der Substratoberfläche ist die Folge. Man spricht von einem Inselwachstum. Bei niedrigen Wachstumstemperaturen kann es bei passenden Gitterkonstanten zu einem heteroepitaktischen Wachstum der Pufferschichten kommen. Sind die Wachstumstemperaturen zu hoch, was mit einer hohen Mobilität der Wachstumskeime korreliert ist, und existiert neben der heteroepitaktischen Orientierung eine energetisch günstigere Form des Schichtwachstums, so kann es zu einem texturierten aber nicht heteroepitaktischen Wachstum der Schicht kommen.

Dieser letzte Fall soll noch etwas detaillierter diskutiert werden. Hierfür ist die Betrachtung des eigentlichen Kristallaufbaus wichtig. Zur Herstellung von HTSL-Bandleitern besteht die Anforderung darin, (100)-orientierte Pufferschichten auf (100)-orientiertem Nickel abzuscheiden. Die Puffermaterialien sind CeO_2 und YSZ, die beide kubisch flächenzentrierte Gitter und damit die sogenannte CaF_2 -Struktur besitzen. Die Einheitszelle einer solchen Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt. Die blaugrün gefärbten Atome bezeichnen in der Abbildung die Position der jeweiligen Metalle (Ce bzw. Zr), die hellgrünen bezeichnen die Orte der Sauerstoffatome. Jedes Metallatom hat somit in seiner direkten Nachbarschaft acht Sauerstoffatome, die jeweils vier Metallatome in direkter Nachbarschaft besitzen, sodass es zur CeO_2 -

bzw. ZrO_2 -Stöchiometrie kommt (der Einfluss der Y_2O_3 Stabilisierung sei hier außer Acht gelassen).

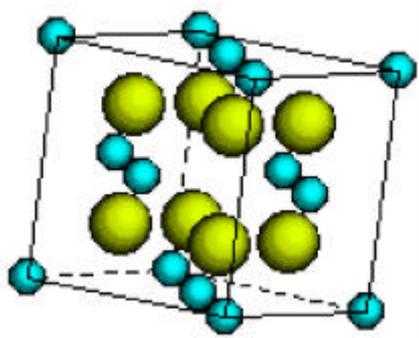


Abbildung 4: Einheitszelle der kubisch flächenzentrierten Puffermaterialien CeO_2 und YSZ.

Es existieren nun unterschiedliche Möglichkeiten der Anordnung von Metall- und Sauerstofflagen während des Wachstums, wie anhand von Abbildung 5 verdeutlicht werden soll. Hierfür wird zunächst eine Schicht von Metallatomen betrachtet¹⁶, deren Mittelpunkte mit A gekennzeichnet sind. Eine zweite Schicht bestehend aus Sauerstoffatomen wird nun über die mit B gekennzeichneten Punkte positioniert. Für eine dritte Schicht von Metallatomen gibt es dann zwei nicht gleichwertige Möglichkeiten der Positionierung. Sie kann entweder über die mit A oder über die mit C bezeichneten Punkte positioniert werden. Bei einer ABCABC...-Schichtfolge ergibt sich eine kubisch flächenzentrierte Schicht in (100)-Orientierung (vgl. Abbildung 4) [67].

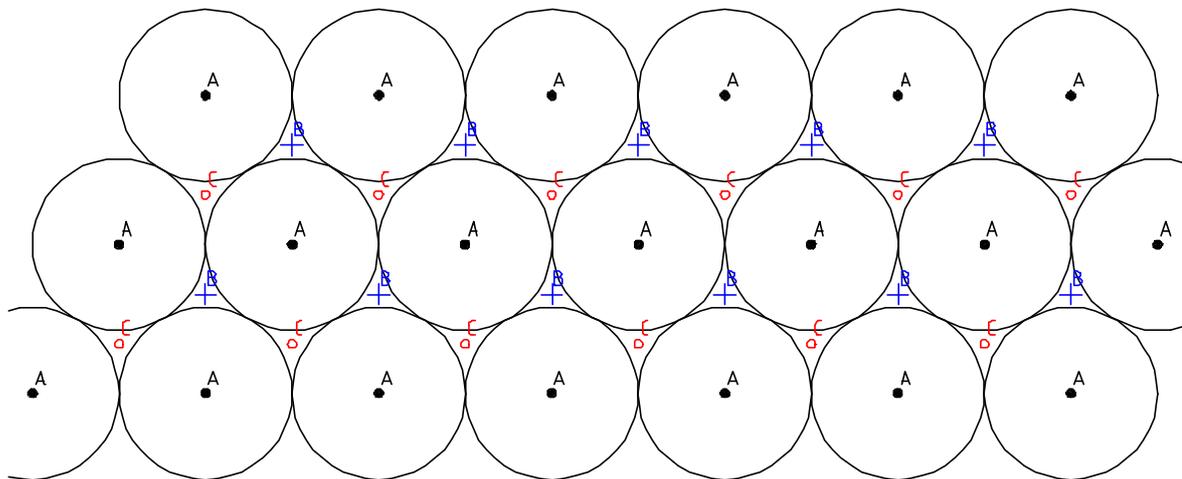


Abbildung 5: Skizze zur Veranschaulichung verschiedener Wachstumsmöglichkeiten von übereinanderliegenden Kugelschichten (Erklärung siehe Text)

¹⁶ Genauso kann auch zuerst eine Oxidschicht betrachtet werden.

Bei einer ABABAB...-Schichtfolge spricht man von der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Sie entspricht der (111)-Orientierung des kubisch flächenzentrierten Materials. Diese beiden Wachstumsformen besitzen nun durch unterschiedliche Positionierung zu den übernächsten Atomen im Kristall unterschiedliche Bildungsenergie [68]. Die unterschiedliche Bildungsenergie (100)- und (111)-orientierter Schichten führt zu dem später beschriebenen Effekt der Änderung eines (100)-orientierten Wachstums zu einem (111)-orientierten Wachstum mit steigender Depositionstemperatur (vgl. Kapitel 3.2.3).

Kapitel 2

Depositionsverfahren und Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die in den Experimenten angewandten physikalischen Verfahren und Methoden vorgestellt. Dies sind zunächst verschiedene Depositionsverfahren zur Dünnschichtabscheidung (die Evaporationsverfahren thermische Evaporation und Elektronenstrahl-Evaporation sowie die Kathodenzerstäubungsverfahren DC-Sputtern und HF-Sputtern), die alle zur Klasse der sogenannten PVD¹⁷-Prozesse gehören. Im Anschluss an die Beschreibung der verwendeten Apparaturen werden die wichtigsten Verfahren beschrieben, die zur Charakterisierung der hergestellten Schichten eingesetzt wurden. Dies sind röntgenografische Methoden zur Messung der kristallinen Orientierung der Schichten und mikroskopische Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie und differenzieller Interferenzkontrastmikroskopie, ein spezielles optisches Mikroskopieverfahren zur Beurteilung der Oberflächenmorphologie. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung des Messverfahrens zur induktiven Charakterisierung der Supraleitungseigenschaften der abgeschiedenen HTSL-Schichten.

2.1 Evaporation

Die Evaporation ist eines der physikalischen Standardverfahren zur Herstellung von Dünnschichten. Das Verfahren basiert auf der Überführung von Materialien in ihre Dampfphase. Diese Dämpfe breiten sich in der Depositionskammer aus, die zum Zweck einer ungestörten Teilchenausbreitung bis zum Erreichen eines Hochvakuums evakuiert werden muss (maximal erlaubter Druck $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ hPa, was einer mittleren freien Weglänge von etwa 50 cm entspricht). Im Ausbreitungsweg der Dämpfe werden nun die Substrate platziert, auf denen es zu einer Kondensation der Verdampfungsmaterialien kommt. Bei der Evaporation gibt es im Wesentlichen drei Parameter, von denen die Eigenschaften der aufwachsenden Schichten beeinflusst werden. Dies sind die Substrattemperatur, die zumeist aktiv über einen Substratheizer eingestellt wird, die Beschichtungsrate, welche die Wachstumsdynamik beeinflusst, und die Prozessgaszusammensetzung sowie der Prozessgasdruck, die besonders bei Prozessen, in denen das aufgedampfte Material mit einem Prozessgas reagieren soll, eine große Rolle spielen. Die Überführung der Verdampfungsmaterialien in die Dampfphase kann durch verschie-

¹⁷ PVD = physical vapor deposition

dene Prozesse erfolgen. Am weitesten verbreitet ist die thermische Evaporation, für die hochtemperaturfeste Metallschiffchen (zum Beispiel Wolfram, Tantal oder Molybdän) mit dem Verdampfungsgut befüllt und durch Stromdurchfluss auf Temperaturen gebracht werden, bei denen der Dampfdruck des Verdampfungsmaterials Werte von etwa 10^{-6} hPa überschreitet. Das Verfahren der thermischen Evaporation wird vor allen Dingen für die Verdampfung von Metallen und flüchtigen Oxiden eingesetzt, da die erreichbaren Maximaltemperaturen der Verdampfungsschiffchen auf Werte unterhalb von 2000°C begrenzt sind. Eine andere Art der Heizung wird bei der Elektronenstrahl-Evaporation angewandt, wo dem Verdampfungsgut durch Elektronenbeschuss Energie zugeführt wird. Dieses Verfahren bietet sich vor allem für Materialien an, deren Verdampfungstemperaturen oberhalb von etwa 2000°C liegen, oder wenn große Materialmengen mit hohen Raten verdampft werden sollen.

2.1.1 Neuentwicklung einer Evaporationsapparatur zur Pufferdeposition

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Evaporationsapparatur aufgebaut und in Betrieb genommen. Die einzelnen Komponenten der Apparatur sollen – nach Funktionsgruppen geordnet – in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Eine Fotografie der Apparatur ist in Abbildung 6 wiedergegeben.



Abbildung 6: Fotografie der neu aufgebauten Depositionsapparatur und der Versorgungselektronik (aufgenommen während der Durchführung einer Pufferdeposition)

Die Abbildung zeigt den Hochvakuumrezipienten sowie die Versorgungselektronik während der Durchführung einer Schichtdeposition mit dem Elektronenstrahlverdampfer. Im Versorgungsrack sind von oben nach unten folgende Geräte installiert: die Steuerung der Turbomolekularpumpe (TMP), darunter die Steuerung des Elektronenstrahlverdampfers (ESV), bestehend aus Schichtdickenmessgerät, Leistungsregelung und Hochspannungsquelle. Im darauf

folgenden Einschub sind der Prozessregler für die Heizersteuerung und ein Druckmessgerät (Pirani- und Penning-Messröhre) untergebracht. Es folgen zwei weitere Schichtdickenmess- und Regelgeräte für thermische Verdampfer. Nicht mehr in der Abbildung sichtbar ist die Leistungselektrik, über welche die einzelnen Funktionsgruppen der Apparatur geschaltet werden können. Die Vakuumkammer ist im rechten Teil der Abbildung zu sehen. Der Rezipient wurde mit einer Höhe von 734 mm und einem Innendurchmesser von 500 mm vergleichsweise groß ausgelegt, um eine flexible Einsetzbarkeit zu gewährleisten. Die für den Prozess wichtigen Anbauteile sind der Wasserdampfeinlass durch ein Dosierventil auf der linken Seite, der Messkopf des Massenspektrometers, der Lineartrieb, um den thermischen Verdampfer über dem Elektronenstrahlverdampfer positionieren zu können, und der Gaseinlass durch ein Feindosierventil.

Der Aufbau des Rezipienten ist in der nachfolgenden Abbildung 7 in einer Seitenansicht skizziert.

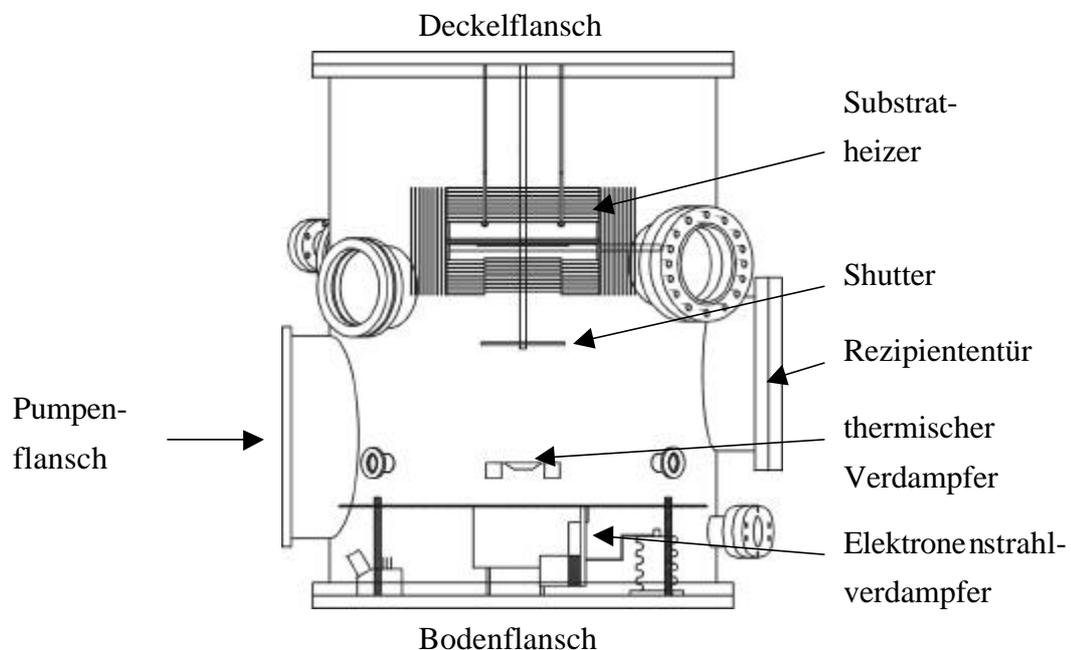


Abbildung 7: Skizze der Seitenansicht des Evaporationsrezipienten mit Substratheizer und Verdampfern

Aus der Abbildung kann die Anordnung der beiden Verdampfer und des Heizers ersehen werden. Der Heizer ist um 90° gedreht eingezeichnet. Die größeren, nicht näher bezeichneten Flansche auf Höhe des Heizers sind Sichtfenster. Die kleineren Flansche im unteren Bereich dienen u.a. der Druckmessung, dem Gaseinlass und der Analyse der Gaszusammensetzung mit dem Massenspektrometer. Einige Versorgungsflansche sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die einzelnen Komponenten der Anlage werden im Folgenden genauer beschrieben.

Vakuumtechnik

Das Vakuumsystem dieser Apparatur setzt sich aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe mit hoher Saugleistung zusammen. Der Rezipientenenddruck der Apparatur liegt mit dieser Pumpenkonfiguration bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ hPa. Über zwei Dosierventile können verschiedene Prozessgase (Ar/H₂, H₂O-Dampf, O₂) in die Kammer eingelassen werden. Der Gasdruck im Rezipienten wird im Bereich von $10^3 - 10^{-3}$ hPa mit einem Pirani-Wärmeleitvakuummeter und bei Drücken unterhalb von 10^{-3} hPa mit einem Penning-Ionisationsvakuummeter gemessen und angezeigt. Die Zusammensetzung und der Druck der Atmosphäre im Rezipienten kann unterhalb von $5 \cdot 10^{-4}$ hPa durch ein Quadrupol-Massenspektrometer gemessen und angezeigt werden. Anhand dieser Messungen wird die Gaszusammensetzung während der Depositionsprozesse manuell über Dosierventile geregelt.

Substratheizung

Zur Beheizung der Substrate wurde ein Strahlungsheizer entwickelt und in den Rezipienten eingebaut. Abbildung 8 zeigt ein Foto dieses Heizertyps.

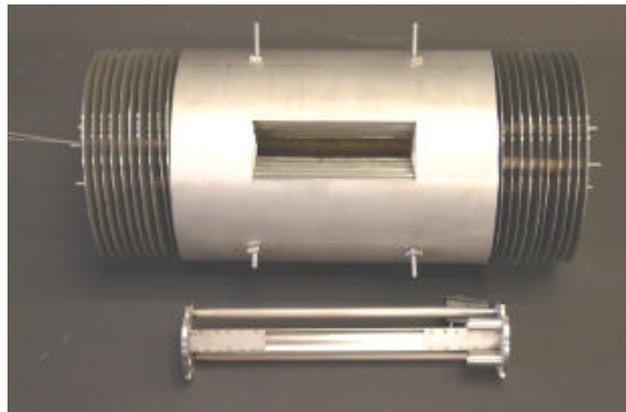


Abbildung 8: Fotografie des neuentwickelten Linearheizers und der Substrathalterung, die seitlich in das Heizerinnere eingeführt werden kann

Die Anforderung an den Heizer ist, eine homogene Beheizung linearer Substrate auf Temperaturen bis zu 1000°C auch in oxidierenden Atmosphären zu gewährleisten. Die röhrenförmige Heizzone hat eine Länge von 20 cm und wird von einem 10-stufigen Hitzeschildsystem zur Minimierung von Abstrahlungsverlusten umgeben. Die Beheizung erfolgt über Heizdrähte der Firma Thermocoax, wodurch die Erreichbarkeit einer Maximaltemperatur von ca. 1000°C gewährleistet ist. Die Temperatur im Heizerinneren wird durch ein NiCr/Ni-Thermoelement gemessen und über einen Eurotherm-Prozessregler und einen Thyristor-Leistungsteller automatisch geregelt. In das Hitzeschildsystem ist eine Öffnung von $10 \times 1 \text{ cm}^2$ eingefräst, durch die der Dampf des evaporierten Materials auf das im Heizerinneren in einem Halter befindliche Substrat gelangen kann. Der Heizer wurde vollständig aus Inconel 600 gefertigt,

um einer Korrosion in oxidierenden Atmosphären vorzubeugen. Durch die Positionierung des Heizers in der Kammer kann der Verdampfer-Substrat-Abstand eingestellt werden. Dieser lag in den meisten Experimenten bei 30 bis 40 cm.

Thermischer Verdampfer

Zum Aufbau des thermischen Verdampfers (siehe Abbildung 9) wurden zwei durch Wasserdurchfluss gekühlte Kupferbacken an einer Lineardurchführung befestigt. Zwischen diesen Backen wird ein Verdampferschiffchen aus Wolfram eingesetzt. Zur mechanischen Stabilisierung sind die Kupferbacken durch zwei isolierende Alsint-Rohre miteinander verbunden.

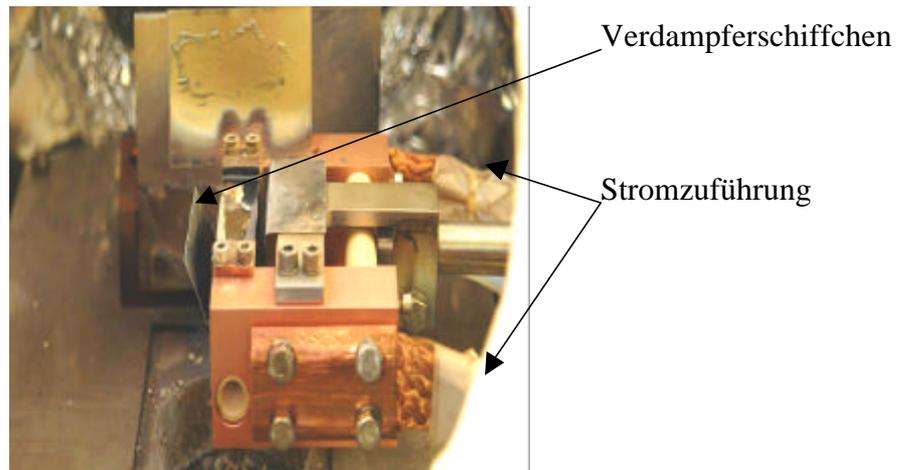


Abbildung 9: Fotografie des verschiebbar montierten thermischen Verdampfers

Zur Evaporation werden durch wassergekühlte Stromzuführungen Ströme von bis zu 500 A bei 5 V Maximalspannung in den Vakuumrezipienten geleitet und über flexible, geflochtene Kupferlitzen von etwa 150 mm² Querschnittsfläche den Schiffchenhalterungen zugeführt. Bei einem Stromdurchfluss von etwa 250 A erreicht das Wolframschiffchen eine Temperatur im Bereich von 1600°C, wie sie zum Beispiel bei der Verdampfung von Cer mit einer Rate der Größenordnung 1 Å/s in einer Entfernung von 30 cm vom Schiffchen benötigt wird. Der benötigte Verdampferstrom wird über eine Thyristorsteller-Ringkerntrafo-Kombination mit einer Maximalleistung von 2,5 kW bereitgestellt. Der Materialverbrauch des zu verdampfenden Stoffs liegt – abhängig von der zu erzielenden Gesamtschichtdicke – in der Größenordnung von etwa 0,2 g pro Deposition.

Um das Bedampfen ungewollter Bereiche (wie zum Beispiel der Turbomolekularpumpenöffnung) zu vermeiden, sind Abschirmbleche an den Kupferbacken angebracht, die bestimmte Raumwinkelbereiche abschatten und damit vor einer Deposition schützen.

Elektronenstrahl Verdampfer

Beim Elektronenstrahl-Verdampfer (siehe Abbildung 10) wird das zu verdampfende Material durch Elektronenbeschuss geheizt. Hierfür werden Elektronen bei einer Spannung von bis zu 10 kV aus einem glühenden Wolframfilament emittiert und durch Magnetfelder auf das Verdampfungsgut fokussiert.

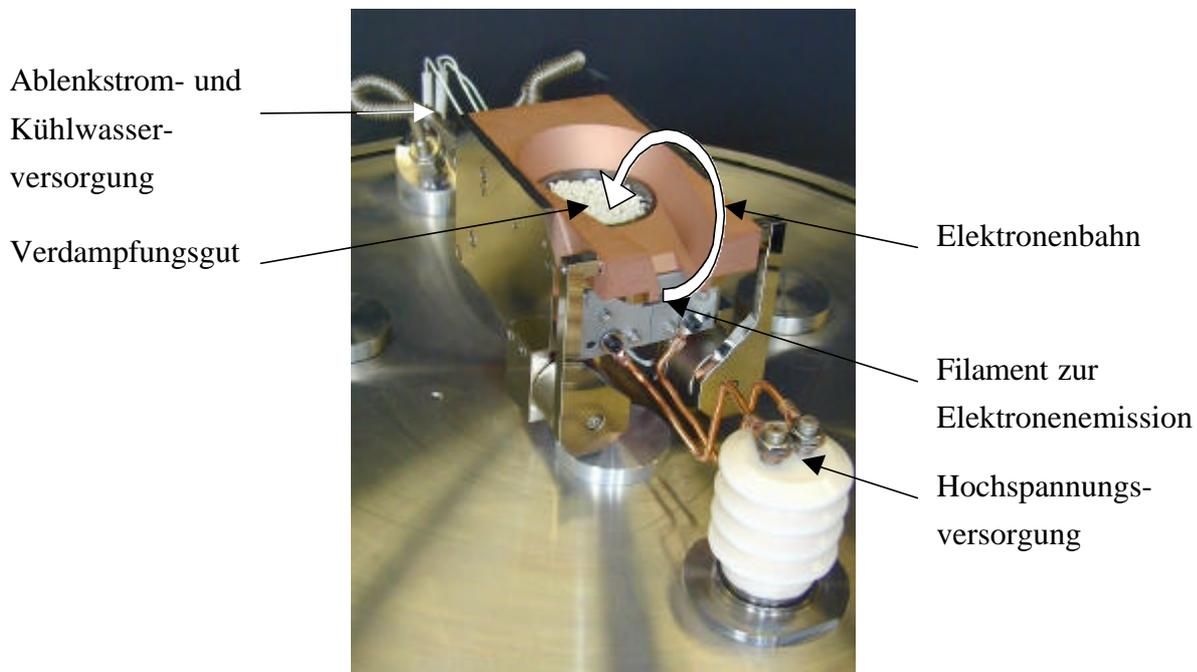


Abbildung 10: Fotografie des Elektronenstrahlverdampfers vor der ersten Inbetriebnahme

Das Verdampfungsmaterial befindet sich in einem Graphittiegel, der in einen wassergekühlten Kupferblock eingelassen ist. Die Wasserkühlung ist notwendig, um eine Überhitzung des Verdampfers und eine damit verbundene Schädigung des Ablenk- oder Emissionssystems zu vermeiden. Zur gleichmäßigen Beheizung des Verdampfungsguts kann der Auftreffpunkt des Elektronenstrahls durch Ablenkmagnete über die gesamte Oberfläche verfahren werden. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Elektronenstrahlverdampfer wurde kommerziell von der Firma Ferrofluidics GmbH erworben. Er besitzt ein sehr großes Tiegelvolumen von 63 cm^3 , wodurch dieser Verdampfertyp auch für die kontinuierliche Beschichtung langer Bänder geeignet ist, bei der große Mengen an Depositionsmaterial erforderlich sind. Der Elektronenstrahlverdampfer besitzt eine Maximalleistung von 3 kW. Dies ist auf die erforderlichen Raten im Bereich von $0,1 - 1 \text{ nm/s}$ angepasst. Die beim Auftreffen der Elektronen auf dem Verdampfungsgut entstehende Röntgenstrahlung wird aufgrund ihrer niedrigen Energie durch die Rezipientenwände und Schaugläser in ausreichendem Maße abgeschirmt. Dies wurde durch Messungen explizit verifiziert.

Schichtdickenmessung und Regelung

Zur Messung und Regelung der Beschichtungsrate kommen Depositionssteuerungen der Firmen Leybold Inficon beim thermischen Verdampfer und Ferrofluidics GmbH beim Elektronenstrahlverdampfer zum Einsatz. Beide Regelgeräte bedienen sich eines einzigen Schwingquarzes, der in unmittelbarer Nähe zum Heizer und damit auch nahe am zu beschichtenden Substrat angebracht ist. Zur Messung der Schichtdicke wird die Änderung der Resonanzfrequenz des Quarzes (ca. 6 MHz bei neuen, noch unbeschichteten Quarzen) gemessen, woraus unter Einbeziehung der Dichte des aufgedampften Materials eine Beschichtungsrate errechnet werden kann. Diese wird über Regelalgorithmen in eine Steuerspannung umgewandelt und kann direkt in die Steuerung des ESV bzw. in den Thyristorsteller des thermischen Verdampfers eingespeist werden. Die Depositionssteuerungen sind dafür ausgelegt, autonom Programme zu fahren, die Aufwärmrampen, Einregelvorgänge, die eigentliche Deposition und eventuelle Abkühlphasen beinhalten.

2.2 Kathodenzerstäubungsverfahren

Kathodenzerstäubungsverfahren werden schon seit einigen Jahren erfolgreich an der BUGH Wuppertal eingesetzt [69, 70, 71]. Bisher wurde vor allen Dingen das DC-Sputtern (Gleichspannungskathodenzerstäubung) zur Herstellung von YBCO-Schichten auf einkristallinen Substraten angewendet. Aber auch mit dem HF-Sputtern (Hochfrequenzkathodenzerstäubung) von oxidischen Pufferschichten wurden erste Erfahrungen gesammelt, weshalb auch dieses Verfahren zur Herstellung von Pufferschichten erprobt werden sollte. Bei der Kathodenzerstäubung wird an ein polykristallines Target aus dem abzuscheidenden Material – je nach Leitfähigkeit des Materials – eine Gleich- oder hochfrequente Wechselspannung angelegt. In die Vakuumkammer wird ein Prozessgas bis zu einem Druck im Bereich zwischen 10^{-3} und 10^1 hPa eingelassen. Durch das Anlegen einer negativen Spannung zündet eine Gasentladung, ein sogenanntes Plasma, im Bereich zwischen Target und Substrat. Positive Ionen aus dem Plasma beginnen das Target zu zerstäuben und das atomisierte, teilweise hochenergetische Targetmaterial wird auf dem Weg durch das Plasma druck- und weglängenabhängig thermalisiert und scheidet sich auf dem Substrat ab. Auch das Substrat wird durch negativ geladene Ionen beschossen – das sogenannte Resputtern –, was zumeist einen unerwünschten Nebeneffekt darstellt und den Aufbau fehlerfreier Kristallgitter stören kann. Das Resputtern kann durch eine Thermalisierung der Ionen über eine Prozessdruckerhöhung und/oder eine Vergrößerung des Target-Substrat-Abstands oder durch eine Veränderung der Substrat-Anordnung zum Plasma (zum Beispiel durch eine Anordnung parallel zur Ioneneinfallrichtung, sogenanntes Off-axis-Sputtern) vermieden werden. Dies führt aber auch zu einer signifikanten Reduktion der Beschichtungsrate. Bei der richtigen Parameterwahl – insbesondere bei einer genügend hohen Substrattemperatur und Unterdrückung des Resputterns – kommt es zu einer quasieinkristallinen Schichtabscheidung auf dem Substrat.

Die Kathodenzerstäubungsverfahren bieten im Gegensatz zu den Evaporationsverfahren den Vorteil, apparativ weniger aufwändig zu sein, da geringere Vakuumanforderungen bestehen und keine Beschichtungsrate-messung und -regelung notwendig ist. Eine typische, eher negativ zu bewertende Eigenschaft aller Kathodenzerstäubungsverfahren ist die Verkettung aller Beschichtungsparameter. Die das Schichtwachstum beeinflussenden Parameter bei Kathodenzerstäubungsverfahren sind der Prozessdruck und die Prozessgaszusammensetzung, die Sputterleistung, der Target-Substrat-Abstand sowie die geometrische Anordnung und die Substrattemperatur. Die Verkettung der Beschichtungsparameter resultiert aus der starken Wechselwirkung des Plasmas mit dem Target, dem zerstäubtem Targetmaterial und dem Substrat.

Das wahrscheinlich größte prozessbedingte Problem stellt die Messung der Substrattemperatur bei den Sputterverfahren dar. Die Sputterverfahren bedürfen als Plasmaverfahren der Verwendung eines offenen Heizersystems, da sonst die Homogenität des Plasmabrandes durch die Nähe des Heizers gestört wird. Der zur Anwendung kommende Strahlungsheizer verfügt über eine Halterung für bis zu 5 cm lange Bandstücke, die auf einer Fläche von $4,0 \times 0,8 \text{ cm}^2$ beschichtet werden. Die Heizung erfolgt über die Wärmeabstrahlung einer Si/SiC-Mäanderstruktur, die auf Temperaturen bis oberhalb 1100°C geheizt werden kann, wodurch sich substratabhängig Depositionstemperaturen bis oberhalb 800°C erreichen lassen. Zur Regelung der Beschichtungstemperaturen wird die Temperatur direkt unterhalb des Mäanders mit einem Thermoelement gemessen [69]. Durch die im Vergleich zum Linearheizer bei den Evaporationsverfahren (vgl. Kap. 2.1.1) offene Heizergeometrie spielt die Wärmeabstrahlung des Substrats im thermischen Gleichgewicht eine große Rolle. Da die Abstrahlungs- und Strahlungsabsorptionsverhältnisse jedoch während einer Deposition durch die sich verändernde Emissivität der Substrate nicht konstant sind, ändert sich auch die Substrattemperatur im Prozessverlauf. Die Messung der Substrattemperatur wird mit zwei unterschiedlichen Verfahren vorgenommen. Zum einen kann die Temperaturmessung berührungslos über ein Pyrometer erfolgen, wobei ein relativ großer Fehler der Messung durch die veränderliche und unbekannte Emissivität entsteht (der Kalibrationsfehler sowie der absolute Fehler durch die Emissivitätsänderung kann mit jeweils ca. $\pm 15^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden). Das zweite Verfahren der Temperaturmessung beruht auf der Kontaktierung eines dünnen Thermoelements auf der Substratoberfläche. Bei diesem Messverfahren ist die Reproduzierbarkeit und die zeitliche Konstanz des thermischen Kontakts problematisch. Außerdem ist der lokale Einfluss der Kontaktierung des Thermoelements auf die Substrattemperatur bisher ungeklärt. Der absolute Messfehler dieses Verfahrens wird ebenfalls mit etwa $\pm 15^\circ\text{C}$ abgeschätzt. Daher kann die Substrattemperatur nur näherungsweise gemessen werden. Die Heizertemperatur unterhalb des Mäanders kann allerdings recht genau bestimmt werden ($\pm 2^\circ\text{C}$ relativer Fehler), daher wird ein Temperaturverlauf für diese Temperatur vom Prozessregler vorgegeben. Die sich einstellenden Substratoberflächentemperaturen werden in Testdepositionen mit Thermoele-

ment und Pyrometer gemessen und der Heizertemperaturverlauf iterativ so variiert, dass sich ein möglichst konstanter Wert der Substrattemperatur ergibt. Für eine Variation des Absolutwerts der Substrattemperatur wird dann der vorgegebene Verlauf der Heizertemperatur um einen festen Wert angehoben oder abgesenkt. Diese Messungen müssen für jede Art von Substraten neu durchgeführt werden. Das indirekte und zeitraubende Optimierungsverfahren soll in Zukunft durch die Verwendung eines sogenannten Quotientenpyrometers abgelöst werden. Bei diesem Pyrometer wird durch die Messung der Strahlungsintensität bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen eine Unabhängigkeit von der Emissivitätsänderung erreicht. Dadurch sollte die Messung der Substrattemperatur mit genügender Genauigkeit durchführbar sein, um direkt auf diesen Messwert regeln zu können.

2.2.1 DC-Sputtern

Das DC-Hochdruckputtern kommt bei der Herstellung der epitaktischen YBCO-Dünnschichten zum Einsatz und wird in [69, 70] detailliert beschrieben. Der Prozess basiert auf einer Weiterentwicklung des sogenannten „Jülicher“-Verfahrens [72]. Abbildung 11 gibt eine Fotografie der Depositionsapparatur wieder. Der Rezipient der Apparatur wurde aus einem handelsüblichen CF-250-Doppelkreuzstück erstellt. Heizer und Sputterkathode sind Eigenentwicklungen. Als Vakuumpumpe wird eine zweistufige, sauerstofffeste Drehschieberpumpe verwendet. Der Prozessdruck wird mit einem Baratron gemessen und über einen Prozessregler in Verbindung mit einem Durchflussregler eingestellt. Der Target-Substrat-Abstand kann stufenlos variiert werden. Als Sputtergenerator kommt ein kommerziell erhältlicher DC-Generator der Firma Hüttinger zum Einsatz. Die Prozesskontrolle wird über einen zweikanaligen Eurotherm-Regler gewährleistet, der die Heizertemperatur und den Prozessdruck kontrolliert.

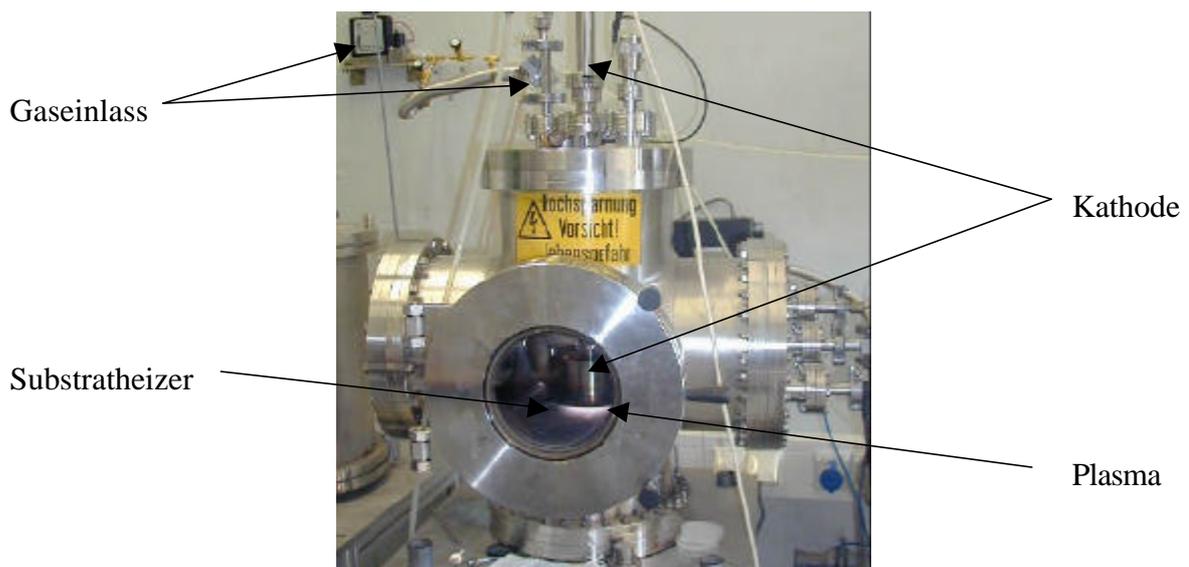


Abbildung 11: Fotografie der DC-Hochdruckputterapparatur

Eine detailliertere Ansicht des Inneren der Apparatur ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

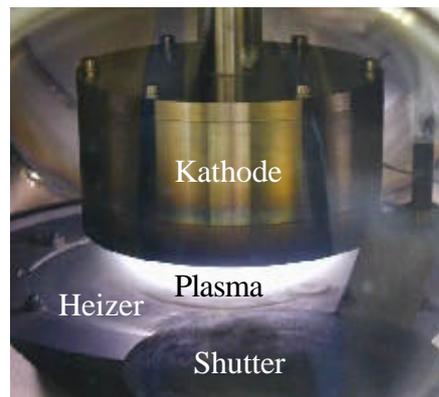


Abbildung 12: Fotografie der DC-Sputterkathode, des Plasmas und des Heizers während einer YBCO-Deposition

Im oberen Bereich ist die äußere Kathodenabschirmung zu erkennen. Unterhalb der Kathode befindet sich der Strahlungsheizer. Zwischen Heizer und dem nicht sichtbaren Target auf der Kathodenunterseite ist weiß-violett leuchtend das DC-Plasma zu sehen.

Das Sputtertarget hat einen Durchmesser von ca. 82 mm und ist mit einem wassergekühlten Kupferträger verlötet. Dieser Kühlkörper ist elektrisch isoliert und vakuumdicht in die Kathode eingebaut und wird zur Zuführung der Sputterleistung über eine Kupferleitung kontaktiert. Bei einem Target-Substrat-Abstand von 3,0 cm, einer Sputterleistung von 260 W (spez. Sputterleistung $\sim 4,6 \text{ W/cm}^2$) und einem Sauerstoffdruck von 1,5 hPa lässt sich eine Beschichtungsrate von etwa 150 nm/h erreichen.

Ein Prozessdruck in Höhe von 1,5 – 2 hPa O_2 ist zwingend zur Thermalisierung der Ionen aus dem Plasma erforderlich, um die schädigende Auswirkung des Resputterns negativ geladener Ionen auf den aufwachsenden YBCO-Film zu vermindern. Verbunden mit diesem im Verhältnis zu anderen YBCO-Depositionsprozessen hohen Sauerstoffpartialdruck ist eine vergleichsweise hohen Depositionstemperatur zwischen 720° und 780°C , wie sie das $p(\text{O}_2)$ - T -Phasendiagramm (vgl. Kapitel 1.2.1) fordert.

Der DC-Sputterprozess ist erfolgreich zur Beschichtung von einkristallinen LaAlO_3 -Substraten eingesetzt worden. Bei YBCO-Schichtdicken von 150 – 1000 nm lassen sich kritische Stromdichten im Bereich von 1 bis 5 MA/cm^2 , Übergangstemperaturen im Bereich von 89 bis 92 K [69] und damit zu anderen Beschichtungsprozessen vergleichbare Eigenschaften der Supraleiter erreichen [73]. Tendenziell liefert das DC-Sputtern etwas höhere Werte der kritischen Stromdichte und der Übergangstemperatur als andere Beschichtungsverfahren, was auf die hohen Substrattemperaturen und eher niedrigen Beschichtungsraten zurückzuführen ist. Die hohe Depositionstemperatur führt zusammen mit der geringen Rate zu einer starken Dif-

fusion der Teilchen auf dem Substrat und fördert damit die Bildung von YBCO-Schichten guter Kristallinität.

2.2.2 HF-Sputtern

Das HF-Sputtern wird zur Abscheidung von CeO_2 - und YSZ-Schichten eingesetzt [71]. Da die Leitfähigkeit dieser Materialien zu gering ist, um den zum Erhalt der Gasentladung notwendigen Stromzufluss durch das Target zu gewährleisten, wird die Sputterleistung in Form eines HF-Signals kapazitiv über das Target eingekoppelt. Die HF-Leistung wird von einem HF-Generator der Firma Hüttinger bei einer Frequenz von 13,56 MHz mit einer Maximalleistung von 300 W bereitgestellt und über Koaxialkabel und ein LC-Anpassungsnetzwerk aus Induktivitäten und Kapazitäten (Matchbox) in die Kathode eingespeist. Die Matchbox dient zur Anpassung der Impedanz der koaxialen Zuleitung an die Impedanz des Kathodensystems und sorgt für eine selbstregulierende Minimierung der reflektierten HF-Leistung. Auf die Kathode ist ein Target von 60 mm Durchmesser aufgeschraubt. Diese einem Plattenkondensator ähnliche Anordnung reicht zur Einkopplung der HF-Leistung in die Gasentladung aus. Der Aufbau der HF-Sputterapparatur ist bis auf die beschriebene Leistungszuführung in den wichtigsten Teilen vergleichbar mit dem der DC-Sputteranlage. Da die Prozessgasdrücke beim HF-Sputtern jedoch niedriger liegen als beim DC-Hochdruck-sputtern, muss die Apparatur über einen Turbomolekularpumpstand abgepumpt werden. Ein weiterer Unterschied liegt in der Verwendung einer Magnetronkathode, in die zur Konzentration der Ladungsträgerdichte in Targetnähe Magnete eingebaut sind. Durch die Magnetfelder werden die Ladungsträger im Plasma auf ringförmige Bahnen unmittelbar unter dem Target gezwungen. Diese erzwungene Unsymmetrie des Prozesses erhöht die Sputterrate am Target und damit die Beschichtungsrate, was aber mit einer lateralen Inhomogenität der Schichtabscheidung erkauft wird. Abbildung 13 zeigt eine Frontansicht der HF-Sputterapparatur.

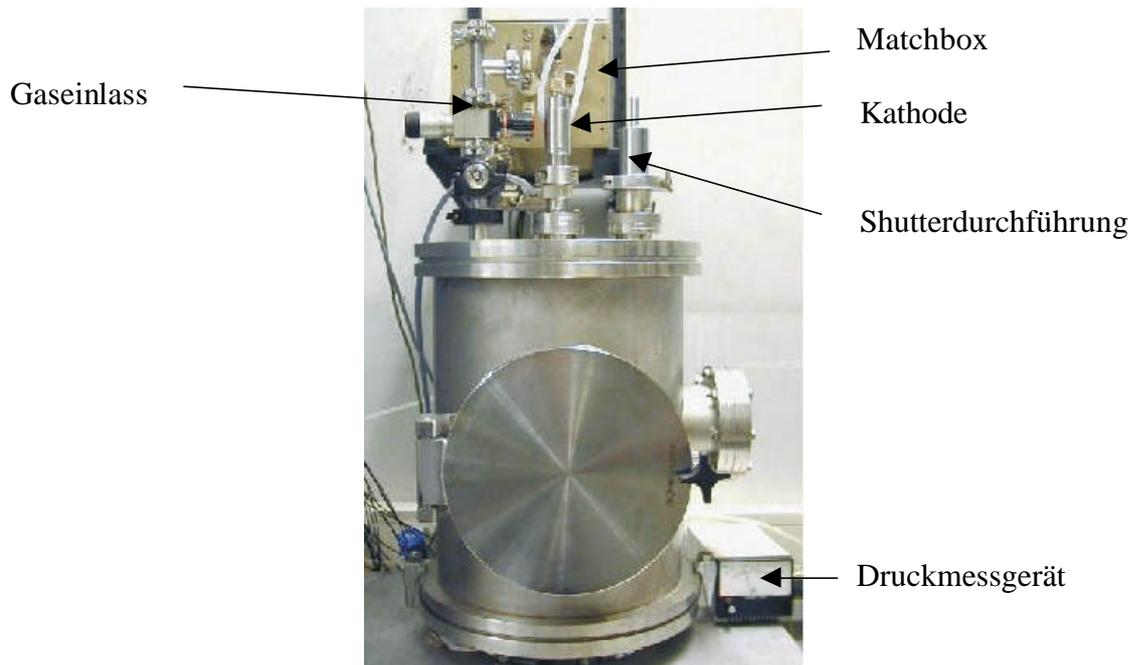


Abbildung 13: Frontansicht der HF-Sputterapparatur

Im oberen Teil der Abbildung sind auf dem Rezipientendeckel von links nach rechts die Prozessgaszuführung, die HF- und Kühlwasserzuführung zur Kathode mit dahinter liegender Matchbox und die Drehdurchführung für den Shutter zwischen Plasma und Substrat zu sehen. An der Kammerrückseite sind Messdurchführungen und ein Pirani-Wärmeleitvakuummeter angebracht. Abbildung 14 zeigt das Innere der HF-Sputterapparatur während einer YSZ-Deposition.

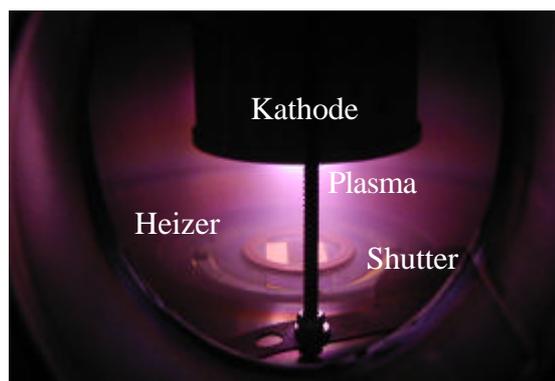


Abbildung 14: Fotografie vom Inneren der HF-Sputterapparatur während einer YSZ-Deposition

Im oberen Bereich des Bildes ist die Kathodenabschirmung zu erkennen, im unteren Bereich der Heizer mit aufliegendem Substrat. Im Vordergrund ist die Shutterwelle und das zur Seite gedrehte Shutterblech sichtbar. Die weiß-violette Leuchterscheinung zwischen dem an der

Kathodenunterseite angebrachten Target und dem Heizer wird durch das Plasma hervorgerufen, dessen im Vergleich zum DC-Plasma (vgl. Abbildung 12) schmale Keulenform sichtbares Indiz für die lateral inhomogene Beschichtungsrate ist. Bei einem Target-Substrat-Abstand von 50 mm, einer Sputterleistung von 100 W (spez. Sputterleistung $\sim 3,5 \text{ W/cm}^2$) und einem Prozessgasdruck von $5 \cdot 10^{-2} \text{ hPa}$ (Prozessgas Ar + 4% H_2) lässt sich mit dem HF-Sputtern eine über eine Fläche von 2 Zoll Durchmesser gemittelte Beschichtungsrate von etwa 100 nm/h für CeO_2 und YSZ erreichen.

2.3 Schichtcharakterisierung

Die in den Depositionsexperimenten abgeschiedenen Schichten sind im Anschluss an ihre Herstellung auf eine Vielzahl von Eigenschaften untersucht worden. Die einzelnen Messverfahren werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.1 Röntgenografische Methoden

Die Θ - 2Θ -Röntgenbeugungsmethode

Die Θ - 2Θ -Röntgenbeugungsmethode, kurz Θ - 2Θ -Scan, bildet die einfachste Form einer qualitativen Texturuntersuchung. Die zu vermessende Probe wird in den Probenhalter eines Einkreis-Goniometers eingebaut und mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Röntgenstrahlung beleuchtet. Bei ortsfester Röntgenröhre wird die Probe um die Mittelachse der Probenoberfläche um den Winkel Θ und der Detektor um den Winkel 2Θ gedreht. Auf diese Weise werden die Bragg-Reflexe der Probe vermessen (siehe Abbildung 15).

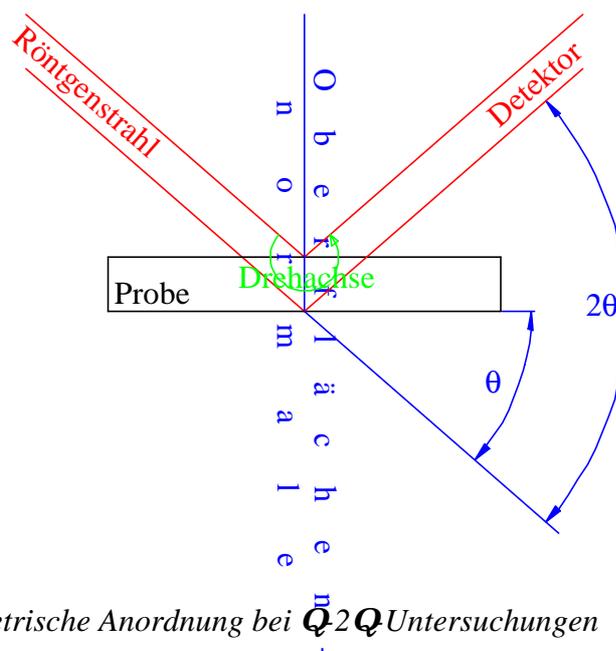


Abbildung 15: Geometrische Anordnung bei Θ - 2Θ -Untersuchungen

Ein Bragg-Reflex kann nun bei allen Winkeln gemessen werden, die der Bragg-Bedingung

$$I = 2 \sqrt{\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + \left(\frac{c}{l}\right)^2} \sin \Theta$$

genügen. Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung; die Gitterkonstanten des untersuchten Kristalls sind mit a , b und c bezeichnet; h , k und l sind die Miller-Indizes des zu bestimmenden Kristallgitters; Θ ist der Winkel, unter dem der Röntgenreflex beobachtet wird. Bei bekannter Wellenlänge und bekannten Gitterkonstanten der untersuchten Materialien wurden anhand der Bragg-Formel aus den Winkeln der gemessenen Peaks die Miller-Indizes und damit die Orientierung der vermessenen Kristallite bestimmt.

Bei polykristallem Material sind im Rahmen der Messgenauigkeit alle theoretisch möglichen Reflexe zu messen, bei texturierten Proben misst man nur die Reflexe der vorherrschenden Orientierung. Daher kann man durch das Fehlen von Beugungsreflexen auf die Ausbildung einer Textur rückschließen. Θ - 2Θ -Untersuchungen konnten an einer Röntgenapparatur im Hause durchgeführt werden.

Messung der out-of-plane Orientierung – ω -Scan

Bei nicht perfekten Einkristallen oder einer Ansammlung von Kristalliten, deren Ausrichtung bezüglich der Oberflächennormalen gegeneinander verkippt ist (siehe Abbildung 16), kann die Verteilung der einzelnen Kristallite mit Hilfe eines sogenannten ω -Scans analysiert werden.

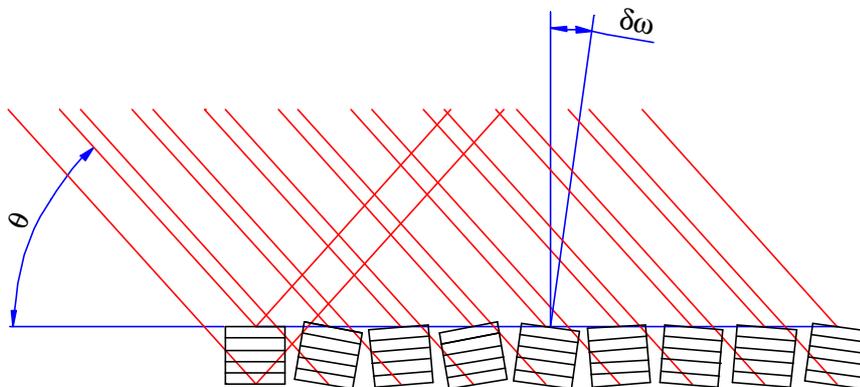


Abbildung 16: Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie bei ω -Scans zur out-of-plane-Texturuntersuchung¹⁸

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

¹⁸ Der Kippwinkel $\delta\omega$ ist um 90° gedreht gezeichnet; die Verkipfung der Proben während der Messung wird stets senkrecht zur Strahleinfallebene variiert.

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 Verteilungskurve (dies entspricht der vollen Breite bei der Hälfte des maximalen Intensitätswerts (FWHM¹⁹)). 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.

Messung der in-plane Orientierung – \mathbf{f} -Scan

Sind die Kristallite bei parallelen Oberflächennormalen gegeneinander verdreht, kann diese in-plane-Fehlorientierung durch sogenannte ϕ -Scans analysiert werden (siehe Abbildung 17). Hierfür wird die Röntgenapparatur im Allgemeinen fest auf einen Winkel Θ eingestellt, der zum Peak einer Diagonalebene der Kristallite gehört²⁰ und dann die Probe um die Oberflächennormale um den Winkel 360° gedreht.

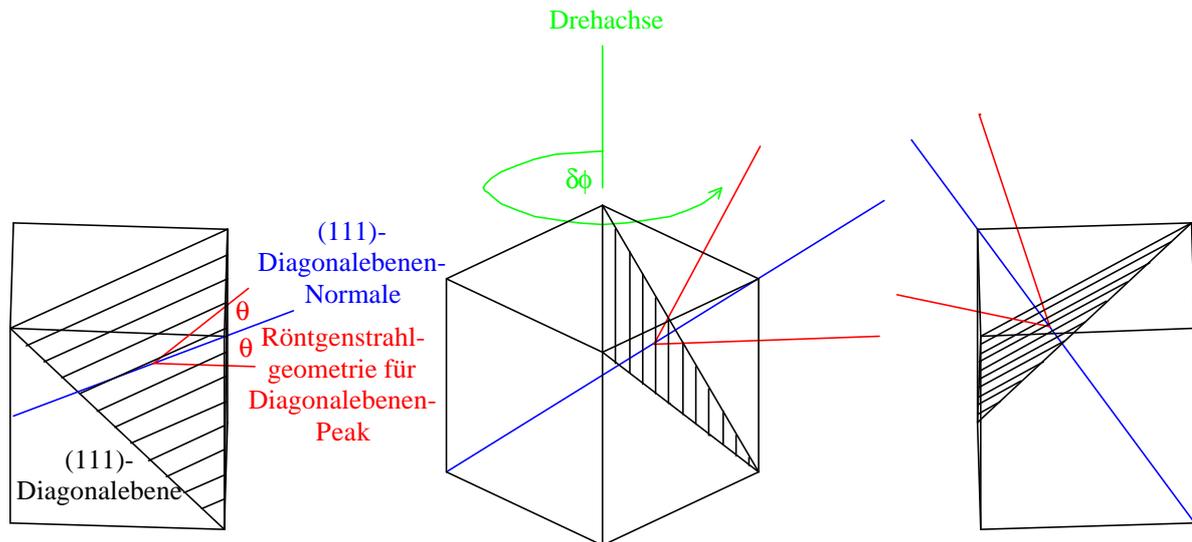


Abbildung 17: Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie bei \mathbf{f} -Scans zur in-plane-Texturuntersuchung an kubischen Gittern

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 [74]. Diese Korrektur liegt bei Verwendung des (111)-Peaks und

¹⁹ FWHM = full width half maximum

²⁰ Bei kubischen Gittern findet zumeist der (111)-Peak Anwendung.

gemessenen in-plane-Texturschärfen von 7° FWHM²¹ bei $+0,5^\circ$, sodass der reale Wert der in-plane Texturschärfe bei $7,5^\circ$ liegt.

ϕ - und ω -Scans konnten im Hause nicht durchgeführt werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Oberflächentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung der TU Braunschweig solche Messungen angefertigt.

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 (siehe Abbildung 18). Hierbei wird ω in radialer und ϕ in azimuthaler Richtung abgetragen.

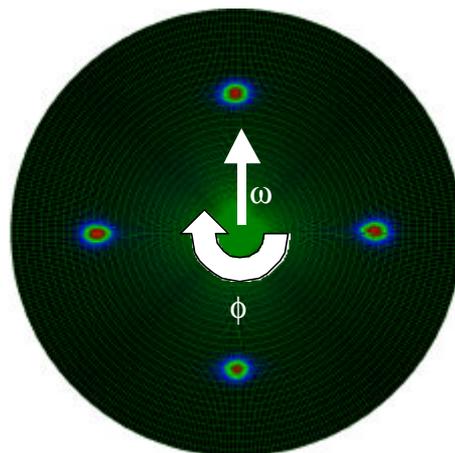


Abbildung 18: Röntgenografisch gemessene Polfigur eines (200)-Reflexes von (100)-texturisiertem YSZ auf würfeltexturisiertem Nickelband

Die out-of-plane Texturschärfe lässt sich in den Polfiguren daher aus der radialen, die in-plane Texturschärfe aus der azimuthalen Breite der Peaks ablesen. Da die Aufnahme von Polfiguren verhältnismäßig zeitaufwändig (~ 12 h) ist, werden zur Texturuntersuchung meist nur ω - und ϕ -Scans angefertigt.

2.3.2 Mikroskopische Methoden

Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie und insbesondere zur Untersuchung der Rissbildungsneigung in den im Rahmen dieser Arbeit deponierten Schichten wurden ver-

²¹ Dies entspricht typischen FWHM-Werten für die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Leitertechnologien.

schiedene mikroskopische Verfahren angewendet. Alle Schichten wurden zunächst mit dem optischen Verfahren der differentiellen Interferenzkontrastmikroskopie untersucht. Mit Hilfe dieses Verfahrens lässt sich maximal eine 1000-fache Vergrößerung erreichen, womit man an die Grenze des Auflösungsvermögens optischer Mikroskope vorstößt. Durch die Nutzung des differentiellen Interferenzkontrasts ist das Mikroskop empfindlich auf Änderungen der optischen Weglänge im Bereich von einigen 10 nm. Ausgesuchte Proben wurden in externen Labors mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM²²) untersucht (Labor Dr. Schäffner, Solingen; Gerhard Mercator Universität, Fachbereich Maschinenbau, Fachgruppe Werkstofftechnik; BUGH Wuppertal, Fachbereich Elektrotechnik, Fachgruppe Materialwissenschaften in der Elektrotechnik).

2.3.3 Induktive Bestimmung der Supraleitungseigenschaften

Zur Charakterisierung von HTSL-Schichten auf Metallbändern wurde ein J_C - T_C -Messsystem [75] der *Cryoelectra* GmbH verwendet, das zur Bestimmung der supraleitenden Parameter durch induktive Messverfahren dient. Die vollständige Messapparatur ist in Abbildung 19 dargestellt.

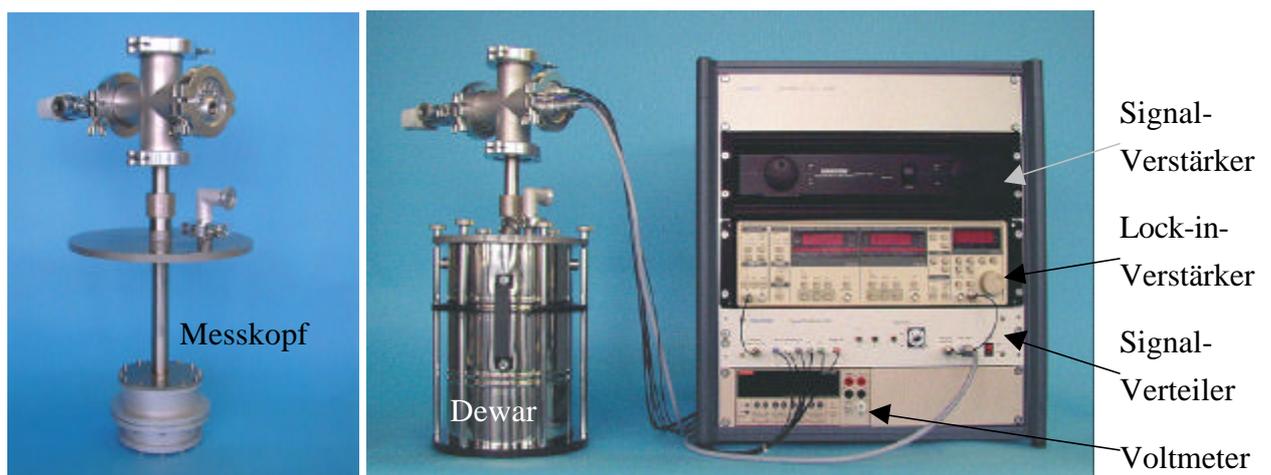


Abbildung 19: Fotografie des J_C - T_C -Messkopfs (links) und der vollständigen J_C - T_C -Messapparatur (rechts)

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 neuentwickelten Messkopf insgesamt fünf Spulen zur Charakterisierung langgestreckter Substrate angeordnet (vgl. Abbildung 20).

²² SEM = scanning electron microscopy

Die zu messenden Substrate werden in den Messkopf eingebaut und dieser in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff auf 77,4 K (bei Normaldruck $p_0 = 1013 \text{ hPa}$) abgekühlt. 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.

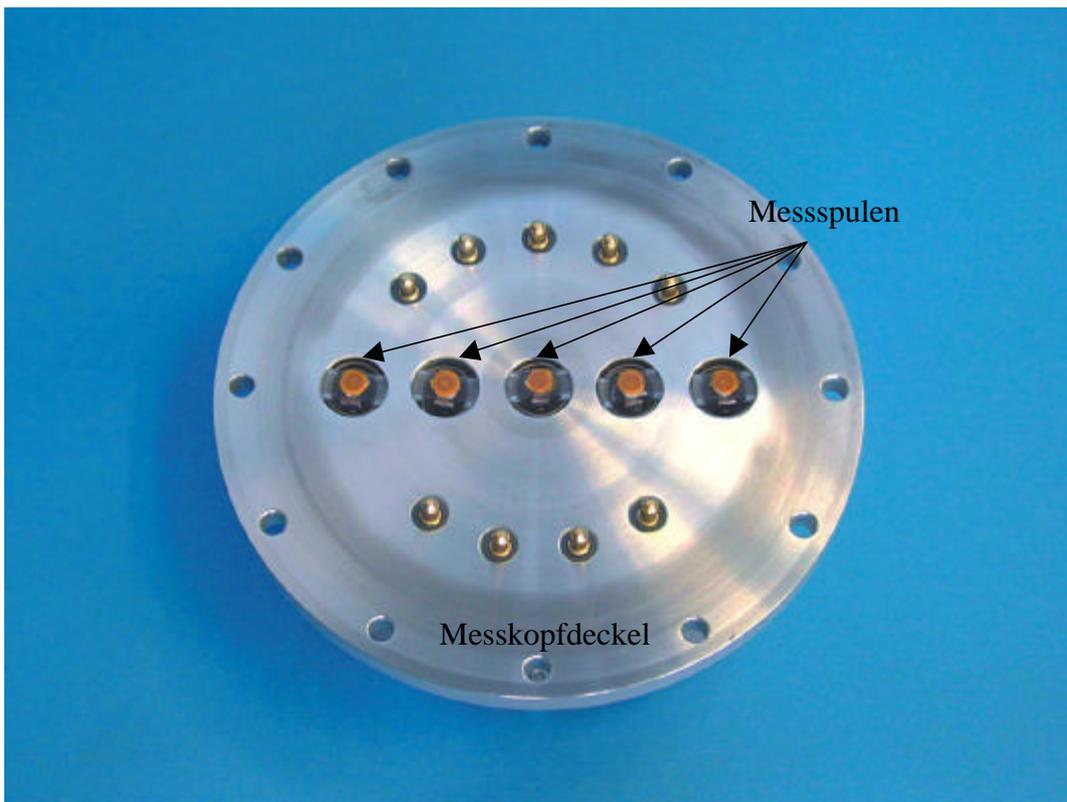


Abbildung 20: Fotografie des J_C - T_C -Messkopfdeckels mit den Messspulen

Das Messprinzip wird im Folgenden kurz skizziert. Eine genauere Beschreibung findet sich in [25, 75]. Zur J_C -Charakterisierung der HTSL-Schichten wird über einen Verstärker eine Wechselspannung von 1 kHz auf die Spulen gegeben und die in die Spulen induzierte Spannung über einen Lock-in-Verstärker gemessen. Das Magnetfeld der Spulen ruft in den HTSL-Schichten Abschirmströme hervor. Die Amplitude des Erregersignals und damit auch des Magnetfelds an der Oberfläche des Supraleiters wird sukzessive erhöht, die zur Abschirmung notwendigen Spulenströme steigen in gleicher Weise. Wird der kritische Strom im Supraleiter überschritten, kann das Magnetfeld in den Supraleiter eindringen und die in den Messspulen induzierte Spannung folgt dem Erregersignal nicht mehr in linearer Weise. Mit Hilfe des Lock-in-Verstärkers wird der Anstieg der nichtlinearen Anteile bei der dreifachen Erregerfre-

quenz (Erregerfrequenz 1 kHz, Messfrequenz 3 kHz) in Form der Amplitude einer Wechselspannung (U_{3f}) gemessen und gegen den Erregerstrom in der Spule (I_{Spule}) aufgetragen. Durch eine Regression der linearen Bereiche der so gemessenen Kurven wird ein kritischer Erregerstrom $I_{C, Spule}$ bestimmt, aus dem sich mit der Schichtdicke des Films d und einem Geometriefaktor F_{geo} die kritische Stromdichte berechnen lässt. Das Ergebnis einer J_C -Messung ist in Diagramm 7 dargestellt.

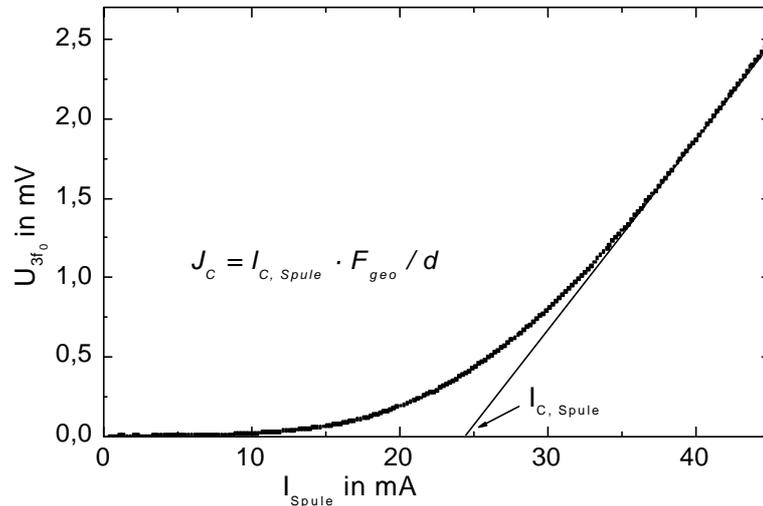


Diagramm 7: Typische Messdaten einer J_C -Messung an einem RABiT-Substrat

Der Ferromagnetismus von Nickelbändern stellt bei diesem Messverfahren kein größeres Problem dar, wenn die kritische Stromdichte der HTSL-Schichten oberhalb von etwa $0,2 \text{ MA/cm}^2$ liegt. Unterhalb dieser Grenze ist der nichtlineare Signalanteil, der aus der Ummagnetisierungs-Hysterese des Nickels rührt, teilweise nur schwer vom Signalanteil der Supraleitungsschichten zu trennen. Die gemessenen kritischen Stromdichten wurden an ausgewählten Substraten anhand von Transportstrommessungen überprüft, und es zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Der Messfehler des Verfahrens liegt bei etwa 20% des Messwertes [76].

Zur T_C -Charakterisierung führt man die oben beschriebene Messung mit kleinen, konstanten Erregerströmen durch und variiert die Temperatur, indem der Messkopf aus dem Kryostaten herausgehoben wird. Steigt die Temperatur in den Bereich des Übergangs in den normalleitenden Zustand, so zeigt sich wieder ein starker Anstieg des nichtlinearen Anteils des induzierten Spannungssignals, das oberhalb der Übergangstemperatur T_C wieder auf null abfällt. Die gemessene, induzierte Spannung U_{3f} wird gegen die Temperatur aufgetragen und die kritische Übergangstemperatur T_C sowie die Übergangsbreite dT_C grafisch bestimmt. Diagramm 8 zeigt exemplarische Messdaten, die mit diesem Verfahren gewonnen wurden.

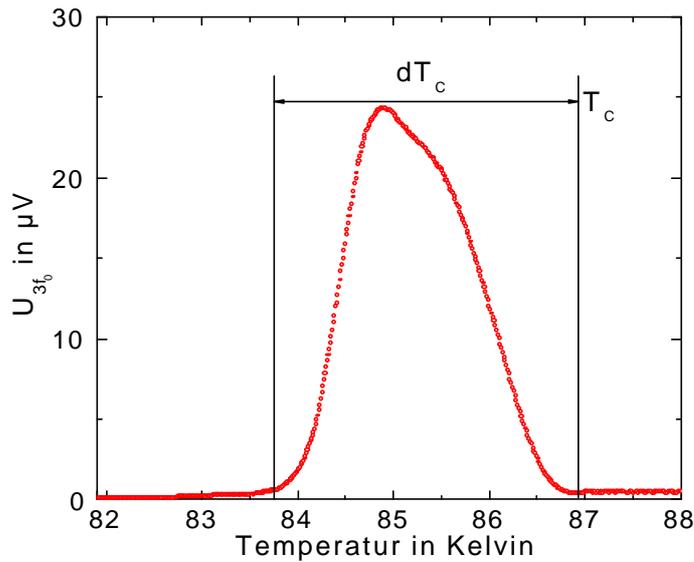


Diagramm 8: Typische Messdaten einer T_C -Messung an einem RABiT-Substrat

Als Übergangstemperatur T_C wird die Temperatur genommen, bei der das gemessene Signal wieder auf null abgefallen ist. Für die Übergangsbreite dT_C wird die Differenz aus T_C und dem Temperaturwert unterhalb von T_C gebildet, bei dem die Probe vollständig abschirmt und keine nichtlinearen Signalanteile mehr gemessen werden können. Anhand der Breite, der Form und der Amplitude der Übergangskurve können empirisch Rückschlüsse auf die Einphasigkeit und gegebenenfalls auf die Rissdichte der HTSL-Filme gezogen werden. Der Messfehler für T_C liegt bei etwa 0,2 K. Der Messfehler von dT_C ist stark vom Kurvenverlauf abhängig und liegt je nach Breite des Übergangs zwischen 0,2 und 1 K

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten präsentiert. Im ersten Unterkapitel werden die verwendeten Substratbänder vorgestellt. Das zweite Unterkapitel ist der Pufferschichtdeposition durch Evaporationsverfahren gewidmet. Hier werden die notwendigen Substratvorbehandlungen und die untersuchten Depositionsprozesse ein- und mehrlageriger Pufferschichten beschrieben. Im dritten Unterkapitel werden die Ergebnisse der Pufferschichtdeposition durch HF-Sputtern präsentiert. Das vierte Unterkapitel beleuchtet die YBCO-Deposition auf den gepufferten Nickelbändern und präsentiert die erreichten Supraleitungseigenschaften. Das Kapitel wird durch einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten abgeschlossen.

3.1 Substratmaterialien

Für die verschiedenen Depositionsexperimente standen verschiedene Substratmaterialien zur Verfügung. Zu Beginn der Arbeiten wurde hauptsächlich mit Bändern gearbeitet, die in der BUGH Wuppertal gewalzt und rekristallisiert wurden. Aufgrund der Härte des Nickels war das vorhandene Walzwerk jedoch nicht in der Lage, Bänder mit einer Dicke unterhalb von 150 μm herzustellen. Außerdem zeigte sich, dass das Korngefüge des Ausgangsmaterials vor dem Walzprozess durch Heißwalzprozesse in einen definierten Ausgangszustand versetzt werden muss, wenn die Walztexturierung reproduzierbar sein soll. Das Ausgangsmaterial bestand aus gegossenen Stangen mit relativ großen, radial ausgerichteten Körnern. Dieser Zustand ist als Ausgangspunkt für eine Walztexturierung ungeeignet [57]. Für Heißwalzprozesse fehlten jedoch die technischen Möglichkeiten. Als Folge kam es zu großen Problemen mit der Reproduzierbarkeit der erreichten Texturschärfen. Die Bandherstellung wurde daher aufgegeben und in späteren Experimenten nur noch auf Bänder externer Quellen zugegriffen. Der Schwerpunkt der in Wuppertal durchgeführten Arbeiten wurde dadurch auf die Substratbeschichtung gesetzt.

Die extern bezogenen Substrate kamen von der Firma Plansee GmbH in Lechbruck, bei der mittels eines kontinuierlichen Prozesses würfeltexturierte Bänder aus Nickel hergestellt werden, und vom IFW Dresden, wo noch nicht rekristallisierte Bänder bezogen wurden, die dann vor den Depositionsprozessen im Heizer der Aufdampf kammer rekristallisiert wurden.

3.1.1 Nickelsubstrate der Firma Plansee GmbH

Die Plansee-Substrate bestehen aus Nickel der Reinheit 99,9% und haben eine Dicke von 50 μm bei einer Breite von 10 mm. Der Herstellungsprozess der Bänder wird aus ökonomischen Gründen von Plansee nicht bekannt gegeben. Die Bänder zeigen bei mikroskopischen Untersuchungen eine starke Rauheit im μm -Bereich, die nach den Erfahrungen anderer Gruppen aber keine negativen Auswirkungen auf die Stromtragfähigkeiten nachfolgend aufgebrachtener Supraleiterschichten haben soll, solange diese einen Bereich von etwa 0,3 bis 0,6 MA/cm^2 noch nicht erreichen [77]. Daher waren diese Substrate für erste Experimente hinreichend gut geeignet. Abbildung 21 zeigt eine optische Interferenzkontrastmikroskopie der Oberfläche eines Plansee-Substrats bei 500-facher Vergrößerung.

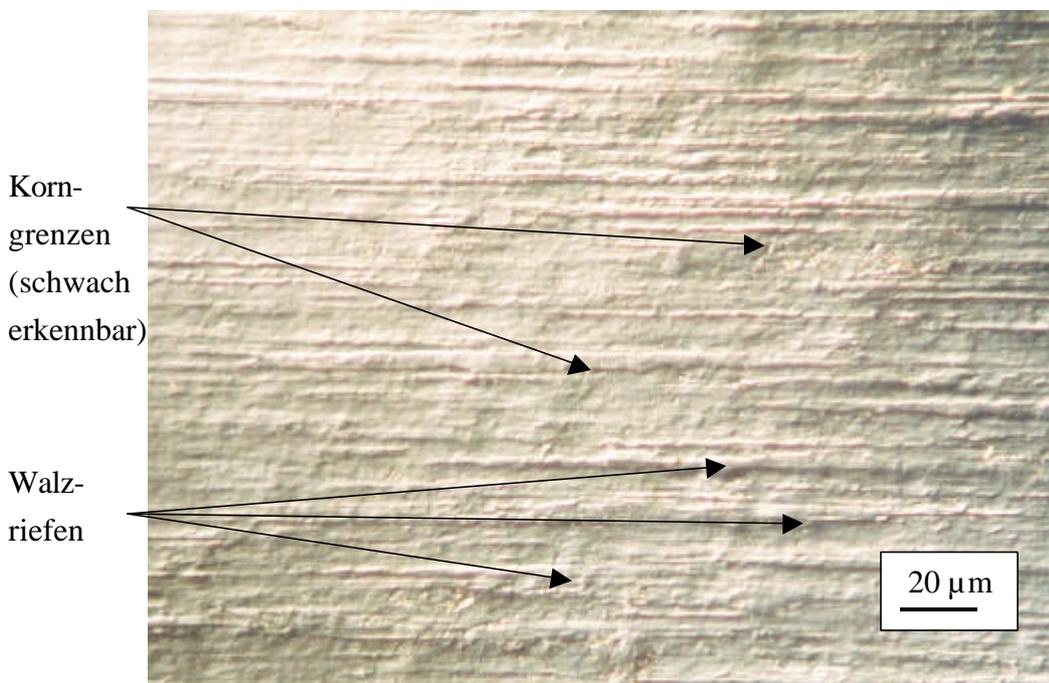


Abbildung 21: Optische Interferenzkontrastmikroskopie der Oberfläche eines Plansee-Substrats bei 500-facher Vergrößerung (1 cm @20 μm)

Die Substrate zeigen eine sehr starke Rauheit und viele Walzriefen, die auf die Verwendung nicht speziell präparierter Walzen zurückzuführen sind. Für das Erreichen glatter Oberflächen müssen speziell polierte Walzen in staubfreien Räumen verwendet werden. Die Eigenschaften von YBCO-Schichten auf Plansee-Substraten scheinen aber nicht zu stark durch die existierende Rauheit beeinflusst zu werden, da die Rauheit auf kleinerer Skala geringer ist. Ein Maß für die Rauheit ist der sogenannte R_a -Wert. Der R_a -Wert wird aus dem Rauheitsprofil bestimmt und ist der arithmetische Mittelwert aller Abstände eines gemessenen Profils von der Mittellinie eines Rauheitsprofils. Das Rauheitsprofil entsteht aus dem gemessenen Istprofil durch Unterdrückung der Welligkeitsanteile [78]. Nach Angaben der Plansee GmbH liegt der

R_a -Wert der Bänder in Querrichtung bei 90 nm und in Längsrichtung bei 110 nm. Bisher ist zum Teil noch unklar, welchen Einfluss die Rauheit auf die Pufferschichteigenschaften wie zum Beispiel die Rissbildungsneigung und das Wachstumsverhalten nimmt. Obwohl das Band rekristallisiert ist, können nur sehr vereinzelt Korngrenzen an der Oberfläche gesehen werden. Die Kornstruktur wird in der nachfolgenden Abbildung einer EBSD²³-Karte ersichtlich, die zur Texturanalyse des Bands angefertigt wurde (siehe Abbildung 22). Bei der EBSD-Analyse werden die Beugungsmuster rückgestreuter Elektronen analysiert und aus diesen Daten die Orientierung des Materials rekonstruiert.

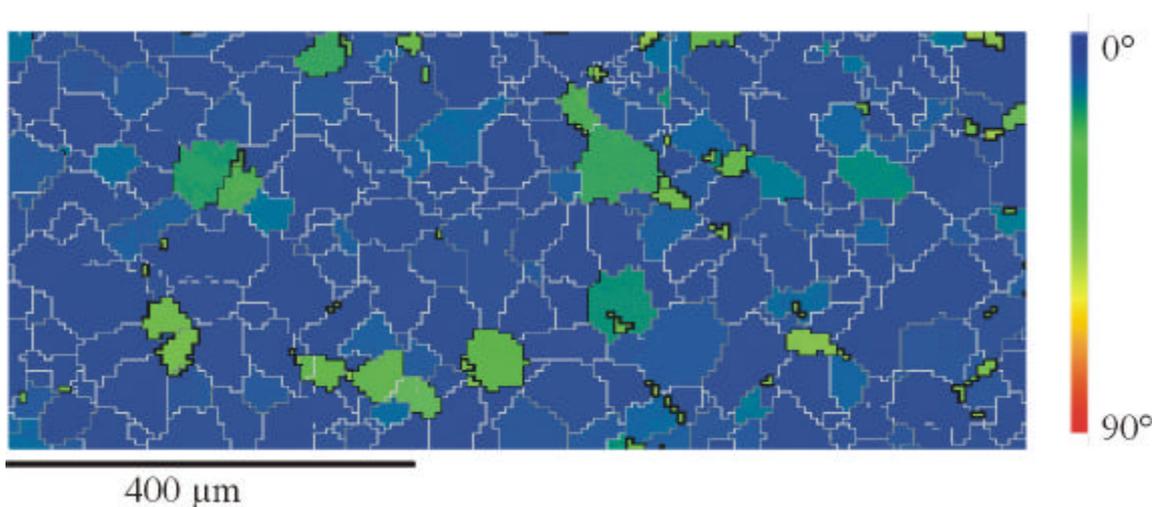


Abbildung 22: EBSD-Karte eines Plansee-Substrats [79]

Anhand der EBSD-Karte kann die Abweichung der einzelnen Nickelkörner von der Ideallage in Form eines Farbcodes abgelesen werden. Der gezeigte Ausschnitt hat eine Ausdehnung von etwa $1000 \times 400 \mu\text{m}^2$. Zur Erklärung der Farbgebung ist rechts neben der Abbildung der Farbverlauf für Fehlorientierungswinkel zwischen 0° und 90° angegeben²⁴. Die Korngrenzenwinkel benachbarter Körner sind ebenfalls kodiert dargestellt. Aus der folgenden Abbildung 23 kann der jeweilige Bereich der Korngrenzenwinkel unterhalb der Abszisse als Grauwert abgelesen werden. Anhand der EBSD-Karte kann ersehen werden, dass die meisten Körner nur eine geringe Winkelabweichung zueinander besitzen. Allerdings existieren noch

²³ EBSD = electron backscatter diffraction

²⁴ Die Angabe von Fehlorientierungswinkeln zwischen 62° und 90° ist unsinnig, da bei kubischen Gittern der maximale Fehlorientierungswinkel bei 62° liegt. Die von der Firma Plansee gewählte Kodierung konnte nachträglich nicht mehr beeinflusst werden. Die gewählte Kodierung führt zu einem sehr viel homogenen optischen Eindruck als bei nachfolgenden EBSD-Karten, wo die Farbskala nur über 62° gespreizt wird.

einige Zwillinge²⁵, die bei dieser Art der Winkelkodierung in hellgrün-gelbgrüner Farbe erscheinen.

Der mittlere Korndurchmesser kann anhand der EBSD-Karte zu etwa 80 μm bestimmt werden. Die quantitative Analyse der EBSD-Karten wird durch Histogramme der Korngrenzenwinkel erleichtert. Ein solches Histogramm ist in Abbildung 23 zu sehen.

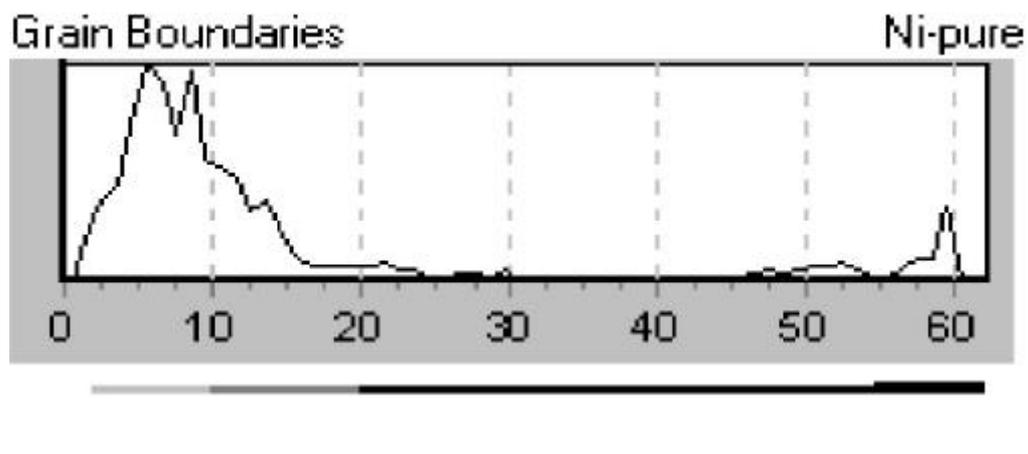


Abbildung 23: Verteilung der Korngrenzenwinkel in Plansee-Substraten

Das Diagramm zeigt zwei Maxima bei Korngrenzenwinkeln von $5,8^\circ$ und $8,5^\circ$. Oberhalb von $15,8^\circ$ geht die beobachtete Häufigkeit stark zurück. Nur im Bereich der Zwillingkörner bei etwa 59° ist wieder ein signifikanter Anteil zu beobachten. Der Rückgang der relativen Häufigkeit auf null für kleine Winkel ist auf fehlerhafte Auswertelgorithmen der benutzten Software zurückzuführen [80]. Der Fehler beschränkt sich jedoch auf sehr kleine Winkel unterhalb von 1° .

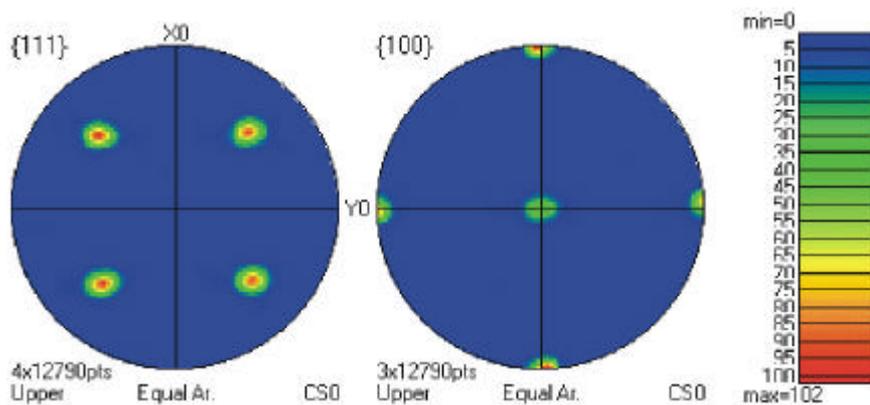


Abbildung 24: Aus EBSD-Daten berechnete Polfigur eines Plansee-Substrats

²⁵ Zwillingkörner besitzen eine durchschnittliche Winkelabweichung von etwa 59° zur Ideallage der Würfelfaktur.

Aus den gemessenen Kornorientierungen lassen sich Polfiguren konstruieren. Abbildung 24 zeigt die {111}-Polfigur sowie die {100}-Polfigur, an der die Texturbreiten messbar sind. Beide zeigen eine scharfe Textur des Substratbands mit Halbwertsbreiten der gemessenen Peaks im Bereich von etwa 7°. Diese Werte decken sich mit röntgenografisch bestimmten Werten (vgl. Kapitel 3.2.3). Außer den zur Würfeltextrur gehörenden schmalen Peaks sind in den Polfiguren keine weiteren Intensitäten zu finden, was noch einmal die gute Textur der Bänder unterstreicht.

3.1.2 Nickelsubstrate vom IFW Dresden

Diese Nickelbänder werden nach dem bereits beschriebenen Herstellungsprozess gefertigt (vgl. Kapitel 1.3.3). Sie besitzen eine im Vergleich zu den Plansee-Substraten sehr viel geringere Rauheit, der R_a Wert liegt bei 15 - 25 nm [59]. Abbildung 25 zeigt eine SEM-Aufnahme eines solchen Bands bei etwa 2000-facher Vergrößerung²⁶.

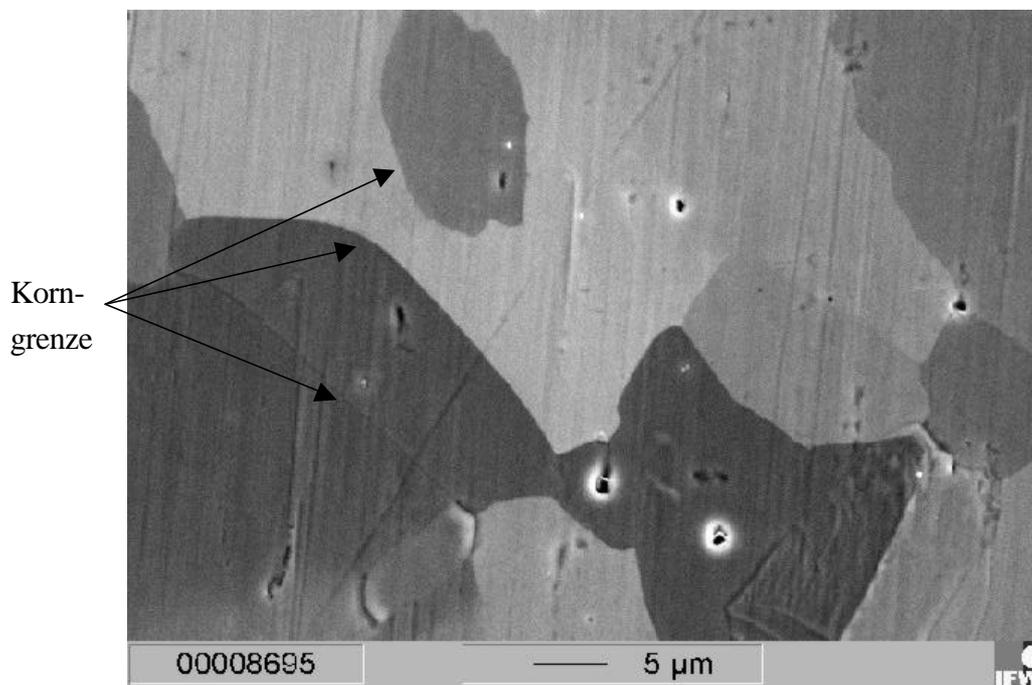


Abbildung 25: SEM-Aufnahme der Oberfläche eines Nickelbands vom IFW Dresden

Die im Vergleich zu den Plansee-Substraten geringere Rauheit ist auffällig. Vor allen Dingen sind keine breiten Walzriefen zu erkennen, was auf die gute Oberflächenqualität der Walzen hindeutet. Dieser große Unterschied im Bereich der Oberflächenrauheit könnte eine mögliche Erklärung für unterschiedliches Pufferwachstumsverhalten auf den unterschiedlichen Sub-

²⁶ Diese Aufnahme und alle weiteren Diagramme und Abbildungen dieses Unterkapitels wurden freundlicherweise von Dr. B. deBoer vom IFW Dresden zur Verfügung gestellt.

straten sein (vgl. Kapitel 3.2.3). Eine Korrelation zwischen Oberflächenrauheit und Texturqualität wurde bisher nicht beobachtet.

Abbildung 26 zeigt eine EBSD-Karte eines Dresdner Nickelbands. Bei dieser Karte ist der Farbverlauf physikalisch sinnvoll von 0° bis 62° gespreizt. Auch die Korngrenzenwinkel sind wieder farblich kodiert. Die Karte vermittelt einen ähnlichen Eindruck wie bei den Plansee-Substraten. Allerdings muss hier die unterschiedliche Farb-Winkelzuordnung beachtet werden. Die mittleren Korndurchmesser liegen mit etwa $80\ \mu\text{m}$ bei einem vergleichbaren Wert wie bei den Plansee-Bändern.

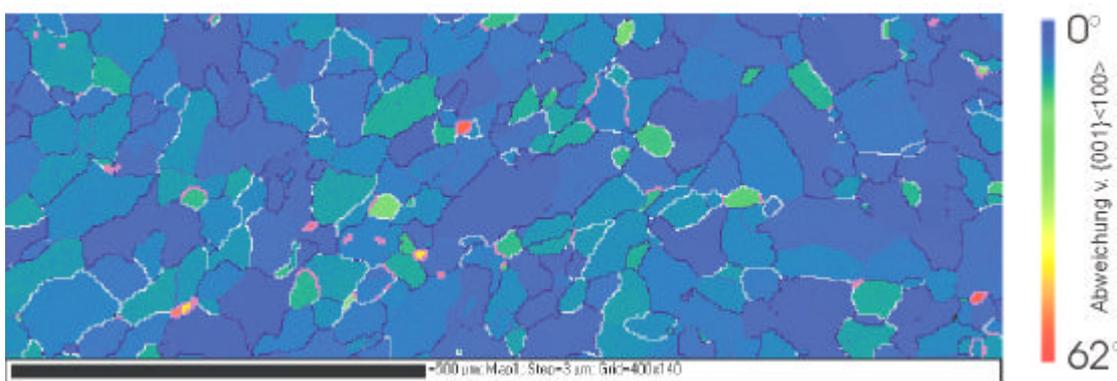


Abbildung 26: EBSD-Karte eines Nickelbands vom IFW Dresden

Zur quantitativen Beurteilung bieten sich wieder Histogramme der Korngrenzenwinkel und Polfiguren an. Diagramm 9 zeigt die relative Häufigkeit der Korngrenzenwinkel.

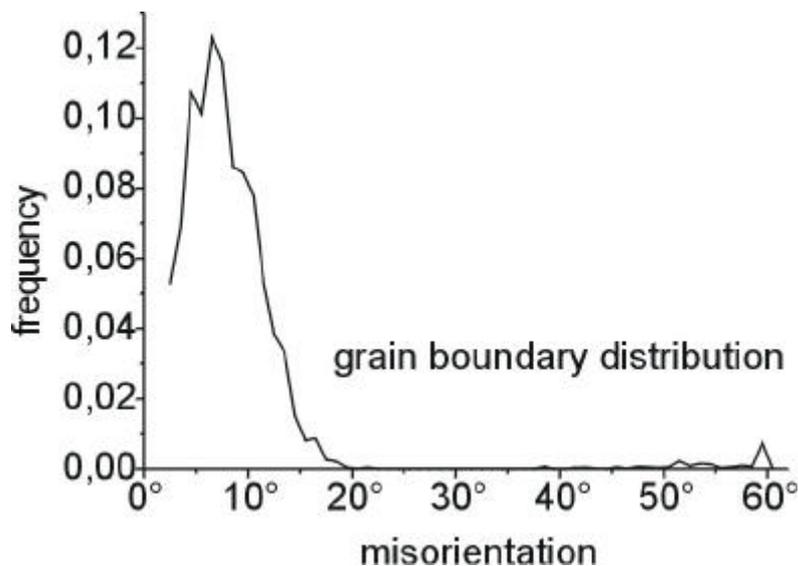


Diagramm 9: Verteilung der Korngrenzenwinkel in Nickelbändern vom IFW Dresden

Die Maxima der Verteilung liegen hier bei $4,4^\circ$ und 6° . Oberhalb von 15° geht die relative Häufigkeit stark zurück, um dann bei den Zwillingen noch einmal anzusteigen. Insgesamt ist die relative Häufigkeit von großen Korngrenzwinkeln geringer als bei den Plansee-Substraten.

Abbildung 27 zeigt eine $\{100\}$ -Polfigur der Substrate, die aus den EBSD-Daten berechnet wurde. Die Halbwertsbreite des mittleren Peaks liegt bei etwa 6° . Wieder deckt sich dieser Wert mit den röntgenografisch bestimmten Halbwertsbreiten. Die Qualität der Bänder vom IFW Dresden scheint nach momentanem Kenntnisstand vergleichbar mit den international besten Bändern vom Oak Ridge National Laboratory, den Erfindern des RABiTS-Verfahrens, zu sein. Ob eine weitere Optimierung der Texturschärfe notwendig ist, um hohe kritische Stromdichten erreichen zu können, wurde noch nicht geklärt. Es wird angenommen, dass die derzeit auf diesen Bändern erreichbaren kritischen Stromdichten eher durch noch nicht optimale Depositionsprozesse als durch die Textur des Substrats selber begrenzt sind (vgl. Kapitel 3.4.3).

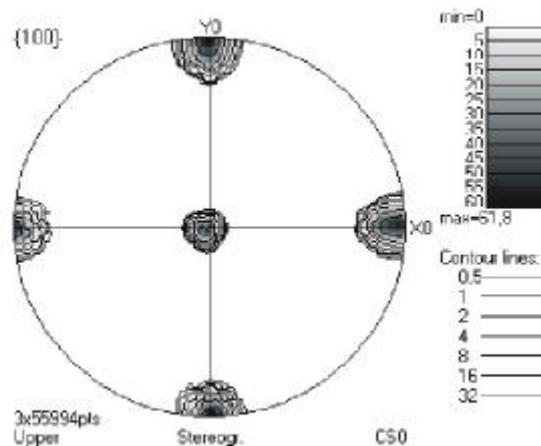


Abbildung 27: Aus EBSD-Daten berechnete Polfigur eines Nickelbands vom IFW Dresden

3.2 Pufferschichtherstellung durch Evaporationsverfahren

Eine besondere Bedeutung kommt der Herstellung einer ersten Pufferschicht auf einem Metallsubstrat zu. Bei diesem Prozess wird die kristalline Orientierung des Pufferschichtsystems geprägt, die bei eventuell noch anschließenden Pufferdepositionen in weiten Bereichen der gewählten Depositionsparameter übernommen wird. Für die Abscheidung der ersten Pufferschicht sind die Bereiche der Depositionsparameter, in denen das erwünschte (100) -orientierte Wachstum der Puffermaterialien in rissfreier Weise möglich ist, wesentlich enger gefasst. Aus diesem Grund stellt die Untersuchung der Wachstumsprozesse der ersten CeO_2 -Schicht auf Nickelsubstraten einen zentralen Teil der vorliegenden Arbeit dar. Der erste Schritt war in diesem Zusammenhang die Auswahl eines Vorbehandlungsprozesses, der eventuell vorhan-

dene native Oxidschichten auf den Bandoberflächen beseitigt und die epitaktische Abscheidung von Pufferschichten erst ermöglicht. Dieser Prozess wird im Folgenden als „reduzierende Vorbehandlung“ bezeichnet.

Der zweite Schritt zur erfolgreichen Pufferdeposition bestand in der Auswahl eines geeigneten Depositionsprozesses. Hier wurden unterschiedliche Vorgehensweisen zur Deposition von CeO_2 auf Nickel untersucht.

3.2.1 Reduzierende Vorbehandlung

Auf der Oberfläche der texturierten Nickelbänder kommt es bei normalen atmosphärischen Bedingungen zu einer Bildung polykristalliner oder (111)-orientierter Nickeloxidschichten (NiO) [81]. Durch diese Schichten wird die Textur des unterliegenden Substrats überdeckt. Für ein heteroepitaktisches (100)-orientiertes Wachstum von Pufferschichten auf den Nickelbändern ist eine Entfernung der Nickeloxidschicht im Vakuum vor der Deposition der Pufferschichten zwingend erforderlich. Zur Reduktion der Bandoberfläche werden die im Ultraschallbad in Aceton gereinigten und danach mit Reinstwasser, Aceton, Isopropanol und Heptan noch einmal abgespülten Metallbänder in den Heizer der Evaporationsapparatur eingebaut. Diese wird dann bis auf einen Druck der Größenordnung 10^{-6} hPa evakuiert, um den Sauerstoffpartialdruck in der Kammer möglichst weit zu senken. Im Anschluss wird ein Ar/ H_2 -Gemisch (96 Vol.% Ar + 4 Vol.% H_2) in den Vakuumrezipienten eingelassen, um Wasserstoff für die Reaktion $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ bereit zu stellen. Der Heizer wird nun innerhalb von 30 - 60 Minuten auf die vorgesehene Depositionstemperatur zwischen 600° und 800°C aufgeheizt. Thermodynamische Stabilitätsbetrachtungen ergeben (vgl. Kapitel 1.4), dass die Reduktion des NiO bei den gegebenen Restgaspartialdrücken von ca. 10^{-6} hPa H_2O und 10^{-7} hPa O_2 bei Temperaturen von 700°C und H_2 -Partialdrücken oberhalb von 10^{-8} hPa erfolgen sollte. 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. Die Substrattemperatur konnte während der Vorbehandlung in Bereichen von 550° bis 850°C variiert werden²⁷, ohne dass ein Einfluss bemerkbar war. Daher wurde bei allen nachfolgend durchgeführten Beschichtungsexperimenten der Substratheizer vor der Pufferdeposition in einer Ar/ H_2 -Atmosphäre von etwa

²⁷ Niedrigere Temperaturen als 550°C und höhere als 850°C wurden nicht verwendet.

1 hPa aufgeheizt²⁸. Der Depositionsprozess muss nicht unmittelbar nach der Vorbehandlung gestartet werden. Werden die reduzierten Bänder im Vakuumrezipienten aufbewahrt, ohne das Vakuum zu brechen, kann die Deposition auch erst nach einigen Stunden²⁹ durchgeführt werden. Dieser Sachverhalt ist für einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess von besonderer Wichtigkeit, da Reduktion und Beschichtung der Bänder dann in zeitlich aufeinander folgenden Prozessen durchgeführt werden können.

3.2.2 Prozesswahl

Zur Deposition der ersten CeO₂-Schichten auf Nickelbändern wurden sechs unterschiedliche Depositionsprozesse untersucht. Die einzelnen Prozesse waren:

- das HF-Sputtern von CeO₂
- die direkte Evaporation von CeO₂
 - a) mit thermischem Verdampfer
 - b) mit Elektronenstrahlverdampfer
- die thermische reaktive Evaporation aus einer Cer-Schmelze mit einem zweistufigen Verfahren, bei dem während der Deposition das Prozessgas von Ar/H₂ auf O₂ gewechselt wird; im Folgenden als Zweischnitt-Verfahren bezeichnet
- die thermische reaktive Evaporation von Cer mit einem einstufigen Verfahren bei dem Wasserdampf als Prozessgas zur Oxidation des Cers Verwendung findet; im Folgenden als Einschnitt-Verfahren bezeichnet
 - a) mit thermischem Verdampfer
 - b) mit Elektronenstrahlverdampfer

Die Depositionsverfahren wurden anhand von Beschichtungsexperimenten an Ni-Kurzproben von 5 bis 10 cm Länge auf ihre Eignung zur Deposition von (100)-orientierten CeO₂-Pufferschichten untersucht. Es ergaben sich folgende Ergebnisse.

HF-Sputtern von CeO₂

Durch HF-Sputtern konnten nach einer reduzierenden Vorbehandlung texturierte Pufferschichten auf Nickel abgeschieden werden. Die CeO₂-Schichten wuchsen zumeist in unerwünschter (111)-Orientierung auf. Das (100)-orientierte Pufferwachstum war nicht in reproduzierbarer Weise möglich. Detaillierte Untersuchungen zur Optimierung des Pufferwachstums wurden bisher nicht durchgeführt und werden Gegenstand zukünftiger Experimente sein. Die Ergebnisse der HF-Sputterdeposition sowohl von einlagigen als auch von mehrlagigen Schichten werden in Kapitel 3.3 vorgestellt.

²⁸ Das entspricht einem H₂-Partialdruck von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ hPa.

²⁹ Verweilzeiten oberhalb von 24 h wurden nicht untersucht.

Thermische Verdampfung von CeO₂

Das technologisch einfachste Verfahren zur CeO₂-Deposition besteht in der thermischen Verdampfung von CeO₂. Im Anschluss an eine reduzierende Vorbehandlungen wurde CeO₂ in verschiedenen Prozessgasatmosphären aus einem Wolfram-Verdampferschiffchen verdampft und auf dem Nickelsubstrat abgeschieden. Nach den Depositionen wurde festgestellt, dass das CeO₂ mit dem Verdampferschiffchen reagiert hatte. Mit EDX³⁰-Untersuchungen wurden auch in den abgeschiedenen Pufferschichten Wolframanteile nachgewiesen. Das Verfahren der direkten thermischen Verdampfung erscheint daher zur Herstellung von CeO₂-Pufferschichten ungeeignet und wurde nicht weiter angewendet.

Elektronenstrahl-Verdampfung von CeO₂

Zur Vermeidung einer Reaktion des heißen CeO₂ mit dem Verdampfermetall wurde ein Elektronenstrahlverdampfer mit CeO₂ befüllt und die direkte Deposition von CeO₂ auf Nickelsubstraten weiter untersucht. Eine Reaktion von CeO₂ und Verdampfer kann hier vermieden werden, da nur die Oberseite der CeO₂-Befüllung im Verdampfer auf hohe Temperaturen kommt. Anhand von Röntgenuntersuchungen konnte teilweise eine (100)-Orientierung der Pufferschichten nachgewiesen werden. Die kristalline Qualität direkt mit einem Elektronenstrahl verdampften Ceroxids scheint jedoch schwach zu sein, da die Röntgenpeaks der Pufferschicht sehr geringe Intensitäten besitzen³¹. Dies wird darauf zurückgeführt, dass während des Verdampfungsprozesses und der damit verbundenen Aufheizung des CeO₂-Materialvorrats große Mengen verschiedener Gase desorbieren (vor allem O₂, CO, H₂O und N₂), die eine kontrollierte Regelung der Prozessgasatmosphäre unmöglich machen und teilweise wieder zu einer Oxidation der Substratoberfläche führen können. Die direkte Verdampfung erster CeO₂-Pufferschichten mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf Nickelsubstraten wurde daher für ungeeignet befunden und nicht weiter untersucht.

Thermische reaktive Deposition – Zweischritt-Verfahren

Beim sogenannten Zweischritt-Verfahren wird im Anschluss an die reduzierende Vorbehandlung das Gaseinlassventil langsam geschlossen bis im Rezipienten wieder ein Druck von etwa 10⁻⁵ hPa erreicht ist. Dann wird der thermische Verdampfer mit Cer-Befüllung gestartet und die ersten 10 nm der Pufferschicht werden in einer Ar/H₂-Atmosphäre abgeschieden. Diese Schicht soll dem Schutz der Nickeloberfläche vor einer Oxidation während des nachfolgenden Prozesses dienen. Die restliche Schicht – in den durchgeführten Experimenten zu meist weitere 90 nm – wird in O₂-Atmosphäre abgeschieden, was für eine möglichst vollstän-

³⁰ EDX = energy dispersive x-ray analysis

³¹ Die Höhe der Peaks im Θ -2 Θ -Scan ist direkt mit der Schärfe der out-of-plane-Orientierung und dem polykristallinen Volumenanteil verknüpft.

dige Oxidation des Cer-Dampfs zu CeO_2 sorgen soll. Die Substrattemperatur wurde auf konstante Werte zwischen 600° und 800°C eingeregelt und bei der Mehrzahl der Experimente zu 700°C gewählt. Mit diesem Verfahren konnte teilweise die erwünschte (100)-Orientierung der Pufferschichten erzielt werden. In etwa 40% der Beschichtungsexperimente kam es aber zu einer vollständigen oder teilweisen (111)-Orientierung der Pufferschicht. Das Zweischnitt-Verfahren konnte durch eine Variation der Beschichtungsparameter Prozessgaspartialdruck und Substrattemperatur nicht in Richtung einer reproduzierbaren und phasenreinen Abscheidung (100)-orientierter Schichten verbessert werden. Die Prozessgaspartialdrücke wurden in dem zur Verfügung stehenden Bereich zwischen 10^{-6} und 10^{-4} hPa variiert, ohne dass eine signifikante Beeinflussung des Wachstums bemerkbar gewesen wäre. Des Weiteren zeigten die Pufferschichten bei Schichtdicken oberhalb von 30 nm eine starke Neigung zur Rissbildung (vgl. Abbildung 28). In der Abbildung ist die optische Interferenzkontrastmikroskopie einer rissdurchzogenen CeO_2 -Pufferschicht von 100 nm Dicke bei 1000-facher Vergrößerung wiedergegeben.

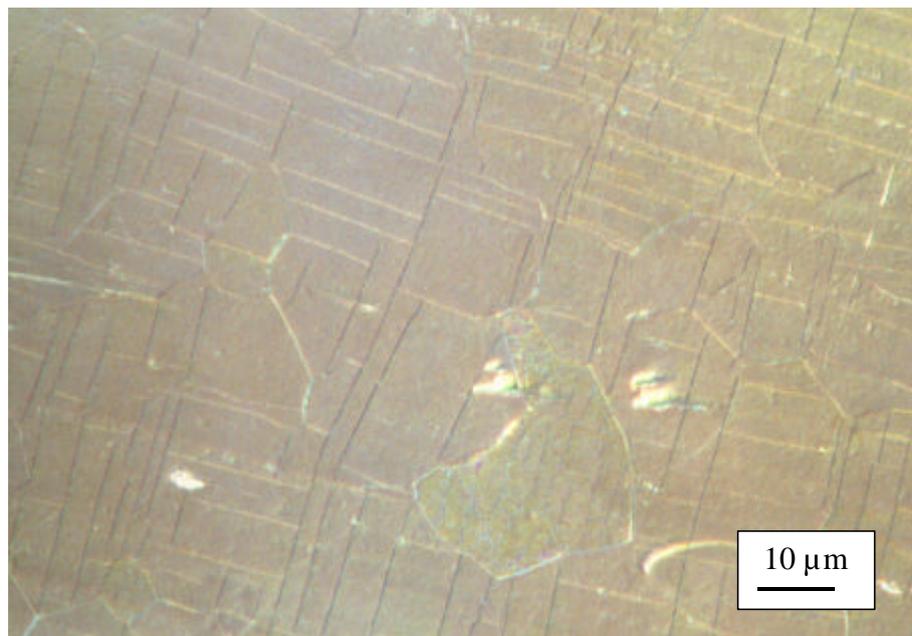


Abbildung 28: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie des Rissmusters einer (100)-orientierten CeO_2 -Pufferschicht bei 1000-facher Vergrößerung (1 cm @10 μm)

Diese Risse entstehen entlang der (100)- und der (010)-Richtung im Kristallgitter des CeO_2 . Anhand der Richtung der Risse kann insofern auf die in-plane-Orientierung der unterliegenden Ni-Körner rückgeschlossen werden. Die Risse existieren bereits direkt im Anschluss an die Pufferdeposition, wodurch sie sich von Rissen unterscheiden, die erst bei Sauerstoff- und Heizbehandlungen entstehen (vgl. Kap. 3.2.3). Eine derartige Rissbildung ist ein bekanntes Phänomen [82, 91, 92]. Aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit sowie der starken Riss-

bildung und nicht zuletzt aber auch wegen der aufwändigen Prozessführung, die kontinuierliche Prozessführungen verkompliziert, wurde das thermisch reaktive Aufdampfen im Zweischritt-Verfahren nicht weiter verfolgt. Andere Gruppen arbeiten mit ähnlichen Verfahren erfolgreich, benutzen aber stark unterschiedliche Konzepte der Prozessgaszuführung [83, 84]. Das Problem der (100)-(111)-Mischorientierung der Pufferschichten scheint bei Zweischritt-Verfahren aber stets zu bestehen und konnte bisher noch nicht vermieden werden [85]. Inwiefern eine Mischorientierung das Wachstum nachfolgender HTSL-Schichten stört, ist bisher unklar.

Thermische reaktive Deposition – Einschritt-Verfahren

Beim sogenannten Einschritt-Verfahren wird im Anschluss an die reduzierende Vorbehandlung eine Wasserdampfatmosfera im Vakuumrezipienten eingestellt. Das Wasser dient als Sauerstofflieferant für die Oxidation des verdampften Cers gemäß der Reaktionsgleichung $\text{Ce} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2 + 2 \text{H}_2$. Durch diese Reaktion entsteht somit Wasserstoff; der sich einstellende Wasserstoffpartialdruck liegt im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} hPa. Da für diesen Prozess typischerweise ein Wasserdampfpartialdruck um 10^{-6} bis 10^{-4} hPa benötigt wird und die Substrattemperaturen im Bereich um 700°C liegen, ist die Entstehung von Nickeloxid auf dem Substrat thermodynamisch ausgeschlossen (vgl. Kapitel 1.4). Die gesamte Pufferschicht kann mit diesem Prozess ohne einen Wechsel der Prozessgasatmosphäre deponiert werden. Das zentrale technologische Problem zur Realisierung des Einschritt-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. Das Problem konnte durch ein handelsübliches Feindosierventil gelöst werden, das derart an die Vakuumkammer angeflanscht wurde, dass das Wasser als Säule über der Einlassöffnung des Ventils steht, und somit Wasser in flüssiger Form und kein Wasserdampf durch das Ventil geleitet wird. Das Wasser verdampft dann erst bei Eintritt in das Vakuum. Durch die geringen Durchsatzmengen kommt es nicht zu einer Vereisung des Ventils beim Flüssigkeitseinlass. Die Arbeiten anderer Gruppen zeigen, dass der verunreinigungsfreie Einlass von Wasserdampf von zentraler Wichtigkeit für die Herstellung einer phasenreinen (100)-Orientierung im CeO_2 ist. Schon geringe Luftbeimengungen im Wasser verhinderten in den Arbeiten des Projektpartners Siemens die reproduzierbare Herstellbarkeit von (100)-orientierten CeO_2 bei ansonsten identischer Prozessführung [86].

Mit dem Einschritt-Verfahren war es auf Anhieb möglich, reproduzierbar (100)-orientierte CeO_2 -Pufferschichten auf Nickel zu deponieren. Die thermische reaktive Evaporation ging damit aus den Experimenten zur Findung eines geeigneten Prozesses als vielversprechendes Verfahren hervor. Das Einschritt-Verfahren wurde zum Standardverfahren für eine Deposition der ersten CeO_2 -Pufferschichten auf Nickelsubstraten. Als Folge wurde nur für die thermische reaktive Deposition von CeO_2 der Einfluss der Depositionsparameter auf die zentralen

Schichteigenschaften Textur und Morphologie / Rissneigung in detaillierter Weise untersucht. Die Ergebnisse einer genaueren Untersuchung der Einflüsse von Wasserdampfpartialdruck und Substrattemperatur auf das CeO₂-Wachstumsverhalten bei diesem Depositionsverfahren werden im folgenden Unterkapitel dargestellt. Die Kombination der thermischen Verdampfung von metallischem Cer mit dem Prozessgas Wasserdampf zu einem reaktiven Prozess zur Abscheidung von CeO₂ ist ein weltweit einzigartiges, bisher noch unkopiertes Verfahren.

Reaktive Elektronenstrahlverdampfung von CeO₂ – Einschritt-Verfahren

Das Einschritt-Depositionsverfahren wurde auch unter Verwendung eines Elektronenstrahlverdampfers zur Verdampfung des Cers durchgeführt. Auch bei Verwendung dieses Verdampfertyps konnten (100)-orientierte CeO₂-Schichten auf Nickel abgeschieden werden. Niedrige Röntgenpeaks deuteten aber bei den meisten untersuchten Schichten wieder auf ein gestörtes kristallines Wachstum oder zumindest auf eine schlechte out-of-plane-Orientierung hin. Es wird vermutet, dass das starke Ausgasen der Cer-Schmelze im Verdampfer und die damit verbundene eingeschränkte Möglichkeit der Regelung der Prozessgaspartialdrücke das Schichtwachstum negativ beeinflusst haben.

3.2.3 Wachstumsverhalten von CeO₂ auf Nickelbändern

Bei der thermisch reaktiven Deposition von CeO₂ stehen im Wesentlichen drei Depositionsparameter für eine Beeinflussung des Pufferschichtwachstums zur Verfügung. Dies sind der Wasserdampfpartialdruck, die Substrattemperatur und die Beschichtungsrate. Die Auswirkungen der ersten beiden der genannten Parameter wurden intensiv studiert. Diese Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert.

Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks

Zur Untersuchung des Einflusses des Wasserdampfpartialdrucks während der Deposition auf das Schichtwachstum wurde eine Reihe von Beschichtungsexperimenten bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken und bei einer Substrattemperatur von 700°C durchgeführt. Als Substratmaterial wurden Plansee-Bänder verwendet. Die Beschichtungsrate wurde zu 1 Å/s eingeregelt. Die so hergestellten Puffer wurden mit Θ -2 Θ -Untersuchungen charakterisiert. In Diagramm 10 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Auf der Abszisse ist die zur jeweiligen Pufferorientierung gehörige Peakhöhe in relativen Einheiten abgetragen. Die Peakhöhen werden, um die Einflüsse der Probeneinbaugeometrie und der Strahlintensität aus den Analyse-Ergebnissen zu eliminieren, auf die Peakhöhe des Ni-Peaks normiert. Dem jeweils höchsten gemessenen Ni-Peak wird dann der Intensitätswert 100 zugeordnet. Diese Intensitätswerte sind in halblogarithmischer Darstellung gegenüber dem Partialdruck, der während der Beschichtung eingestellt war, aufgetragen. Bei einem Partialdruck unterhalb von $3 \cdot 10^{-7}$ hPa ist nicht genügend Wasserdampf in der Kammer vorhanden, um den Cer-Dampf

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 CeO_2 -Schicht. Oberhalb von $1 \cdot 10^{-6}$ hPa setzt das erwünschte (100)-orientierte Wachstum ein, das gemäß der Röntgenuntersuchungen bei Wasserdampfpartialdrücken oberhalb von $3 \cdot 10^{-6}$ hPa in quasiphasenreiner Form vorliegt. Die Intensität des (111)- CeO_2 -Peaks liegt dann bei weniger als 1% des (200)- CeO_2 -Peaks³².

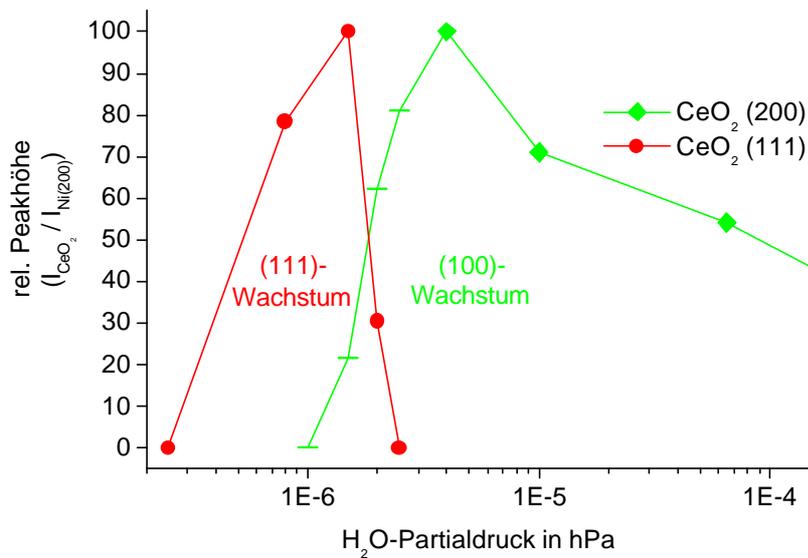


Diagramm 10: Abhängigkeit des Pufferwachstumsverhaltens vom Wasserdampfpartialdruck während der Deposition

Das Absinken der relativen Peakintensitäten zu höheren Wasserdampfpartialdrücken hin ist noch nicht verstanden. Eine denkbare Erklärung ist, dass das Pufferschichtwachstum durch die großen Mengen des auf dem Substrat auftreffenden Wasserdampfs gestört wird. Der verwendeten Beschichtungsrate von 1 \AA/s kann anhand der Gitterkonstanten vom CeO_2 eine Auftreffrate am Substrat von etwa 0,2 Monolagen pro Sekunde zugeordnet werden. Ein Partialdruck von 10^{-6} hPa entspricht grob einer Auftreffrate von 1 Monolage des betreffenden Gases pro Sekunde. Daher liegt bei Wasserdampfpartialdrücken von 10^{-5} bis 10^{-4} hPa zwischen den Auftreffraten des Cers und des Wasserdampfs ein Faktor von 50 bis 500. Dieses Überangebot an Wasserdampf könnte zu einer Störung der Schichtbildung führen. Eine geringe Peakintensität bei Θ - 2Θ -Untersuchungen kann auf poly- oder nanokristalline Schichtanteile hindeuten, die durch das Überangebot an Wasserdampf verursacht werden. Ein weiterer Grund für niedrige Peakintensitäten kann eine schlechte out-of-plane-Orientierung oder

³² Bei allen kubisch flächenzentrierten Kristallgittern existiert aufgrund der sogenannten Strukturfaktoren kein (100) Peak. Nur Peaks mit vollständig geraden (zum Beispiel (200)) oder vollständig ungeraden Miller-Indizes (zum Beispiel (111)) sind messbar.

eine Verkipfung der Schichtnormalen gegenüber dem Substrat sein. Für beides gab es allerdings bei Röntgenanalysen keine signifikanten Anzeichen.

Es muss allerdings beachtet werden, dass die gemessenen Peakintensitäten mit hohen Fehlern im Bereich von 30 bis 50% behaftet sind. Das Nickel hat eine mittlere Korngröße von etwa $0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$. Der Fleck, der vom Röntgenstrahl ausgeleuchtet wird, hat eine Ausdehnung von etwa $5 \times 2 \text{ mm}^2$. Daher werden im Mittel etwa 1000 Nickelkörner zum Röntgenpeak beitragen. Im Gegensatz dazu sind die einzelnen CeO_2 -Kristallite wesentlich kleiner, die CeO_2 -Schicht ist feinkörniger. Diese Tatsache kann anhand der ω -Scans in Diagramm 13 leicht nachvollzogen werden. Hier zeigt sich, dass es wegen der verhältnismäßig geringen Anzahl von Nickelkörnern nicht zur erwarteten Gaußverteilung – wie sie bei den ω -Scans am CeO_2 -Puffer zu sehen ist –, sondern zu starken stochastischen Fluktuationen um diese Verteilung kommt. Die gemessene Nickelpeakintensität kann daher leicht um Werte in der Größenordnung von 50% um den zu erwartenden Mittelwert schwanken. Diese Schwankungen setzen sich durch die Normierung der Pufferpeakintensitäten in Diagramm 10 in den aufgetragenen Werten fort. Führt man die Normierung allerdings nicht durch, so kommen vergleichbare Fluktuationen durch die nicht reproduzierbare Einbaugeometrie zum Tragen. Diese Problematik kann an aufwändigeren Röntgenapparaturen durch die Ausmessung eines kompletten ω -Scans umgangen werden. Diese Möglichkeit bot die zur Verfügung stehende Röntgenapparatur jedoch nicht.

Bei den nachfolgenden Experimenten wurde der Wasserdampfpartialdruck stets auf Werte zwischen $4 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ hPa eingestellt, um phasenrein (100)-orientiertes CeO_2 zu erhalten.

Ankeimverhalten

In weiteren Experimenten wurde die Abhängigkeit des Wachstumsverhaltens vom Wasserdampfpartialdruck in den unterschiedlichen Phasen des Pufferschichtwachstums, der Ankeim- und der Verdickungsphase, untersucht. Als Ankeimphase wird die Abscheidung der ersten Atomlagen auf dem Substrat bezeichnet. Die Verdickungsphase ist die nachfolgende Verstärkung der Pufferschicht bis zur Sollschichtdicke. Für diese Experimente wurde bei einem ersten Versuch das Wachstum einer CeO_2 -Schicht bei einer Substrattemperatur von 700°C auf einem Plansee-Substrat bei einem Wasserdampfpartialdruck von $8 \cdot 10^{-7}$ hPa gestartet und nach Abscheidung von 20 nm CeO_2 der Wasserdampfpartialdruck auf $4 \cdot 10^{-6}$ hPa erhöht. Dieser Druck wurde bis zum Erreichen einer Schichtdicke von 100 nm unverändert beibehalten. Der erste Wert des Wasserdampfpartialdrucks liegt nach den Ergebnissen der im vorherigen Abschnitt erläuterten Untersuchungen im Bereich des reinen (111)-Wachstums des CeO_2 , der zweite im Bereich (100)-orientierten Wachstums. Die Pufferschicht zeigte in Röntgenuntersuchungen phasenreines (111)-Wachstum. In einem zweiten Experiment wurde die Prozessführung umgekehrt. Die Deposition wurde bei einem Wasserdampfpartialdruck von

$4 \cdot 10^{-6}$ hPa gestartet und nach 20 nm der Wasserdampfpartialdruck auf $8 \cdot 10^{-7}$ hPa erniedrigt. Die so hergestellte Schicht zeigte phasenreine (100)-Orientierung. Auf der Basis dieser Experimente kann der Schluss gezogen werden, dass der Wasserdampfpartialdruck während des Ankeimens der Pufferschicht die Orientierung bestimmt. Die zu Beginn des Prozesses aufgeprägte Ordnung wird von nachträglich aufgebrachtem Material übernommen. Damit ist die sich ausbildende Orientierung nur zu Beginn empfindlich auf die Prozessparameter. Nach dem Ankeimen spielt die Variation des Wasserdampfpartialdrucks in Bezug auf die Orientierung keine Rolle mehr, solange genug Wasserdampf für eine Oxidation des Cers zur Verfügung steht. Ähnliche Erfahrungen wurden bei der Deposition nachfolgender Pufferschichten gesammelt. Auch hier war die sich ausbildende Schichtorientierung bei allen durchgeführten Experimenten von den Depositionsparametern unabhängig und wurde nur durch die Orientierung der ersten, schon bestehenden Pufferschichten bestimmt. Die Änderung einer Wachstumsorientierung bei aufeinanderfolgenden Depositionsprozessen konnte nie beobachtet werden.

Einfluss der Substrattemperatur

Bei Depositionsprozessen wird die Energie der kondensierenden Teilchen auf dem Substrat allein von der Substrattemperatur bestimmt. Die kinetische Energie der auftreffenden Atome und Moleküle (Größenordnung 0,1 eV) und ihren Einfluss auf die Temperatur des Substrats ist wegen der geringen deponierten Volumina zu vernachlässigen. Die auftreffenden Teilchen geben auf dem Substrat ihre kinetische Energie ab und übernehmen die Temperatur des Substrats. Die Mobilität der kondensierten Teilchen ist daher von der Substrattemperatur und von der Kondensationsenergie auf dem jeweiligen Substrat abhängig. Da im Allgemeinen die Kondensationsenergie wenn überhaupt über die Wahl des Substratmaterials beeinflusst werden kann, steht zur Variation der Mobilität nur die Substrattemperatur zur Verfügung. Für die Beeinflussung des Schichtwachstums ist die Mobilität eine wichtige Größe. Sie wirkt sich in zweifacher Weise auf das Schichtwachstum aus. Zum einen ist eine möglichst hohe Mobilität wünschenswert, um gute Werte für die in-plane- und out-of-plane-Orientierung der Pufferschichten zu erreichen. Bei zu niedrigen Temperaturen sind die kondensierten Atome nicht mobil genug, um den Aufbau eines langreichweitig gut korrelierten Kristallgefüges zu gewährleisten. Die Korrelation benachbarter Kristallite ist schlecht. 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 (vgl. Kapitel 1.5). Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur wurden Pufferschichten bei unterschiedlichen Temperaturen und konstantem Wasserdampfpartialdruck deponiert und röntgenografisch untersucht. Als Substratmaterial kam Nickelband vom IFW Dresden zum Einsatz. Dieses unterscheidet sich durch seine extrem glatte

Oberfläche von den Nickelbändern, die zur Untersuchung der Partialdruckabhängigkeit des Wachstums Verwendung fanden. Für die Pufferdepositionsexperimente wurden der Wasserdampfpartialdruck bei $5 \cdot 10^{-6}$ hPa und die Beschichtungsrate bei 1 \AA/s konstant gehalten. Im folgenden Diagramm 11 sind die Anteile der (100)- und der (111)-Orientierung wiedergegeben. Die Anteile wurden zumeist aus vier Experimenten bei einem Temperaturwert über eine Mittelwertbildung bestimmt. Die angegebenen Anteile sind proportional zu den gemessenen Peakhöhen eingezeichnet. Dies korreliert nicht direkt mit den realen Volumenanteilen, da die Peakintensität sich aus dem Produkt des Volumenanteils mit einem Korrekturfaktor ergibt. Diese Korrektur beinhaltet einen Geometriefaktor, der das bei verschiedenen Winkeln unterschiedliche streuende Volumen berücksichtigt, und korrigiert die Anteile über die Intensitätsverhältnisse tabellierter Referenzproben [87, 88].

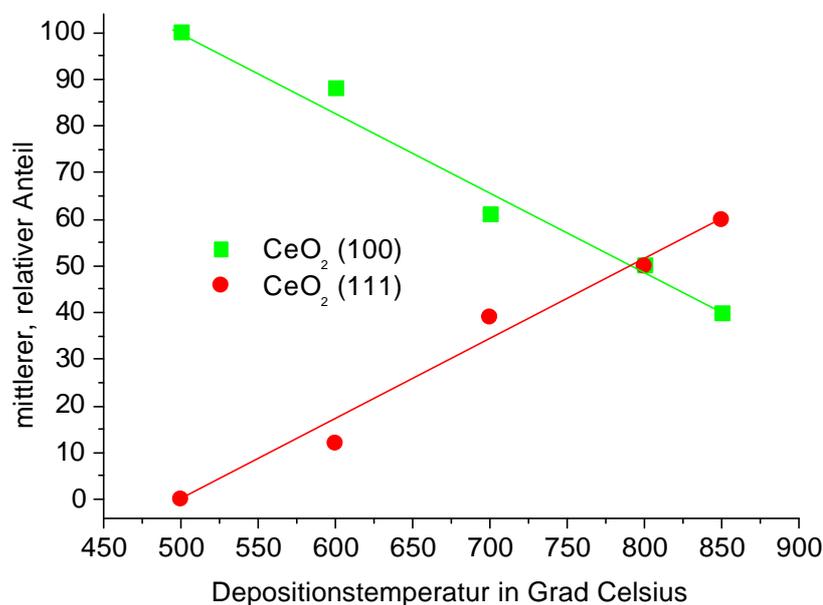


Diagramm 11: Mittlere Abhängigkeit der Wachstumsorientierung von der Substrattemperatur

Dem Diagramm ist ein Absinken des (100)-orientierten Anteils mit steigender Substrattemperatur zu entnehmen. Gleichzeitig wächst der (111)-orientierte Anteil – diese Orientierung ist energetisch günstiger als die (100)-Orientierung [89] – stetig an. Die Anteilsverhältnisse schwanken von Deposition zu Deposition recht stark, und auch auf einem Substrat ist das Verhältnis der Peakintensitäten nicht konstant. Erst durch die Auftragung der gemittelten Werte in Diagramm 11 lässt sich die tendenzielle Abhängigkeit des Wachstumsverhaltens von der Temperatur erkennen. Dieses Wachstumsverhalten ist allerdings stark vom Substratmaterial abhängig. Auf den Plansee-Substraten mit höherer Oberflächenrauheit setzt das Wachstum des (111)-orientierten Anteils erst ab Temperaturen um die 750°C ein. Dies ist ein Hin-

weis darauf, dass das Verhältnis von thermischer Energie und Anregungsenergie zur Diffusion eine wichtige Rolle für das Wachstumsverhalten spielt, da die Anregungsenergie zur Diffusion auf raueren Substraten größer sein sollte und damit die Diffusivität zurückgeht (vgl. Kapitel 1.5).

Aus den Untersuchungsergebnissen zum Einfluss der Substrattemperatur kann nun für Nickel aus Dresdner Herstellung eine Substrattemperatur von 500° als optimal für das Erreichen einer möglichst phasenreinen (100)-Textur bezeichnet werden. Bei Plansee-Substraten liegt die Temperatur, ab der das unerwünschte Wachstum der (111)-Phase beginnt, bei etwa 750°C . Daher sollte die Depositionstemperatur zur Abscheidung von (100)-orientiertem CeO_2 einen Temperaturwert von 700°C nicht überschreiten. Gleichzeitig sollte die Depositionstemperatur der Pufferschichten zur Vermeidung von thermischen Spannungen während der YBCO-Deposition möglichst nahe an der YBCO-Depositionstemperatur liegen (750° bis 790°) (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 CeO_2 -Schichten ist dann noch sehr gering.

Textur

Die Textur der hergestellten Pufferschichten wurde an der TU-Braunschweig³³ röntgenografisch untersucht. Abbildung 29 zeigt eine Polfigur, die am (111)-Peak einer 100 nm dicken Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat gemessen wurde.

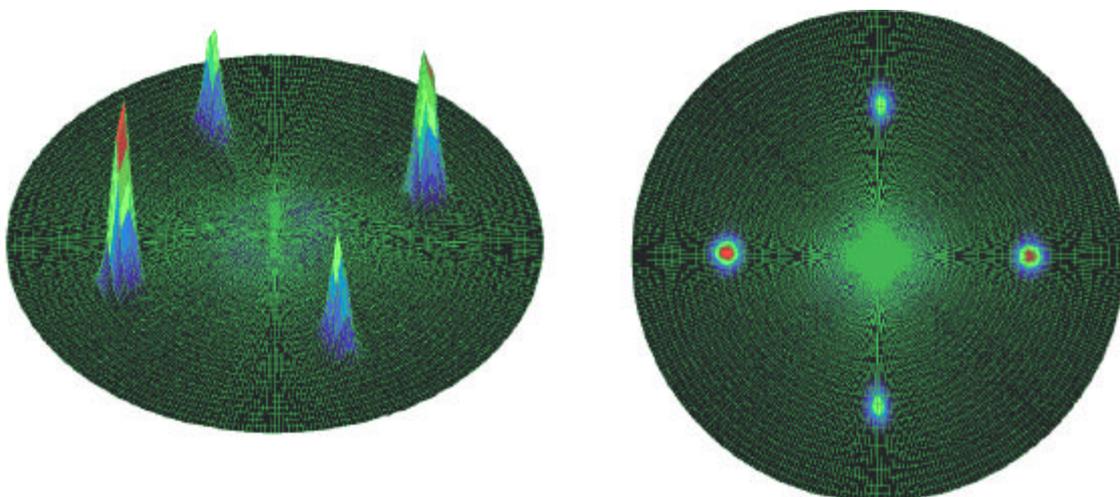


Abbildung 29: Röntgenografisch gemessene Polfigur des (111)- CeO_2 -Peaks einer 100 nm dicken CeO_2 -Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat

³³ Messung von O. Stadel, Institut für Oberflächentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung, Technische Universität Braunschweig

Die Pufferschicht wurde bei einer Substrattemperatur von 700°C und bei einem H₂O-Partialdruck im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ hPa abgeschieden. Anhand der rein vierzähligen Symmetrie lässt sich die Phasenreinheit der Pufferschicht ablesen. Die Phasenreinheit wird auch durch Θ -2 Θ -Scans bestätigt (siehe Diagramm 12). Nur der (200)-Peak des CeO₂ ist zu erkennen. Der (111)-Peak erscheint nur als eine kaum signifikante Erhebung des Untergrunds. In Diagramm 12 ist die Ordinate im Hauptdiagramm an die Intensität des CeO₂-Peaks angepasst, um die Genauigkeit der Ablesbarkeit im Bereich des (111)-CeO₂-Peaks zu erhöhen. Allerdings ist dadurch der (200)-Ni-Peak nicht vollständig dargestellt. Das kleinere, eingesetzte Diagramm zeigt noch einmal das vollständige Spektrum mit voller Intensität des (200)-Ni-Peaks. Anhand des Θ -2 Θ -Scans lässt sich der Anteil (111)-orientierter CeO₂-Kristallite zu weniger als 1 % abschätzen.

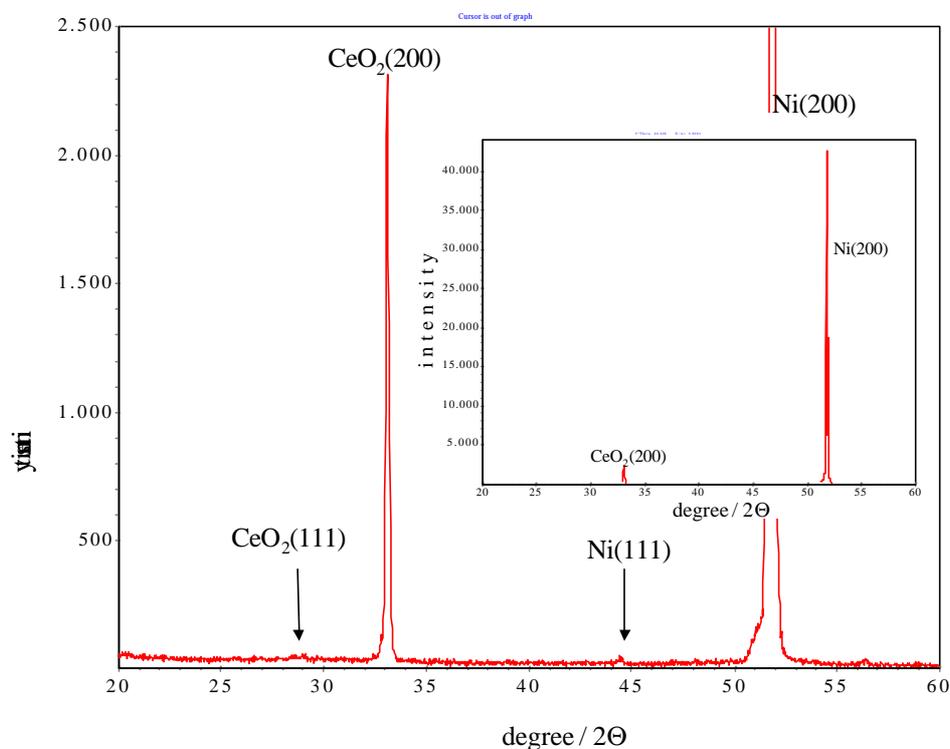


Diagramm 12: Θ -2 Θ -Scan einer 100 nm dicken CeO₂-Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat

Zur Bestimmung der in-plane- und der out-of-plane-Orientierung wurden zusätzlich ϕ - und ω -Scans angefertigt, deren Ergebnisse in Diagramm 13 zu sehen sind. Dort sind im linken Teil die Ergebnisse der ω -Scans dargestellt. Die Rockingkurve des Nickels zeigt durch die starke Fluktuation der gemessenen Intensität um die zu erwartende Normalverteilung die verhältnismäßig grobkörnige Gefügezusammensetzung. Die Rockingkurve des CeO₂ 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

7,3° und beim CeO₂ zu 6,4° 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 [90, 91, 92, 93]; die Gründe, die auch schon bei einer einzigen, sehr dünnen Pufferschichten zu dieser Verbesserung der out-of-plane-Texturierung führen, sind noch unklar. Die in-plane-Texturschärfen (siehe ϕ -Scan im rechten Teil des Diagramms 13) der Pufferschicht und des Nickelsubstrats liegen mit 5,3° - 7,6° für CeO₂ bzw. 5,2° - 7,3° für Ni 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 CeO₂ lässt sich wieder die phasenreine Orientierung der Pufferschicht erkennen.

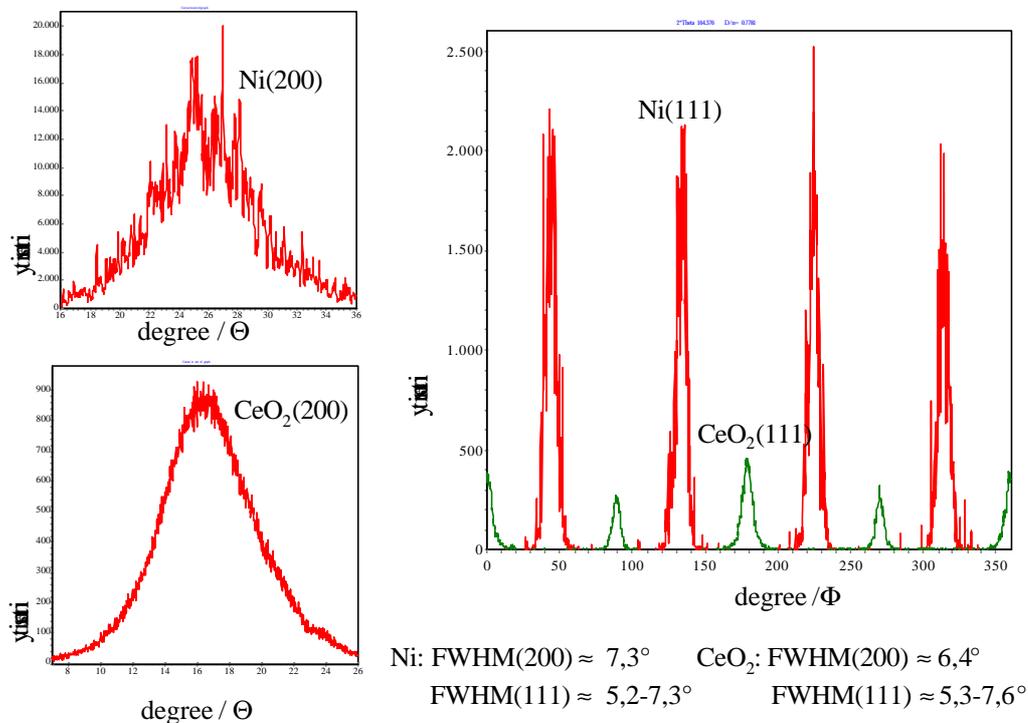


Diagramm 13: Ergebnisse von ω - und ϕ -Scans an einer 100 nm dicken CeO₂-Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat

Die CeO₂- und Nickel-Peaks sind jeweils 45° gegeneinander verschoben, das bedeutet, dass das CeO₂ um 45° gegenüber dem Nickel rotiert in einer {100}<110>-Orientierung aufwächst. Dieses Wachstumsverhalten ist aus der Literatur bekannt [90, 91, 92, 94]. 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). Die vorgestellten

Werte reihen sich in die bisher berichteten Bestergebnisse anderer Gruppen ein [90, 91, 92, 94].

Reproduzierbarkeit

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Pufferschichtabscheidung wurden acht Depositionsexperimente – im Rahmen der Einstellgenauigkeit³⁴ – bei identischen Parametern in direkter Abfolge durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde zu 700°C, die Beschichtungsrate zu 1 Å/s, die Schichtdicke zu 100 nm und der H₂O-Partialdruck zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und $4 \cdot 10^{-6}$ hPa eingestellt. Als Substratmaterial wurden Plansee-Bänder verwendet. Die Schichten wurden nach der Deposition mit Θ -2 Θ -Röntgenscans untersucht und die aufgenommenen Scans miteinander verglichen. In Diagramm 14 sind die Scans an den acht Pufferschichten dargestellt. Wieder wurde auf die Intensität des Nickelpeaks normiert, wodurch sich wieder die bereits beschriebenen Schwankungen der CeO₂-Peakintensitäten ergeben können. Anhand von Diagramm 14 lässt sich erkennen, dass die Pufferschichten immer in (100)-Orientierung auf dem Nickel aufgewachsen sind. Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Schwankungen der Peakintensitäten sind die Peakhöhen der CeO₂-Peaks vergleichbar hoch, was auf eine ähnliche out-of-plane-Texturierung hinweist.

³⁴ Die Einstellbarkeit des H₂O-Partialdrucks liegt bei frisch gereinigtem Rezipienten bei ca. ± 10 -20%. Bei länger zurückliegender Reinigung liegt der H₂O-Restpartialdruck zum Startzeitpunkt des Verdampfers bei Werten von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ hPa und sinkt erst im Verlaufe der Beschichtung auf niedrigere Werte ab. Zur Vermeidung dieser Drift müsste der Rezipient vor der Deposition entweder ausgeheizt, in kurzen Abständen gründlich gereinigt oder der Verdampfer vor der Deposition sehr lange betrieben werden. Wegen des damit verbundenen zeitlichen Aufwands wurden alle drei Möglichkeiten unterlassen, da bisher kein nachteiliger Einfluss des relativ hohen Startwerts für den H₂O-Partialdruck auf das Schichtwachstum nachgewiesen werden konnte.

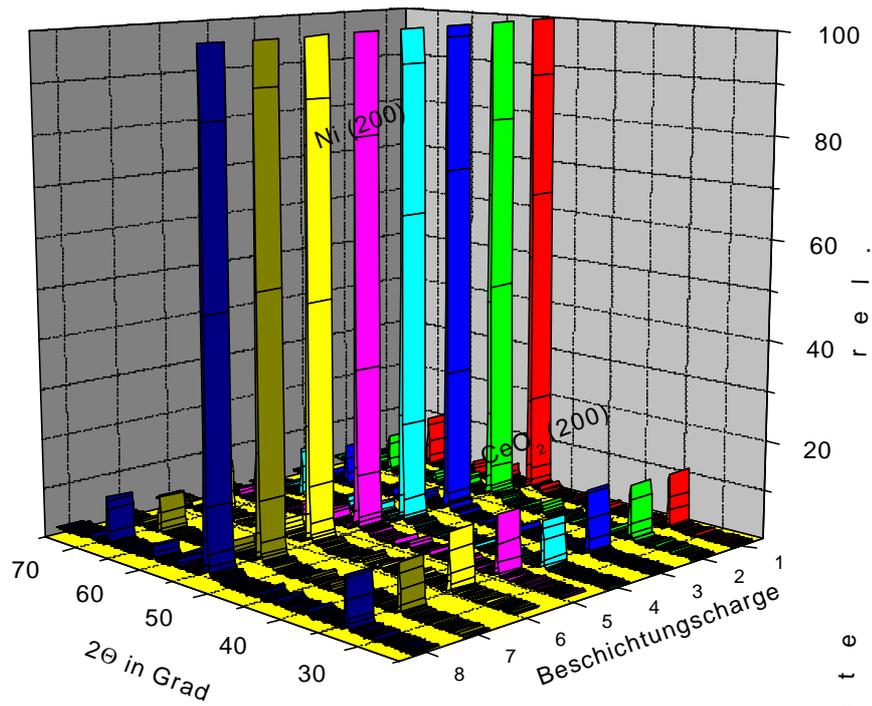


Diagramm 14: Röntgenscans von acht bei identischen Parametern aufeinanderfolgend hergestellten CeO_2 -Pufferschichten von 100 nm Dicke auf Plansee-Substraten

Es gibt im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Anzeichen für fehlorientierte Anteile in den Pufferschichten. Bei allen hergestellten Pufferschichten (es wurden etwa 250 CeO_2 -Pufferschichten auf Nickel deponiert) wurde bei Einhaltung günstiger Beschichtungsparameter (nicht zu hohe Beschichtungstemperatur und H_2O -Partialdruck nicht unter $3 \cdot 10^{-6}$ hPa) nie ein Abweichen von diesen Ergebnissen beobachtet. Insofern kann eine reproduzierbare Herstellbarkeit (100)-orientierter Pufferschichten auf Nickelsubstraten festgestellt werden. Neben den (200)-Linien von Nickel und CeO_2 sind in den Röntgenscans in Diagramm 14 noch weitere, wenngleich von der Intensität her geringere Linien zu sehen, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht indiziert wurden. In Diagramm 15 ist ein vollständig indizierter Θ - 2Θ -Scan dargestellt. Die höchsten Peaks sind wieder die (200)- CeO_2 - und (200)-Ni-Peaks, die bei $33,1^\circ$ und $51,9^\circ$ liegen. Bei $44,6^\circ$ liegt der (111)-Ni-Peak und bei $37,3^\circ$ der (111)-NiO-Peak. (111)-orientiertes CeO_2 müssten bei $28,7^\circ$ ein Signal erzeugen. Dort ist jedoch keine signifikante Zunahme des Signals zu beobachten. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist damit kein (111)-orientiertes CeO_2 nachweisbar. Die Peaks bei $55,9^\circ$, $59,2^\circ$ und $66,7^\circ$ resultieren aus Verunreinigungen in der Röntgenröhre, wodurch neben der gewünschten Cu-K_{α^-} auch die Ni-K_{α^-} , die Fe-K_{α^-} und Fe-K_{β^-} -Linie emittiert werden und der (200)-Nickelpeak für diese Wellenlängen an anderen Winkelpositionen erscheint. Genauso kann die Intensität bei $41,6^\circ$ auf den (200)- CeO_2 -Peak der Fe-K_{α^-} -Linie zurückgeführt werden. Die Zuordnung der Nebenpeaks wurde anhand von Kalibrationsmessungen mit LiF-Einkristallen durchgeführt.

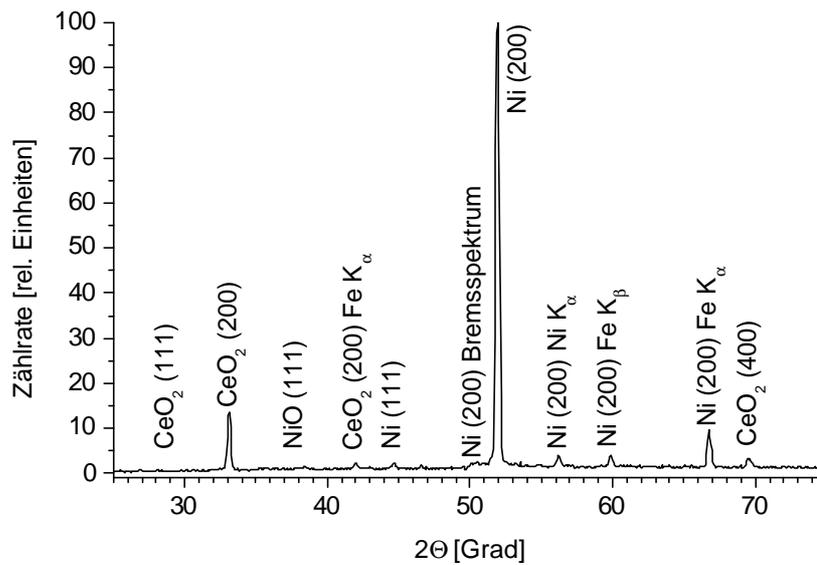


Diagramm 15: Vollständig indizierter Θ - 2Θ -Scan an einer 100 nm dicken CeO_2 -Schicht auf einem Plansee-Substrat

Homogenität

Neben der Reproduzierbarkeit ist auch die Homogenität der Schichtqualität über die Substratlänge von hoher Wichtigkeit, insbesondere für die Herstellung großer Längen. Um die Homogenität der Pufferschichten zu überprüfen, wurden an einem Band von 120 mm Länge, das auf einer Länge von 100 mm mit 100 nm CeO_2 beschichtet war, im Abstand von 5 mm Θ - 2Θ -Scans durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 16 dargestellt. Da die zu messende Probe bei den Untersuchungen in der Röntgenapparatur eingebaut blieb und sukzessive durch den Strahlfleck geschoben wurde, konnte bei der Darstellung auf eine Normierung der Peakintensitäten verzichtet werden, da keine starke Veränderung der Einbaugeometrie und damit auch der zu messenden Intensitäten zu erwarten war. In Diagramm 16 ist daher als Maß für die Intensität direkt die gemessene Detektorspannung aufgetragen. Durch die nicht mehr notwendige Normierung kann in diesem Diagramm nun auch die bereits mehrfach erwähnte, im Vergleich zum CeO_2 -Peak stärkere Schwankung des Nickelpeaks beobachtet werden.

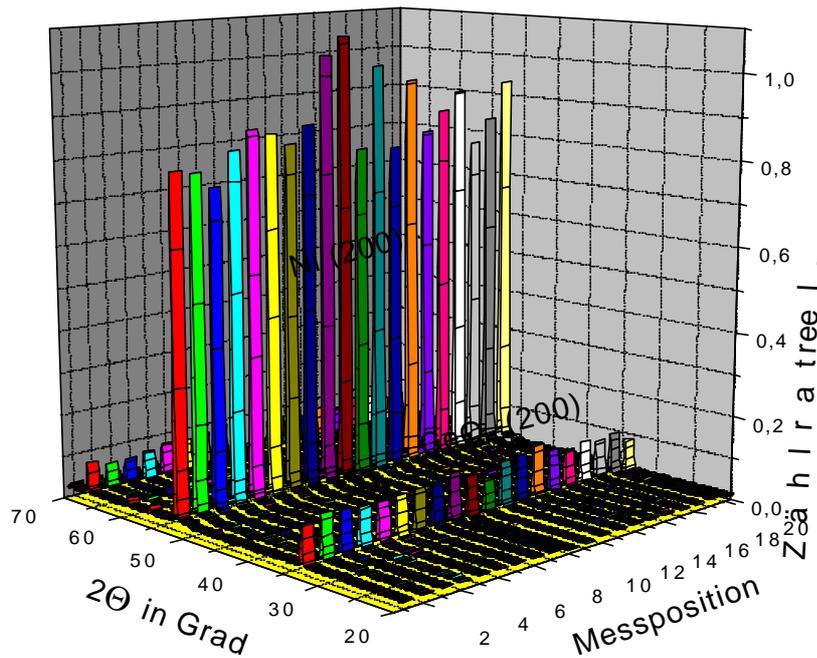


Diagramm 16: Im Abstand von jeweils 5mm durchgeführte $\Theta/2\Theta$ Scans an einem Nickelband, das auf 100 mm Länge mit 100 nm CeO_2 beschichtet wurde

Bei allen Messpositionen scheint eine gute Homogenität der Pufferschichtqualität gegeben zu sein, soweit dies an der Peakintensität erkannt werden kann. Eventuelle Schwankungen der in-plane-Texturierung wären bei dieser Messmethode nicht sichtbar, allerdings gibt es bisher auch keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen solcher Inhomogenitäten.

Vergleich mit Ergebnissen anderer Gruppen

Zur CeO_2 -Deposition wird am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Cer mit einem Elektronenstrahlverdampfer in Wasseratmosphären verdampft und auf dem Nickel als CeO_2 abgeschieden [95]. Insofern liegt ein ähnlicher Prozess zu Grunde. Dort werden fünf Prozent (111)-orientierten CeO_2 -Anteils in den Schichten auch bei niedrigen Substrattemperaturen von 400° bis 450°C nicht unterschritten. Der Bereich des Wasserdampfpartialdrucks zur Erzielung von mehrheitlich (100)-orientiertem CeO_2 liegt zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-6}$ torr³⁵ und ist damit erheblich kleiner, als der Partialdruckbereich, der für die reaktive thermische Deposition von (100)-orientiertem CeO_2 ermittelt wurde.

Anhand von Röntgenuntersuchungen wurden die in-plane-Texturschärfen FWHM-(111) von Ni und CeO_2 zu $8,9^\circ$ und $10,6^\circ$ angegeben. Out-of-plane ergeben sich Texturschärfen FWHM-(200) von $7,8^\circ$ und $9,0^\circ$ für Ni und CeO_2 . Die Textur der Pufferschichten ist damit geringfügig schlechter, als die des Substratbands. In anderen Veröffentlichungen werden et-

³⁵ 1 torr entspricht 1,33 hPa.

was bessere Werte der Texturschärpen präsentiert, die mit den in Wuppertal erreichten Ergebnissen vergleichbar sind. Am ORNL wird vermutet, dass die (111)-orientierten CeO_2 -Anteile sowie die Schmalheit des Parameterfensters auf Sauerstoffverunreinigungen im eingelassenen Wasser zurückzuführen sind. Vor diesem Hintergrund erscheint die reaktive thermische Deposition dem Verfahren der reaktiven Elektronenstrahlverdampfung überlegen zu sein, das bisher das weltweit erfolgreichste Verfahren zur CeO_2 -Deposition war.

Rissbildung nach der Pufferdeposition

Die Rissbildung von CeO_2 -Schichten auf Nickel ist ein in der Literatur häufig genanntes Problem [91, 92, 82]. Wie im Folgenden noch gezeigt werden wird (vgl. Kapitel 3.4), ist die Vermeidung von Rissen in den Pufferschichten für das Erreichen hoher kritischer Stromdichten in nachfolgend aufgetragenen YBCO-Schichten von zentraler Bedeutung. Risse in den Puffern verhindern zum einen das Zusammenwachsen der YBCO-Schicht, zum anderen kommt es an den Rissen zu einer verstärkten Ni/NiO-Diffusion in den Supraleiter. Es muss zwischen zwei Phasen der Rissbildung unterschieden werden. Diese sind die Rissbildung während oder im Anschluss an die Pufferdeposition und die Rissentstehung bei nachfolgenden Prozessen wie zum Beispiel der YBCO-Deposition. In diesem Abschnitt soll nur auf eine Rissbildung während oder nach der Pufferdeposition eingegangen werden. Die Rissfreiheit der Pufferschichten nach der Deposition hat sich als notwendige Voraussetzung für die Deposition qualitativ hochwertiger YBCO-Schichten herausgestellt. Wie im Folgenden dargelegt wird, kann durch eine geeignete Prozess- und Parameterwahl diese Rissbildung während oder nach der Pufferdeposition vermieden werden; dies bedeutet aber nicht, dass die Pufferschichten während nachfolgender Prozesse ebenfalls rissfrei bleiben.

Die genauen Ursachen, die zur Bildung der Risse direkt nach der Pufferdeposition führen, sind unklar [82]. Die Rissbildungsneigung der Pufferschichten lässt sich anhand der durchgeführten Untersuchungen in drei Klassen unterteilen. Die erste Klasse zeigt eine vollständig von Rissen durchzogene Oberfläche der Pufferschichten. Bei der zweiten Klasse treten Risse nur lokal auf vereinzelt Körnern des Nickelsubstrats auf. Bei der letzten Klasse konnte keinerlei Rissbildung festgestellt werden.

Zur ersten Klasse der Rissbildung kommt es durch die Auswahl ungeeigneter Depositionsparameter. Bei zu hohen Depositionstemperaturen oder zu hohen Schichtdicken und in Abhängigkeit vom verwendeten Depositionsverfahren kommt es zu einer Rissbildung auf der gesamten Pufferoberfläche, wobei die kritische Schichtdicke, oberhalb derer die Rissbildung auftritt, mit steigender Depositionstemperatur zu sinken scheint.

Es kommt bei den vollständig rissdurchzogenen Pufferschichten zu zwei unterschiedlichen Rissmustern. Eines dieser Muster ist die Bildung von Rissen unregelmäßiger Struktur (vgl. Abbildung 30), die an Trocknungsrisse von Dispersionen erinnern.

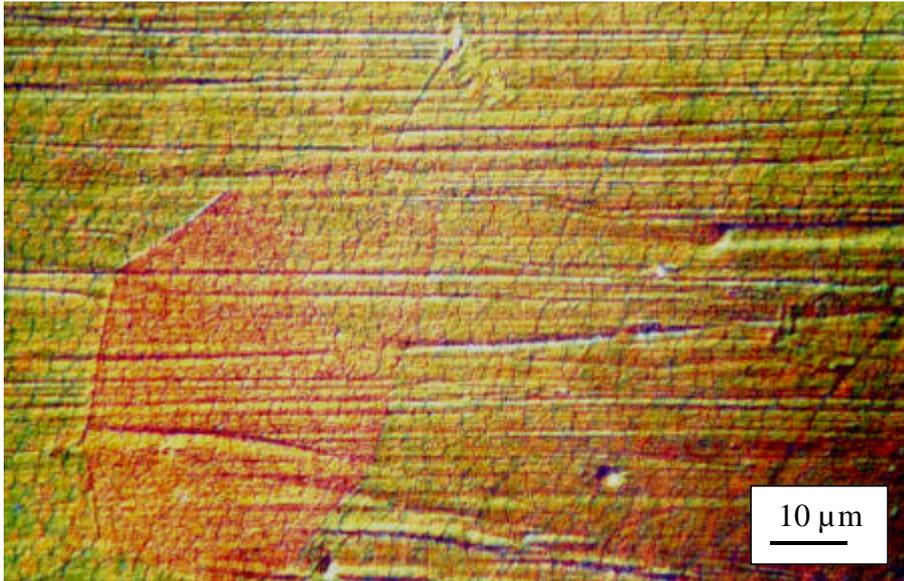


Abbildung 30: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie des Rissmusters einer (111)-orientierten CeO₂-Pufferschicht bei 1000-facher Vergrößerung (1 cm @10 μm)

Diese Art Risse wurde bei (111)-orientierten Pufferschichten beobachtet und scheint für fehlorientierte Puffer typisch zu sein. Sie entsteht unabhängig davon, ob die Ursache für die Fehlorientierung der Pufferschicht in einer zu hohen Substrattemperatur oder in einem zu niedrigen H₂O-Partialdruck liegt.

In (100)-orientierten Puffern ist bei ungeeigneten Depositionsbedingungen ein anderes Rissmuster vorherrschend. Die Pufferschichten zeigen damit in Abhängigkeit von ihrer Orientierung unterschiedliche Rissmuster. In Abbildung 31 ist die differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer 100 nm dicken Pufferschicht bei 1000-facher Vergrößerung dargestellt, die mittels des Zweischritt-Verfahrens bei 700°C auf einem in Wuppertal hergestellten Substrat abgeschieden wurde. Die Risse bilden ein rechteckiges Muster und verlaufen entlang der (100)- und (010)-Achsen des Kristallgitters [82]. Anhand des Rissmusters kann somit auf die Orientierung des Substratbands zurückgeschlossen werden. Bei Verwendung des Zweischritt-Verfahrens war es bei den untersuchten Pufferschichtdicken zwischen 30 und 100 nm nie möglich, rissfreie Pufferschichten herzustellen. Es wurde stets eine Rissbildung auf der gesamten Pufferoberfläche beobachtet. Diese Art von Rissen trat auch bei Schichtdepositionen durch das Einschnitt-Verfahren bei zu hoher Schichtdicke der Pufferschicht auf. Die Schichtdicke, oberhalb derer es bei diesem Verfahren zur Rissbildung kam, lag bei etwa 150 nm, wenn die Depositionstemperatur 700°C betrug. Bei höheren Depositionstemperaturen sinkt die Schichtdicke ab, bei der sich die Risse bilden (gleichzeitig kommt es aber unter Umständen zu einer Veränderung der Pufferorientierung).



Abbildung 31: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie des Rissmusters einer (100)-orientierten CeO₂-Pufferschicht bei 1000-facher Vergrößerung (1 cm @10 μm)

Die zweite Klasse der Rissbildung, bei der die Pufferschicht nur auf vereinzelt Körnern des Substrats Risse aufweist, wurde nur auf Plansee-Substraten beobachtet. Abbildung 32 zeigt eine differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer solchen Pufferschicht bei 1000-facher Vergrößerung. Die abgebildete Pufferschicht wurde mit dem Einschritt-Verfahren bei 700°C auf dem Nickelsubstrat deponiert und hat eine Dicke von 100 nm. Die Oberfläche ist überwiegend rissfrei, auf etwa 5 bis 10% der Substratkörner kommt es aber zu einer vollflächigen Rissbildung, wie sie in Abbildung 32 gezeigt ist. Die Risse erinnern in ihrer Struktur eher an die Risse in den (111)-orientierten Pufferschichten. Allerdings zeigt sich nicht so eine starke Schuppenstruktur; die Risse haben zumeist einen länglichen Charakter mit unregelmäßigen Rändern.

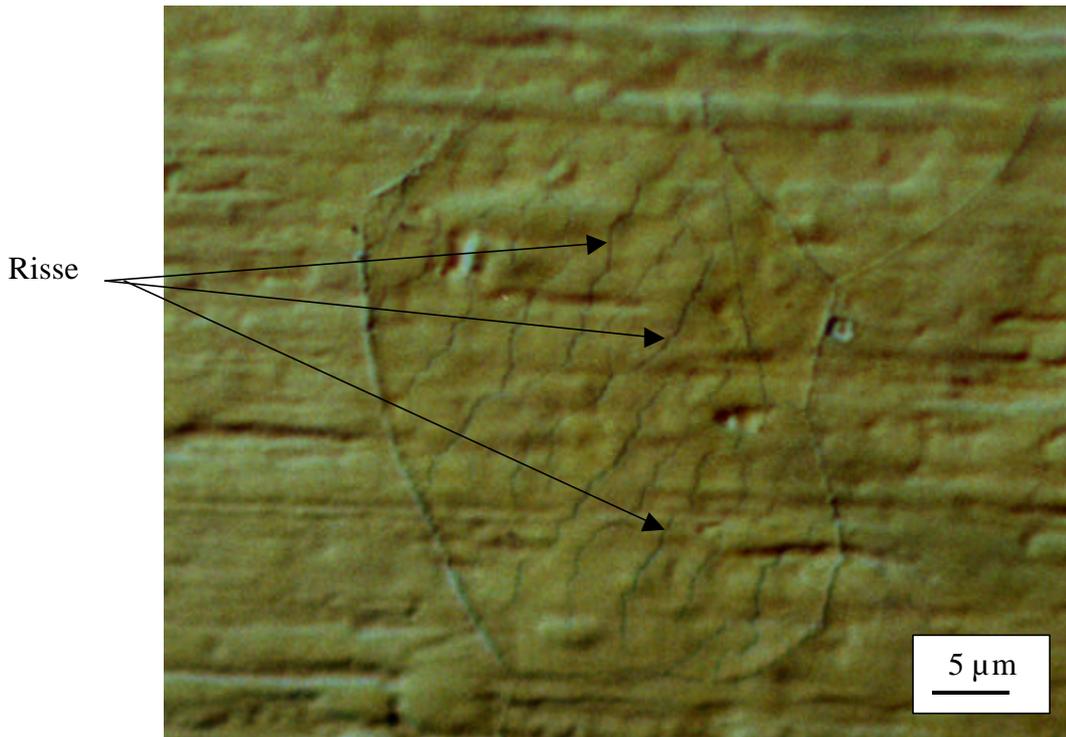


Abbildung 32: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie des Rissmusters einer (100)-orientierten CeO_2 -Pufferschicht bei 2000-facher Vergrößerung (1 cm @ 5 μ m)

Es fällt auf, dass die Körner, auf denen es zu einer Rissbildung kommt, starke Gräben an den Korngrenzen aufweisen. Die Gräben an den Korngrenzen werden als Korngrenzenätzen oder Grooving bezeichnet. Anhand dieses stärkeren Groovings lassen sich diese Körner als fehlorientierte Körner oder Zwillingskörner identifizieren [96, 97]. Die Rissbildung wird daher anscheinend durch ein falsches Wachstum der Pufferschicht ausgelöst. Diese Art von Rissen ist für eine nachfolgende YBCO-Beschichtung tolerabel, da auf den fehlorientierten Körnern ohnehin kein epitaktisches Wachstum des YBCO stattfinden kann, und diese Körner unabhängig von den Rissen damit nicht Teil des Perkolationspfads werden können.

Vollständig rissfreie Pufferschichten konnten auf Substratmaterial vom IFW Dresden hergestellt werden. Die optische Interferenzkontrastmikroskopie (500-fache Vergrößerung) eines solchen Bands ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Bänder vom IFW Dresden zeigen im Vergleich zu den Substraten der von Plansee GmbH wesentlich weniger Walzriefen und glattere Oberflächen (vgl. Kapitel 3.1). Inwiefern sich unterschiedliche Substratrauheiten auf die Rissbildung auswirken, ist bisher unklar. Neben den Korngrenzen und einigen Riefen, die auf den Walzprozess zurückzuführen sind, können in Abbildung 33 keine weiteren Strukturen erkannt werden. Die Pufferschicht ist rissfrei und glatt.

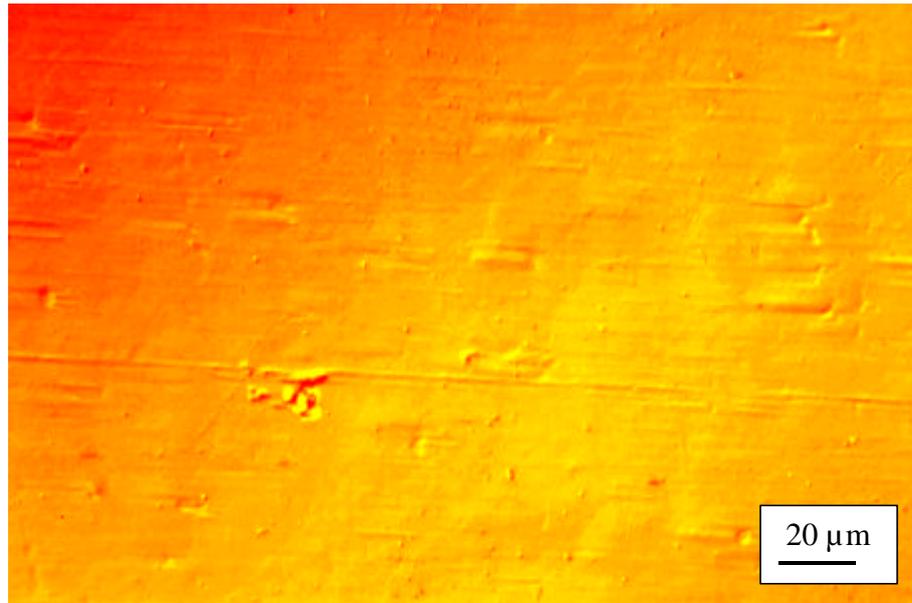


Abbildung 33: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer rissfreien CeO₂-Pufferschicht von 100 nm Dicke auf einem Nickelsubstrat vom IFW Dresden bei 500-facher Vergrößerung (1 cm @20 μm)

Rissbildung bei nachfolgenden Prozessen

Bei der Deposition von YBCO auf den CeO₂-gepufferten Nickelbändern durch den DC-Sputterprozess werden die Substrate auf Temperaturen zwischen 750° und 790°C bei einer Sauerstoffatmosphäre von 1,5 hPa gebracht. Unter diesen Bedingungen kommt es auch bei vor der YBCO-Deposition rissfreien Pufferschichten zu einer Rissbildung, wie sie in Abbildung 34 zu sehen ist.

Die 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 in Form von helleren Auswüchsen im Bereich der Risse zu sehen ist. Diese Art der Rissbildung schädigt daher die Stromtragfähigkeit nachfolgend aufgebrachter YBCO-Schichten in zweifacher Weise. Zum einen wird an den Korngrenzen die Verbindung zwischen den Körnern unterbrochen, zum anderen kann es an den Rissen zu einer verstärkten Nickel- / Nickeloxiddiffusion in den Supraleiter und damit zu einer Vergiftung des YBCO kommen.

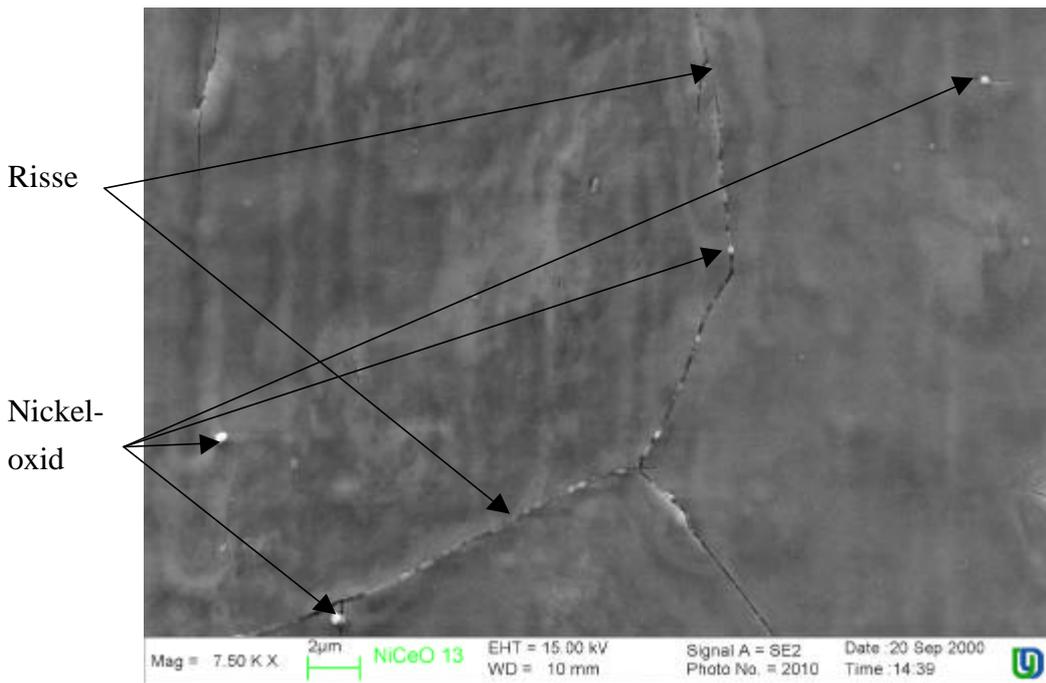


Abbildung 34: SEM-Aufnahme einer 100 nm dicken Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat bei 7500-facher Vergrößerung nach dem Aufheizen auf 760°C in 1,5 hPa O₂

Die Rissentstehung kann zwei Ursachen haben. Eine der Ursachen ist der unterschiedliche lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von CeO₂ und Nickel. Bei CeO₂ liegt dieser Koeffizient bei etwa $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, der des Nickels bei $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Da die Pufferdepositionstemperatur mit 600° - 700°C je nach Substratmaterial signifikant unter der YBCO-Depositionstemperatur liegt, kommt es daher beim Aufheizen auf Temperaturwerte im Bereich von 760°C zu Zugspannungen in der Schicht, da das Nickel sich stärker ausdehnt als das CeO₂. Die relative Längenverschiebung lässt sich aus dem Produkt der Differenz der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der verschiedenen Materialien mit der Temperaturdifferenz zwischen Puffer- und YBCO-Deposition berechnen und beträgt maximal $\Delta\alpha \cdot \Delta T = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot 200 \text{ K} = 4 \cdot 10^{-4}$ oder 0,04%. Ein weiterer Effekt, der zu einer Kompression des CeO₂-Gitters bei den YBCO-Depositionsbedingungen und damit zu zusätzlicher Zugspannung in den Pufferschichten führt, ist eine mögliche O₂-Nachbeladung des CeO₂-Gitters. Nichtstöchiometrisches CeO_{2-x} ist in der kubisch flächenzentrierten Phase stabil bis zu Sauerstoffdefizienzwerten im Bereich von $x = 0,28$ (vgl. Kapitel 1.4.1). Bei Sauerstoffentzug verlängert sich die CeO_{2-x} Gitterkonstante linear von 5,41 Å bei $x = 0$ um etwa 2% bis zum Erreichen von $x = 0,28$ [98]. Die Sauerstoffdefizienz lässt sich aus den veröffentlichten Daten bei Sauerstoffpartialdrücken von etwa 10^{-7} hPa und Temperaturen um etwa 700°C zu etwa $x = 0,01$ nach oben abschätzen, was einer maximalen relativen Gitterverlängerung von etwa 0,08% entspricht [99, 100]. Bei den YBCO-Depositionsbedingungen sollte die Sauerstoffdefizienz gemäß dieser Daten $x = 0,002$ nicht überschreiten. Damit liegen die von einer Sauer-

stoffnachbeladung der Pufferschichten in das Kristallgitter eingebrachten Spannungen nur geringfügig über denen, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verursacht werden. Um die Rissbildung bei den YBCO-Depositionsbedingungen zu verhindern, wurde versucht, die Pufferdepositionstemperatur anzuheben und die CeO_2 -Pufferschicht vor der YBCO-Deposition in Sauerstoffatmosphären langsam mit Sauerstoff zu beladen. Die Erhöhung der Depositionstemperatur führte allerdings zu Problemen mit der Schichtorientierung (vgl. vorherige Abschnitte), sodass dieser Ansatz nicht zum Erfolg führte. Die Versuche, das CeO_2 in O_2 -Atmosphäre aufzudampfen und eine nachfolgende Sauerstoffnachbeladung bei Temperaturen im Bereich der YBCO-Depositionstemperatur durchzuführen, zeigten wenig Erfolge, die Rissbildung zu vermeiden. Als Ansatz zur Vermeidung der Rissproblematik wurde daher das Konzept der einfachen Pufferschicht aufgegeben und versucht, weitere Pufferschichten auf das Band aufzubringen.

3.2.4 Mehrlagige Pufferschichten durch Evaporationsverfahren

Zur Herstellung mehrlagiger Pufferschichten durch Evaporationsverfahren wurden $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Schichtfolgen in-situ mit thermisch-reaktivem Verdampfen (CeO_2) und Elektronenstrahlverdampfen (YSZ) aufgebracht. YSZ wird aufgrund seiner hohen mechanischen Festigkeit als Puffermaterial eingesetzt, um eine Rissbildung verhindern zu können. Als erste Pufferschicht wurden nur noch dünne Schichten aus CeO_2 aufgebracht. Die Schichtdicken lagen im Bereich von 10 bis 30 nm. Die Funktion dieser ersten Schicht besteht nur noch darin, die richtige Orientierung vorzugeben und nachfolgende Schichten unabhängig von der Texturproblematik bei Parametern deponieren zu können, die für eine Rissvermeidung günstiger sind. Eventuell während nachfolgender Depositionen entstehende Risse in der ersten Pufferschicht sollen durch eine genügend dicke, zweite Pufferschicht überwachsen werden [91, 92]. Bei Versuchen, YSZ direkt auf Nickel zu deponieren, konnte kein heteroepitaktisches Wachstum erreicht werden. Andere Gruppen berichten von ähnlichen Problemen, (100)-orientiertes YSZ direkt auf Nickel abzuschneiden [92]. Neue Ergebnisse zeigen, dass dies bei Einlass geringer Mengen von H_2S in den Rezipienten möglich sein soll, da sich dann auf der Nickeloberfläche ein Schwefelgitter anlagert, dass für die richtige Schichtorientierung im YSZ sorgt [101]. Die Schichtdicke der YSZ-Schicht wurde zwischen 100 und 1000 nm variiert. Da YSZ aus verschiedenen Gründen als Substratmaterial für YBCO nur bedingt geeignet ist (vgl. Kapitel 1.2.3), wird für die Pufferarchitektur als abschließende Pufferschicht eine weitere dünne Lage (10 - 30 nm) CeO_2 gewählt.

Wachstumsverhalten der zweiten und dritten Pufferschicht

Die Deposition von weiteren Pufferschichten erwies sich als unkritischer Prozess, wenn die erste CeO_2 -Schicht heteroepitaktisch in (100)-Orientierung auf dem Substrat aufgewachsen

war. Als Parameter wurden bei den Beschichtungsexperimenten die Substrattemperatur, die Schichtdicken, die Aufdampfraten und die Prozessgasatmosphäre in den Depositionsexperimenten variiert. Ein signifikanter Einfluss auf das Wachstumsverhalten konnte nicht festgestellt werden. YSZ wuchs bei allen Substrattemperaturen zwischen 600° und 800°C mit Aufdampfzeiten zwischen 1 und 10 Å/s bei Gesamtschichtdicken zwischen 100 und 1000 nm sowohl in H₂O- als auch O₂-Atmosphären problemlos mit einer (100)-Orientierung auf dem unterliegenden CeO₂ auf und zeigte gute Werte der in-plane- und out-of-plane-Orientierung (vgl. Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen im nächsten Abschnitt). Auch das Wachstum der letzten CeO₂-Schicht stellte kein Problem dar, solange der O₂- oder H₂O-Partialdruck zu einer Durchführung der reaktiven Abscheidung ausreichend ist (größer als $1 \cdot 10^{-6}$ hPa). Die Deposition der Mehrfachpufferschichten wurde daher typischerweise bei den folgenden Parametern durchgeführt:

1. CeO₂-Pufferschichtdeposition durch reaktive thermische Deposition im Anschluss an eine reduzierende Vorbehandlung

Die Substrattemperatur lag bei Verwendung des Dresdner Nickels zwischen 500° und 700°C. Die geringsten Probleme mit der reproduzierbaren Einstellung der Textur und einer Rissbildung wurden bei einem Temperaturwert von 600°C erreicht. Die Substrattemperatur bei Verwendung von Plansee-Substraten lag im Bereich zwischen 600° und 800°C, wobei 700°C der Optimalwert in Bezug auf die Texturausbildung und Vermeidung einer Rissbildung zu sein scheint. Der H₂O-Partialdruck wurde auf Werte zwischen $4 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ hPa eingestellt. Die Aufdampfzeit betrug 1 Å/s. Die Schichtdicke der ersten CeO₂-Schicht wurde anfangs zwischen 10 und 100nm variiert und in späteren Experimenten bei 10 nm belassen.

2. In-situ YSZ-Deposition mit dem Elektronenstrahlverdampfer

Die Depositionstemperatur wurde zwischen 700° und 850°C gewählt, wobei höhere Werte die Neigung zur Rissbildung in nachfolgenden Prozessen verringert haben. Die Schichtdicke der YSZ-Schichten betrug während der Optimierungsphase 100 – 1000 nm, danach 300 nm. Die Aufdampfzeit wurde zu 2 Å/s gewählt. Während des Prozesses stellte sich durch Desorption aus dem Verdampfungsmaterial ein Hintergrundpartialdruck des Wasserdampfs im Bereich von 10^{-5} hPa ein.

3. CeO₂-Pufferdeposition durch thermisch reaktives Aufdampfen

Die Substrattemperatur wurde auf dem Wert der YSZ-Deposition belassen. Durch Wassereinlass wurde der Partialdruck auf Werte oberhalb von $4 \cdot 10^{-6}$ hPa eingestellt. Die Aufdampfzeit betrug 1 Å/s. Die Schichtdicken lagen im Bereich von 40 nm.

Textur

Die Mehrfachpuffer wurden jeweils im Anschluss an die Deposition röntgenografisch mit Θ - 2Θ -Scans untersucht. Einzelne Proben wurden auch mit ϕ - und ω -Scans eingehender charakterisiert. Das Ergebnis einer Θ - 2Θ -Untersuchung ist in Diagramm 17 dargestellt.

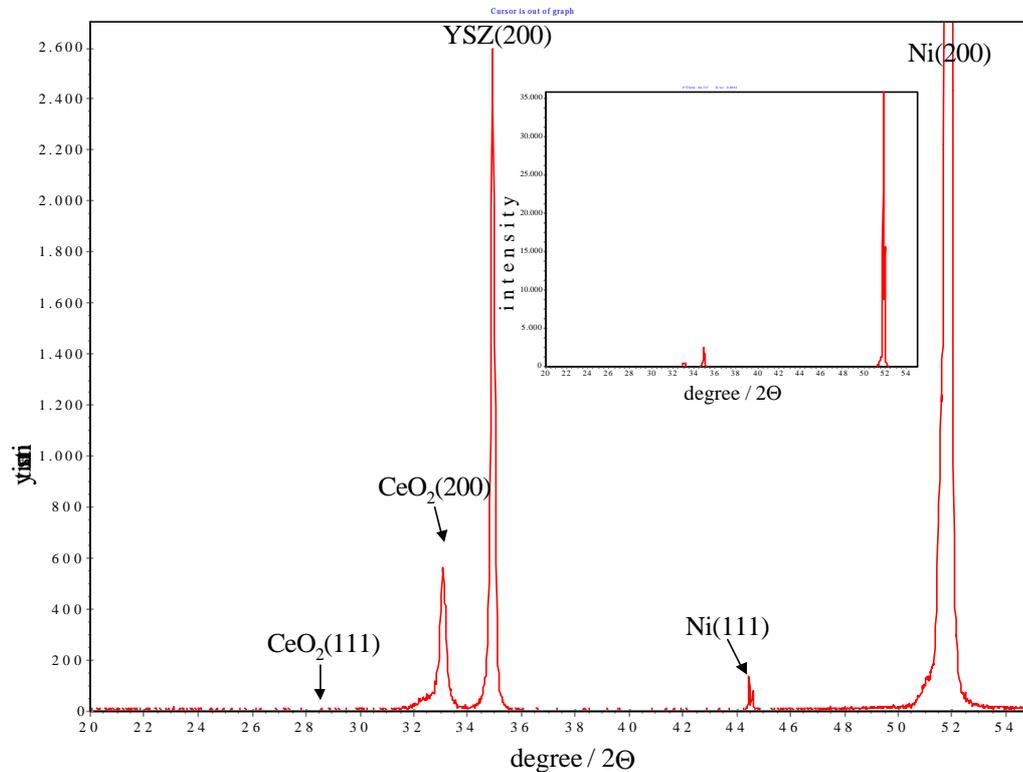


Diagramm 17: Θ - 2Θ -Scan an einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Schicht auf einem Plansee-Substrat

Die gezeigten Untersuchungen wurden erneut an der TU Braunschweig durchgeführt. Das große Diagramm präsentiert den Bereich der Peaks der Puffermaterialien in vergrößerter Auflösung, wodurch der Nickel-Peak nicht vollständig dargestellt wird. Der Inset zeigt das gesamte Spektrum mit vollständigem Nickel-Peak. Wie schon bei den einlagigen Pufferschichten lässt sich wieder erkennen, dass die Puffermaterialien phasenrein in der (100)-Orientierung aufwachsen und keine Fehlorientierung der Puffer nachgewiesen werden kann. Typisch für die Mehrfachpufferschichten ist die leichte Verbreiterung am Fuß des CeO_2 -Peaks bei $33,2^\circ$. Die Ursache für diese Verbreiterung ist bisher ungeklärt. Die Verbreiterung wurde bei allen Pufferschichtsystemen der CeO_2 -YSZ- CeO_2 -Architektur beobachtet. Wahrscheinlich ist die erste Pufferschicht von nur 10 nm Dicke Ursache für dieses Signal. Der verschobenen Lage des Peaks könnte zum Beispiel eine erhöhte Sauerstoffdefizienz zu Grunde liegen. 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 CeO_2 -Gitters bei der geringen Schichtdicke von 10 nm liegen. Allerdings würde hier die Verschiebung eher zu größeren Werten des 2Θ -Winkels erwartet, da das CeO_2 -Gitter sich an der (110)-Diagonalen des Nickels aufbaut, die eine Achslänge von ca. 4,99 Å besitzt und es daher zu einer leichten Stauchung des CeO_2 -Gitters mit einer Achslänge von 5,41 Å kommen könnte. Diese geringfügige Störung des Wachstums macht sich in den ϕ - und ω -Scans jedoch nicht bemerkbar (siehe Diagramm 18).

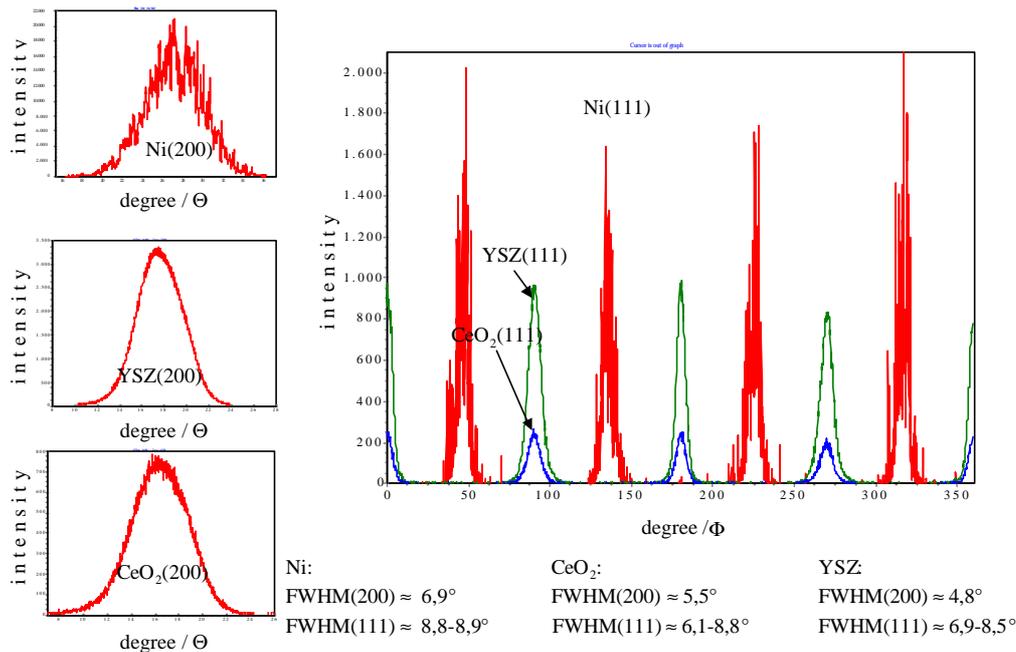


Diagramm 18: In-plane und out-of-plane Texturuntersuchungen an einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Schicht auf einem Plansee-Substrat

Der FWHM-(200)-Wert der Rockingkurven verbessert sich von $6,9^\circ$ beim Nickel auf $5,5^\circ$ im CeO_2 ³⁶ und $4,8^\circ$ im YSZ. Die in-plane-Textur wird nur unter einer geringfügigen Verbesserung vom Substrat übernommen. Der FWHM-(111)-Wert von Nickel beträgt in Abhängigkeit vom vermessenen Peak etwa $8,8^\circ$ bis $8,9^\circ$. Der des CeO_2 liegt zwischen $6,1^\circ$ und $8,8^\circ$ und das YSZ zeigt mit $6,9^\circ$ bis $8,5^\circ$ die beste in-plane-Texturschärfe. Diese Werte sind mit den in der Literatur vorgestellten Bestwerten vergleichbar [102, 103, 90, 91, 92]. Anhand dieser Untersuchungen bestätigt sich wieder, dass die Pufferschichten eine Verbesserung der out-of-plane-Orientierung bewirken.

Vergleicht man die erzielten FWHM-Werte mit denen, die an einlagigen CeO_2 -Puffern erzielt wurden (vgl. Kapitel 3.2.3), so fällt auf, dass die Substratqualität etwas schlechter ist (zuvor:

³⁶ Röntgenografisch kann zwischen der ersten und der dritten Pufferschicht nicht unterschieden werden.

FWHM-(111) $7,3^\circ$, nun: FWHM-(111) $8,9^\circ$) und dass bei den Mehrfachpufferschichten die Verbesserung der FWHM-(200)-Werte in Bezug auf den Wert des Substrats vergleichsweise größer sind (Verbesserung von $7,3^\circ$ auf $6,4^\circ$ bei der Einfachpufferschicht, Verbesserung von $6,9^\circ$ auf $4,8^\circ$ bzw. $5,5^\circ$ bei Mehrfachpufferschicht).

Aus den aufgezeichneten Röntgendaten wurde eine Polfigur für den (111)-YSZ-Peak berechnet, die in Abbildung 35 dargestellt ist.

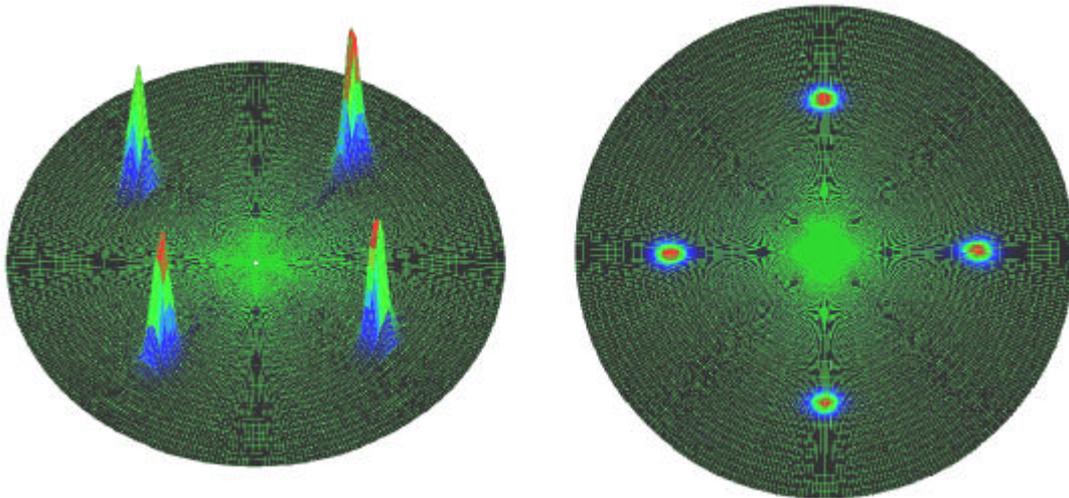


Abbildung 35: Polfigur des (111)-YSZ-Peaks einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Schicht auf einem Plansee-Substrat

Noch einmal lässt sich hier das phasenreine Wachstum an der rein vierzähligen Symmetrie und die gute Texturierung der Pufferschichten an den geringen Durchmessern der Pole erkennen.

Homogenität

Zur Untersuchung der strukturellen Homogenität der Mehrfachpufferschichten wurden erneut Θ - 2Θ -Scans an unterschiedlichen Messpositionen durchgeführt. Diagramm 19 zeigt die Ergebnisse von 16 im Abstand von 6 mm an einem Band durchgeführten Messungen.

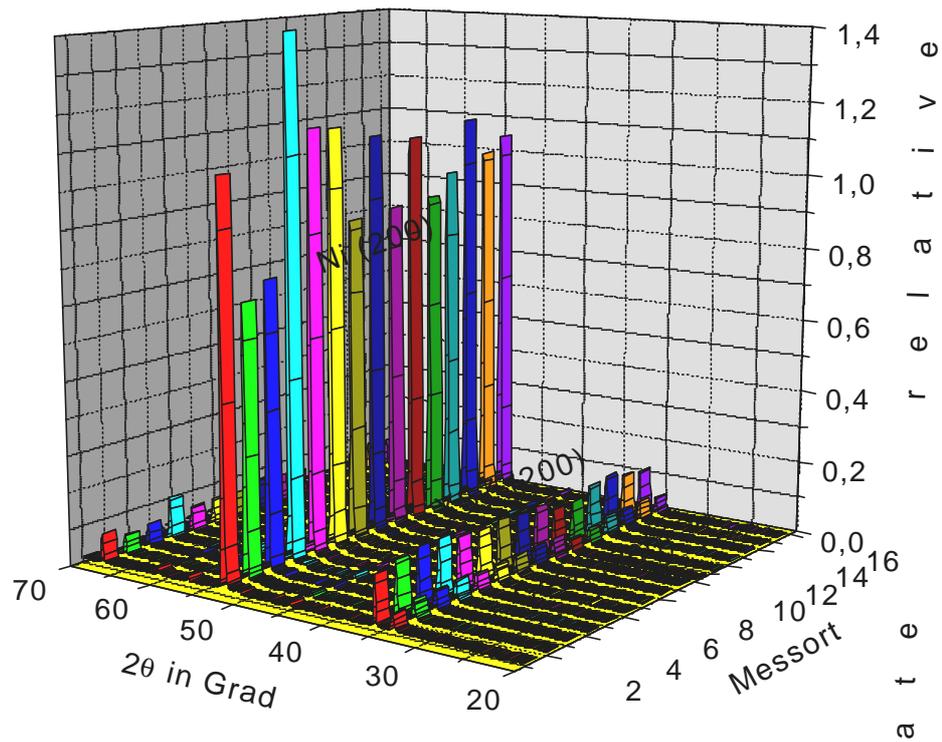


Diagramm 19: Im Abstand von jeweils 6 mm durchgeführte Θ -2 Θ -Scans an einem Nickelband, das auf 100 mm Länge mit $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ beschichtet wurde

Wie schon bei der vergleichbaren Messung an einer einzelnen CeO_2 -Pufferschicht auf Nickel (vgl. Diagramm 16) wurde wieder die als Funktion des Winkels 2Θ aufgenommene Detektorspannung unnormiert aufgetragen. Die korngroßenbedingte statistische Schwankung der Intensität des (200)-Peaks vom Nickelsubstrat beim 2Θ -Wert $51,9^\circ$ ist in Diagramm 19 sehr deutlich zu sehen. Die Intensitäten der Pufferpeaks weisen diese starken Schwankungen nicht auf. Sowohl der (200)-YSZ-Peak bei $34,8^\circ$ als auch der (200)- CeO_2 -Peak bei $32,1^\circ$ besitzen eine über die Bandlänge gleichbleibende Intensität. Eine Ausnahme bilden hier die Messorte 11 und 12, die bei 66 bzw. 72 mm Bandlänge gelegen haben. Hier wurde das Band vor der Röntgenmessung zerschnitten, um es auf dem Probenhalter befestigen zu können. Insofern kann die leicht reduzierte Peakintensität an diesen Messorten auch ein Artefakt sein, allerdings haben die (200)-Nickelpeaks durchschnittliche Intensität. An dem Diagramm kann abgelesen werden, dass die Evaporationsverfahren zur Pufferabscheidung in der Lage sind, auf der gesamten Beschichtungslänge von 100 mm strukturell homogene Pufferschichten abzuscheiden.

Rissbildung nach der Pufferdeposition

Die Rissbildungsneigung im Anschluss an die Pufferdeposition war bei den Mehrfachpufferschichten uneinheitlich. Mehrfachpufferschichten auf Plansee-Substraten zeigten keine Rissbildung, wenn die Depositionstemperatur der ersten Pufferschicht unterhalb von 800°C lag.

Depositionstemperaturen um die 800°C sind ohnehin wegen der sich daraus ergebenden Probleme mit der Textureinstellung unvorteilhaft (vgl. Kapitel 3.2.3). Lag die Depositionstemperatur der ersten Pufferschicht zwischen 600° und 700°C, so waren die hergestellten Pufferschichten stets rissfrei. Abbildung 36 zeigt eine SEM Aufnahme einer CeO₂/YSZ/CeO₂-Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat bei 500-facher Vergrößerung.

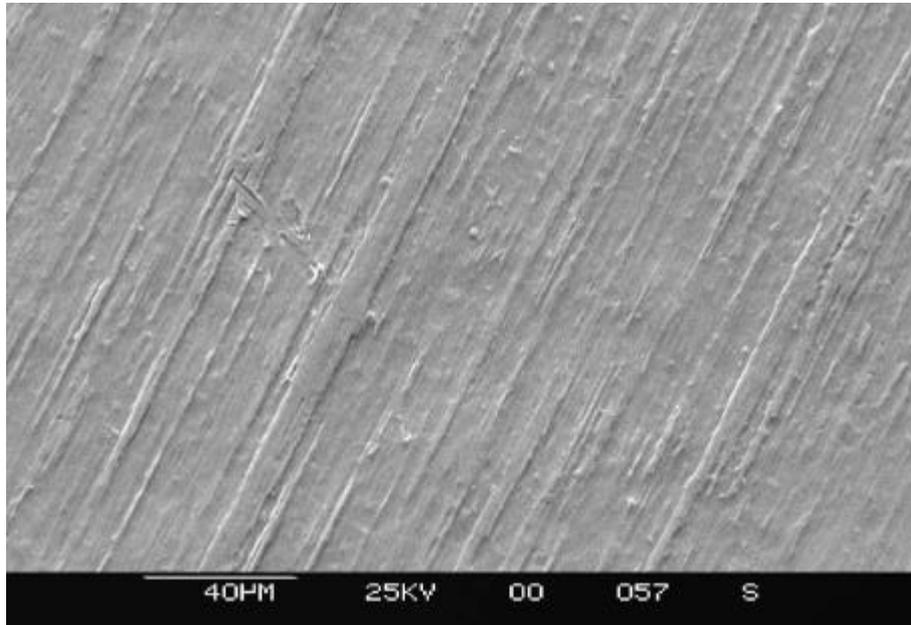


Abbildung 36: SEM-Aufnahme einer rissfreien CeO₂/YSZ/CeO₂-Pufferschicht auf einem Plansee-Substrat bei 500-facher Vergrößerung

Da sich zum Zeitpunkt der Experimente zur Mehrfachpufferdeposition Probleme mit den Plansee-Substraten ergaben (Zunahme fehlorientierter Körner, vgl. Kapitel 3.4.2), wurden die meisten Beschichtungsversuche mit Mehrfachpufferschichten auf Nickelsubstraten vom IFW Dresden unternommen. Auf diesen Substraten muss zum Erreichen reiner (100)-Orientierung der Pufferschichten die Depositionstemperatur der ersten CeO₂-Pufferschicht im Bereich von etwa 500° - 600°C liegen (vgl. Kapitel 3.2.3). Wurden auf diesen Pufferschichten dann weitere Schichten bei höheren Temperaturen um 780°C deponiert, kam es bei etwa 50% der Bänder zu einer Rissbildung in der Pufferschicht. Eine differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer rissdurchzogenen Mehrfachpufferschicht bei 500-facher Vergrößerung ist in Abbildung 37 dargestellt.

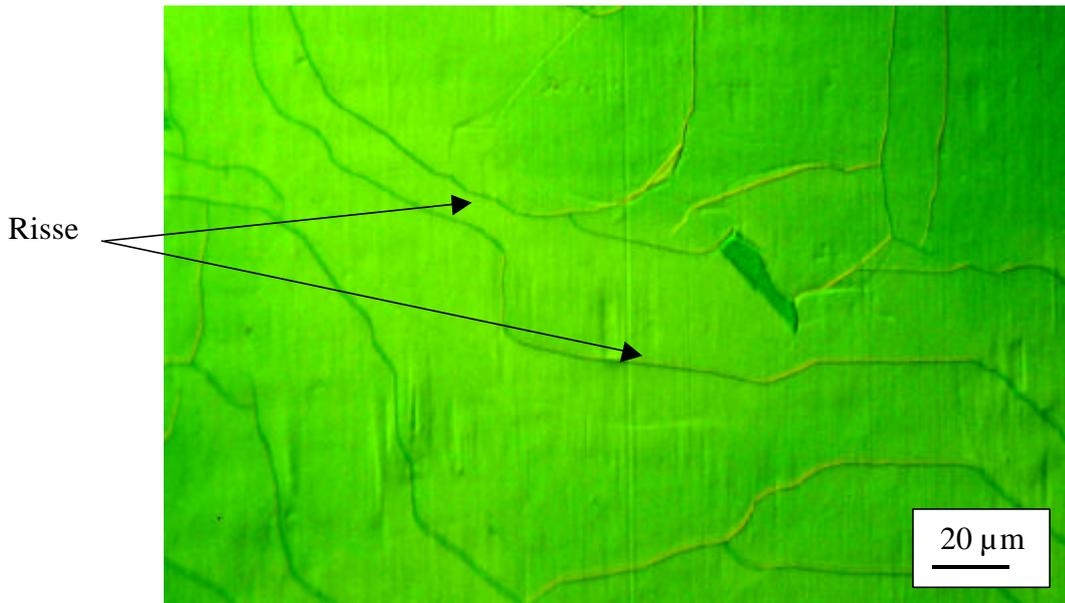


Abbildung 37: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer rissdurchzogenen $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Pufferschicht auf einem Nickelsubstrat des IFW Dresden bei 500-facher Vergrößerung (1 cm @20 μm)

Der Verlauf der Risse ist teilweise mit, teilweise allerdings auch ohne Korrelation zu den Korngrenzen im unterliegenden Nickelsubstrat. Defekte, Riefen oder Verunreinigungen auf dem Substrat sind oftmals Ausgangspunkt der Risse. Die Ursache dieser Rissbildung wird im relativ großen Temperaturunterschied zwischen der ersten und den nachfolgenden Pufferdepositionen vermutet, da Mehrfachpuffer, bei denen die erste Pufferschicht bei 700°C abgeschieden wurde, nach der Pufferdeposition keine Rissbildung zeigten. Bei diesen Schichten ergab sich aber das Problem der nicht reproduzierbaren Orientierung, die sowohl von Experiment zu Experiment als über die Länge des Bands zwischen (100)-, (111)- und Mischorientierungen schwankte.

Andere auf Dresdner Nickel abgeschiedene Mehrfachpuffer zeigten im Anschluss an die Deposition keine Risse. Abbildung 38 zeigt die differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer solchen Mehrfachpufferschicht bei 500-facher Vergrößerung. Bis auf Korngrenzen im Nickel und Spuren des Walzprozesses sind in den Pufferschichten keine Strukturen zu erkennen. Die Schichtdicken lagen bei dieser Mehrfachpufferschicht bei 10 nm CeO_2 , 100 nm YSZ und 40 nm CeO_2 . Anhand der durchgeführten Versuchsreihen lässt sich der Eindruck gewinnen, dass die Rissbildungsneigung mit dicker werdender YSZ-Schicht zunimmt. Aufgrund der relativ geringen Anzahl von nur fünf Experimenten, die in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden, ist eine abschließende Beantwortung jedoch schwierig. Es war bisher nicht möglich, die Rissbildung in den Mehrfachpufferschichten reproduzierbar zu vermeiden, wenn gleichzeitig die Textur der Schichten reproduzierbar sein sollte.

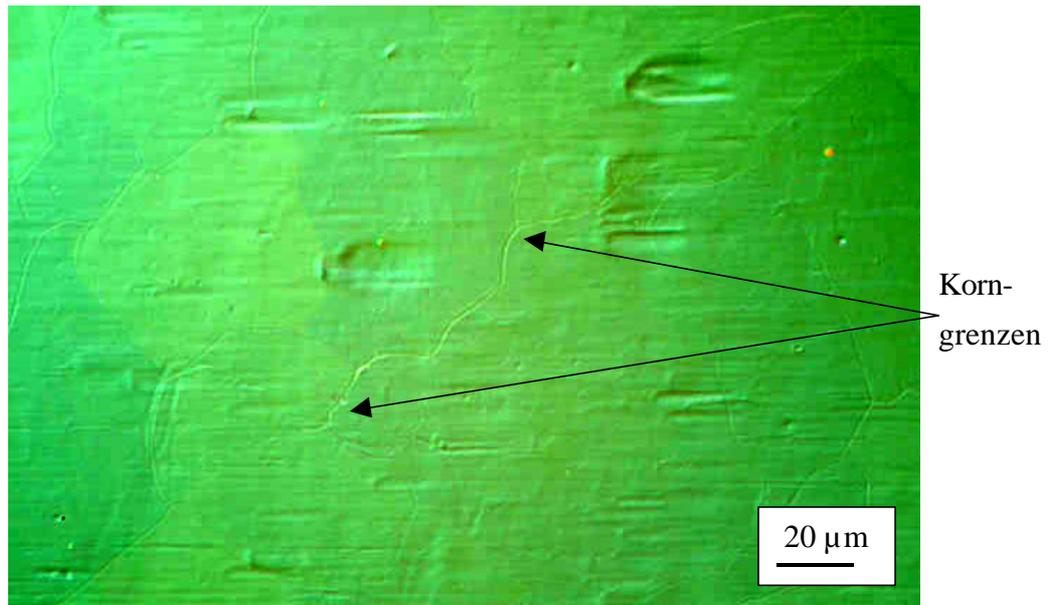


Abbildung 38: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer rissfreien $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Pufferschicht auf einem Nickelsubstrat des IFW Dresden bei 500-facher Vergrößerung (1 cm @20 μm)

Rissbildung bei nachfolgenden Prozessen

Setzt man die evaporierten Mehrlagenpufferschichten den YBCO-Depositionsbedingungen (zwischen 760° und 790°C bei 1,5 hPa O_2 -Partialdruck) aus, so kommt es zu einer Rissbildung in den Pufferschichten. Die Rissdichte ist stark von den Depositionsbedingungen der Pufferschichten und von den Bedingungen in den nachfolgenden Prozessen abhängig. Mehrfachpufferschichten, die eine Schichtstruktur von 10 nm CeO_2 , 300 nm YSZ und abschließenden 40 nm CeO_2 besitzen und bei denen die Pufferschichten bei 700°C auf Plansee-Substraten deponiert wurden, zeigten eine sehr starke Rissbildungsneigung in nachfolgenden Prozessen. Die Rissstrukturen waren nicht immer vergleichbar, sondern von der Temperatur abhängig, der die Pufferschicht ausgesetzt wurde. Abbildung 39 zeigt eine differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer solchen Probe bei 1000-facher Vergrößerung. Die gezeigte Probe wurde sechs Stunden einer Temperatur von etwa 775°C bei einem O_2 -Partialdruck von 1,5 hPa ausgesetzt, um die YBCO-Beschichtungseinflüsse zu simulieren, und dabei trotzdem die Oberfläche analysierbar zu lassen. Bei der gezeigten Abbildung zeigen die Risse bevorzugt Winkel von 45° oder 90° . Ein Zusammenhang des Rissverlaufs mit den Korngrenzen im Substrat scheint nicht gegeben zu sein. Die Pufferschichten zerreißen fast vollständig in Bereiche, die nur noch über sehr schmale Stege miteinander verbunden sind. Dadurch wird erwartet, dass die Stromtragfähigkeit von YBCO-Schichten auf solchen Pufferschichten sehr gering ist.

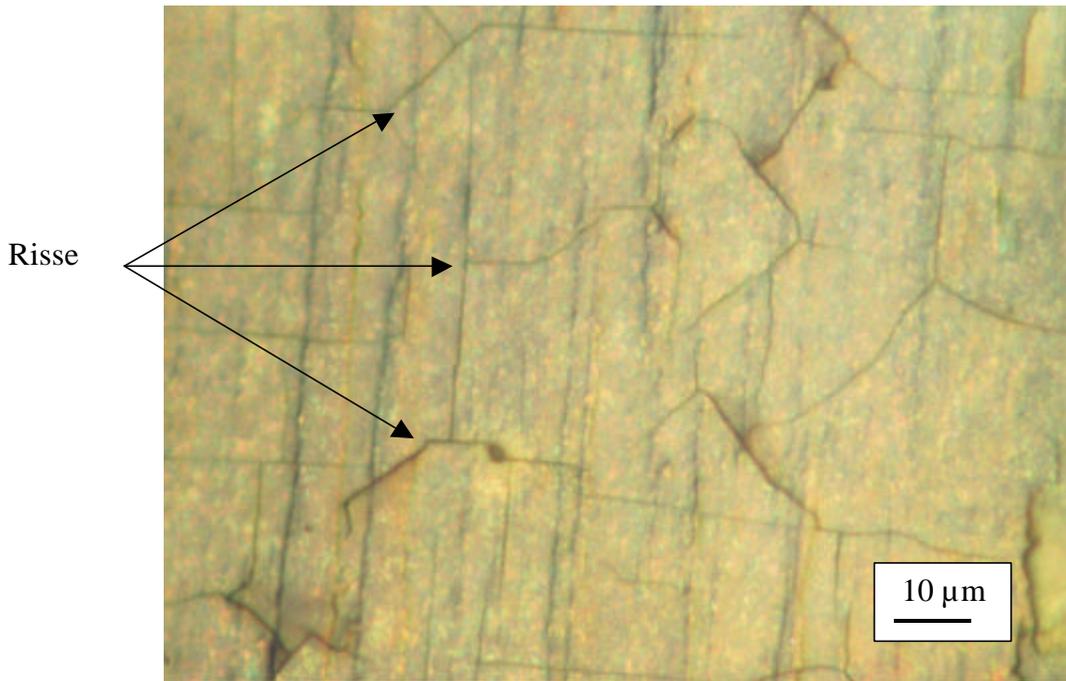


Abbildung 39: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie (1000-fache Vergrößerung) von Rissen in einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Pufferschicht (Depositionstemperatur 700°C) nach sechs Stunden bei 775°C in 1,5 hPa Sauerstoff (1 cm @10 μm)

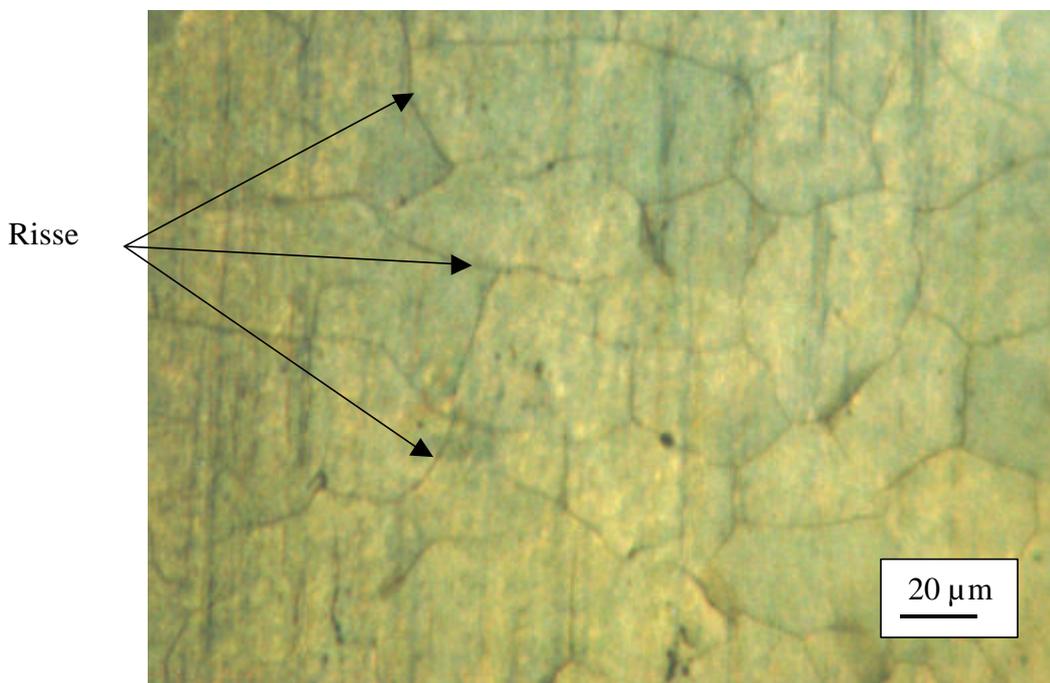


Abbildung 40: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie (500-fache Vergrößerung) von Rissen in einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Pufferschicht (Depositionstemperatur 700°C) nach sechs Stunden bei 750°C in 1,5 hPa Sauerstoff (1 cm @20 μm)

Wurden die Pufferschichten geringfügig niedrigeren Temperaturen in Sauerstoff ausgesetzt, so entstanden andere Rissstrukturen. Abbildung 40 zeigt eine differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer Probe bei 500-facher Vergrößerung, die zuvor sechs Stunden bei 750°C einer Sauerstoffatmosphäre von 1,5 hPa ausgesetzt war. Die Risse verlaufen bevorzugt entlang der Korngrenzen. Die Pufferschichten zerreißen in einzelne Schollen ohne Zusammenhalt, wodurch die Stromtragfähigkeit nachfolgend aufgebrachtener YBCO-Schichten extrem stark minimiert wird. Wegen der unterschiedlichen Rissstrukturen, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen der Nachbehandlung ergeben, lag die Vermutung nahe, dass einer der rissauslösenden Mechanismen in thermischen Verspannungen liegt, die aus den unterschiedlichen Depositionstemperaturen der Pufferschichten und des YBCO und aus unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Puffermaterial und Substrat resultieren. Eine gewisse Zufälligkeit der entstehenden Rissmuster ist aber ebenfalls nicht vollständig auszuschließen.

Zur Verminderung der Rissbildung wurde die Depositionstemperatur für die Pufferschichten zwei und drei von 700° auf 850°C und damit auf eine Temperatur oberhalb der zur YBCO-Deposition benötigten Temperaturen angehoben. Damit sollten vor der YBCO-Deposition eher Schub- als Zugspannungen in die Schichten eingebracht werden. Durch diese Maßnahme ließ sich die Rissbildungsneigung in den Pufferschichten in der Tat verringern, aber nicht vollständig beseitigen. Abbildung 41 zeigt eine differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer solchen Probe bei 500-facher Vergrößerung. Die Rissbildung ist bei dieser Probe stark unterdrückt, allerdings treten an einigen Korngrenzen immer noch Risse in den Pufferschichten auf. Die Abbildung zeigt im mittleren Bereich des Ausschnitts Risse, die entlang einer Korngrenze verlaufen. Aufgrund der mangelnden Tiefenschärfe des Bildes ist die Aufwerfung der Pufferschicht in der Umgebung des Risses nicht gut erkennbar³⁷. Im Unterschied zur Rissbildung an den anderen Proben bilden sich hier allerdings keine isolierten Inseln, sondern die Risse verlaufen zumeist nur an einer Seite eines Kornes. Dadurch werden mögliche Perkolationspfade zwar gestört, aber nicht mehr vollständig unterbrochen.

³⁷ Hierfür muss die Schärfereinstellung am Mikroskop variiert werden.

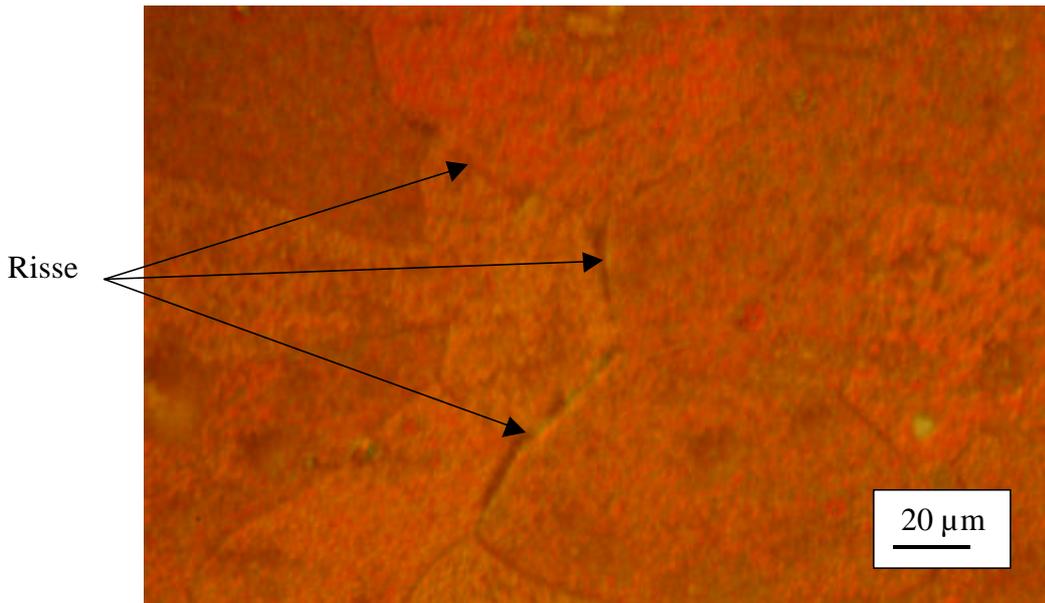


Abbildung 41: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie (500-fache Vergrößerung) von Rissen in einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Pufferschicht (Depositionstemperatur für YSZ und CeO_2 850°C) nach sechs Stunden bei 750°C in 1,5 hPa Sauerstoff (1 cm @20 μm)

Durch die erhöhten Temperaturen der Pufferabscheidung konnte die Verringerung der Rissbildungsneigung während der Sauerstoffbehandlung reproduzierbar erreicht werden. Die Rissbildung direkt nach der Pufferdeposition wurde jedoch durch die Abscheidung der Puffer bei höheren Substrattemperaturen eher begünstigt.

Die immer noch vorhandene Rissbildungsneigung bei YBCO-Depositionsbedingungen deutet darauf hin, dass es neben den thermischen Spannungen mindestens einen weiteren Mechanismus gibt, der zur Rissbildung bei hohen Temperaturen und in Sauerstoffatmosphäre führt. In der Literatur finden sich Hinweise, dass YSZ ein ähnliches Verhalten seiner Gitterparameter bei Sauerstoffdefizienz zeigt wie CeO_2 [104, 105]. Quantitative Ergebnisse, die denen vom CeO_2 vergleichbar wären [98, 99, 100], konnten jedoch nicht gefunden werden. Es scheint notwendig, die Pufferschichten mit einer geringeren Sauerstoffdefizienz herzustellen, damit es in der Sauerstoffatmosphäre während der YBCO-Deposition nicht zur Rissbildung kommt. Deshalb wurden die Depositionsparameter dahingehend geändert, dass nun während der Deposition der zweiten und der dritten Pufferschicht Sauerstoff in den Rezipienten eingelassen wurde, um die Sauerstoffbeladung der Pufferschichten zu erhöhen. Dies wurde bei Sauerstoffpartialdrücken bis zu 10^{-4} hPa durchgeführt, was dem höchstmöglichen Druck entspricht, bei dem die Verdampfer betrieben werden können. Oberhalb von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ hPa brechen die Aufdampfraten zusammen, da die mittlere freie Weglänge im Vakuumrezipienten zu gering wird und kaum noch Teilchen ohne Kollision zum Substrat gelangen können. Anscheinend ist aber auch bei derart hergestellten Pufferschichten die Sauerstoffdefizienz noch zu hoch, da keine Abnahme der Rissbildung in nachfolgenden Prozessen bemerkt werden

konnte. Auch der Versuch, die Pufferschichten „schonend“ mit sehr langsamen Aufheizrampen in unterschiedlichen Sauerstoffatmosphären zwischen 10^{-4} und 10^0 hPa bei Temperaturen bis hinauf zu 780°C nachträglich mit Sauerstoff zu beladen, brachte keinen Fortschritt zur Vermeidung der Risse. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich, dass die Rissbildung in den Pufferschichten bei 780°C schon bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-3} hPa einsetzt und die Rissdichte zu höheren Partialdrücken hin nur noch geringfügig zunimmt. Dies bedeutet, dass der Sauerstoff zur Vermeidung der Rissbildung schon während der Deposition in die Schichten eingebaut werden und der dazu notwendige Sauerstoffpartialdruck deutlich oberhalb von 10^{-4} hPa liegen muss. Gleichzeitig zeigt das Einsetzen der Rissbildung bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-3} hPa aber auch, dass die Rissbildung in der Tat eine Folge des Sauerstoffs ist und nicht einfach durch das erneute Aufwärmen der Pufferschichten auftritt.

Die Forderung nach Sauerstoffpartialdrücken oberhalb von 10^{-4} hPa kollidiert mit der Verwendung der Evaporationsverfahren oder verlangt nach einer lokalen Überhöhung des Partialdrucks in Substratnähe durch gerichteten Gaseinlass. Dieser letztgenannte Ansatz wurde experimentell bisher noch nicht verfolgt, scheint jedoch bei anderen Gruppen erfolgreich zu sein [106].

Es wurde nun versucht, die zweite und dritte Pufferschicht durch den Prozess der Sputterdeposition aufzubringen, da hier – bedingt durch die höheren Prozessdrücke³⁸ – höhere Sauerstoffpartialdrücke durch entsprechenden Gaseinlass einfach zu erreichen sind. Auf diese Weise sollte die Rissbildungsneigung verringert werden.

3.3 Pufferschichtherstellung durch Sputterverfahren

Die HF-Sputterapparatur war die erste der fertiggestellten Apparaturen. Daher wurde zu Beginn des Forschungsprojektes damit begonnen, CeO_2 -Schichten auf Nickelbändern abzuscheiden. Zunächst war es jedoch nicht möglich, texturierte Pufferschichten abzuscheiden, da zum einen die Substrate von ungenügender Qualität waren, zum anderen die reduzierende Vorbehandlung der Substrate noch nicht bei den richtigen Parametern durchgeführt wurde [107]. Daher wurden die Experimente mit dem HF-Sputterverfahren zunächst eingestellt. Erst nach der Entwicklung des Verfahrens der thermischen reaktiven Deposition wurden die Arbeiten vor dem Hintergrund der dort gewonnenen Erfahrungen erneut aufgenommen. Im Vergleich zu den Evaporationsverfahren werden die Vorteile der HF-Sputterdeposition vor allen Dingen in der kostengünstigeren Technologie (vgl. Kap. 2.2.2) gesehen. Ein weiterer Vorteil könnte in einer dichteren Mikrostruktur gesputterter Schichten liegen [108]. 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.

³⁸ Beim HF-Sputtern werden zur Abscheidung von Oxiden Prozessdrücke bis zu etwa 10^{-1} hPa verwendet.

3.3.1 CeO₂-Pufferschichten durch HF-Sputtern

Zur Pufferdeposition wurden die gereinigten Bänder in die Apparatur eingebaut und in einer Ar/H₂-Atmosphäre von 1 hPa auf Depositionstemperaturen im Bereich von 700°C aufgeheizt und anschließend bei einem Prozessgasdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ hPa Ar/H₂ mit CeO₂ von etwa 100 nm Schichtdicke besputtert. Der Target-Substrat-Abstand betrug bei diesen Prozessen 50 mm, die Sputterleistung 100 W. Die so hergestellten Pufferschichten wurden im Anschluss an die Pufferdeposition röntgenografisch mit Θ -2 Θ -Scans untersucht. Auch bei der Pufferabscheidung durch HF-Sputtern erwies sich die reduzierende Vorbehandlung als Schlüssel zur Deposition texturierter Pufferschichten. Allerdings ergaben sich Probleme mit der Reproduzierbarkeit der erwünschten (100)-Textur. Zumeist hatten die hergestellten Schichten eine (111)-Orientierung. Es wird vermutet, dass der nicht aktiv kontrollier- und regelbare Wasserdampfpartialdruck hierfür verantwortlich sein könnte. Ein weiterer Grund für die häufig auftretende Fehlorientierung könnte in einer zu hoch gewählten Depositionstemperatur liegen. Aus der Literatur ist allerdings bekannt, dass die HF-Sputterdeposition (100)-orientierter Pufferschichten auf Nickel problematisch ist [109, 82]. Demnach stellt sich das Verfahren zur Deposition erster Pufferschichten weniger geeignet dar. Ein weiterer Nachteil der HF-Sputterdeposition besteht in der lateral inhomogenen Beschichtungsrate. Die Inhomogenität ergibt sich durch die Verwendung einer Magnetronkathode (vgl. Kapitel 2.2.2). Bei stationären Beschichtungen entsteht dadurch eine über die Bandfläche inhomogene Pufferschichtdicke. Besonders in Hinblick auf das Überschreiten kritischer Schichtdicken, oberhalb derer es zu Rissbildung kommt, sind ungleichmäßige Pufferschichtdicken ungünstig. Das HF-Sputtern wurde daher zunächst zur Abscheidung erster CeO₂-Puffer auf Nickel nicht weiter verfolgt. In zukünftigen Experimenten soll dieses Verfahren noch einmal modifiziert und weiter untersucht werden. Mögliche Ansätze könnten sein, durch eine Regelung des Wasserdampfpartialdrucks während des Sputterprozesses und durch das Auffinden geeigneter Depositionstemperaturen das Wachstumsverhalten des CeO₂ in reproduzierbarer Weise kontrollieren zu können. Ein weiterer Ansatzpunkt könnte der Einlass von H₂S zu Beginn der Abscheidung erster Pufferschichten sein, wodurch sich auf den Nickeloberflächen ein Schwefelgitter bildet, dass zu einer starken Texturvermittlung führt [101].

3.3.2 Mehrlagige Pufferschichten durch HF-Sputtern

Die Deposition der Pufferschichten zwei und drei durch HF-Sputtern gliedert sich in zwei aufeinanderfolgende Prozesse, zwischen denen das Vakuum gebrochen und das YSZ-Target anlagebedingt gegen ein CeO₂-Target ausgetauscht werden muss. Zur Deposition wird ein 60 mm langes Bandstück, das mittels der reaktiven thermischen Deposition mit 30 nm CeO₂ beschichtet wurde, in den Substratheizer eingebaut und bis zum Abschluss der Pufferdepositionen im Heizer belassen.

YSZ-Beschichtung

Für die YSZ-Beschichtung wurden die CeO₂-gepufferten Nickelbänder in einer Ar/H₂-Atmosphäre von 1 hPa auf Temperaturen im Bereich von 780°C aufgeheizt und danach die YSZ-Deposition bei einem Ar/H₂-Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ hPa gestartet. Der Target-Substrat-Abstand betrug 50 mm, die Sputterleistung 100 W. 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 300 nm Schichtdicke fortgesetzt. Durch den Wechsel des Prozessgases stellte sich ein Sauerstoffpartialdruck im Bereich von $4 \cdot 10^{-3}$ hPa ein, der für eine möglichst geringe Sauerstoffdefizienz der Puffermaterialien sorgen sollte. Nach dem Depositionsprozess wurde Heizer abgeschaltet. Die Vakuumkammer wurde nach dem Erreichen einer Heizertemperatur unter 100°C belüftet und das Target gewechselt.

CeO₂-Beschichtung

Vor der abschließenden CeO₂-Beschichtung wurden die mit der CeO₂/YSZ-Doppellage beschichteten Bänder in einer Ar/O₂-Atmosphäre von $2 \cdot 10^{-2}$ hPa auf die Depositionstemperatur von ca. 780°C aufgeheizt. Danach wurden in einer Stunde etwa 100 nm CeO₂ bei einem Target-Substrat-Abstand von 50 mm und einer Sputterleistung von 100 W deponiert.

Textur

Die mehrlagigen Pufferschichten wurden mit Θ -2 Θ -Scans untersucht. Das Ergebnis einer solchen Untersuchung ist in Diagramm 20 dargestellt. Anhand des Röntgenscans lässt sich erkennen, dass die Puffer in einer reinen (100)-Orientierung aufgewachsen sind und im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten fehlorientierten Anteile besitzen. 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.

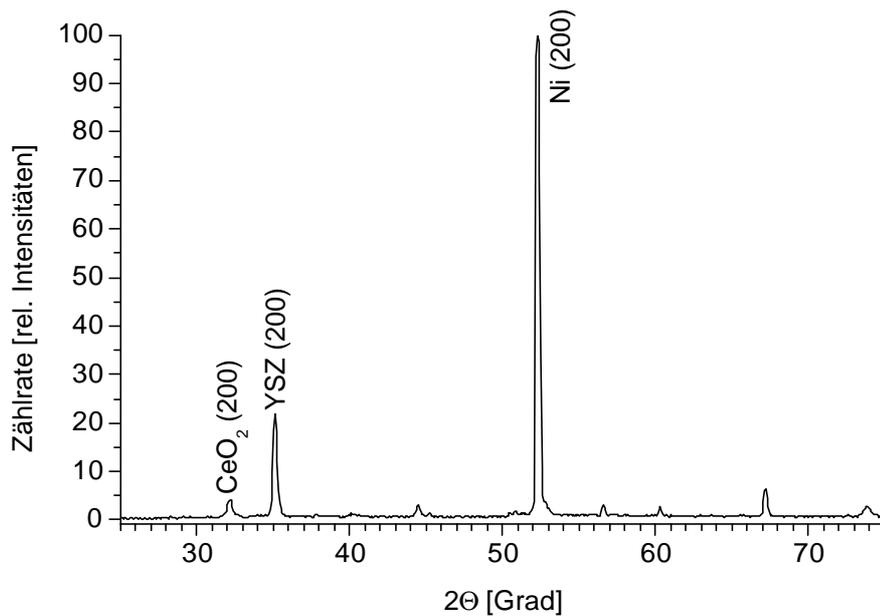


Diagramm 20: Θ - 2Θ -Scan einer gesputterten Mehrlagenpufferschicht

Rissbildung

Zur Untersuchung der Rissbildungsneigung der gesputterten mehrlagigen Pufferschichten wurden SEM-Untersuchungen an den Schichten vorgenommen. Es wurde nun nicht mehr zwischen einer Rissbildung direkt nach der Pufferdeposition und nach anschließenden Heizprozessen in Sauerstoffatmosphären unterschieden, da die Pufferschichten schon bei Sauerstoffpartialdrücken von $4 \cdot 10^{-3}$ hPa abgeschieden wurden. Diese Sauerstoffpartialdrücke führten in evaporierten Mehrlagenpuffern zu einer Rissbildung. Abbildung 42 zeigt die Elektronenmikroskopie der Oberfläche einer $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Schicht in 1000-facher Vergrößerung. Bei dieser Auflösung sind keine Risse zu erkennen. Allerdings scheint die Oberfläche der gesputterten Pufferschichten etwas rauer zu sein als die der evaporierten Mehrfachpuffern. Ein genauer Vergleich ist jedoch schwierig, da von den evaporierten Mehrfachpufferschichten auf Nickelsubstraten vom IFW Dresden nur optische Interferenzkontrastmikroskopien vorliegen, die aufgrund ihrer geringen Tiefenschärfe tendenziell einen eher glatteren Eindruck der Oberflächenmorphologie vermitteln. Die sich über die ganze Breite des Bildes erstreckende „Spur“ ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Defekt, der vermutlich während des Walzprozesses durch Verunreinigungen oder Rauheit der Walzen auf dem Substrat entstanden ist.

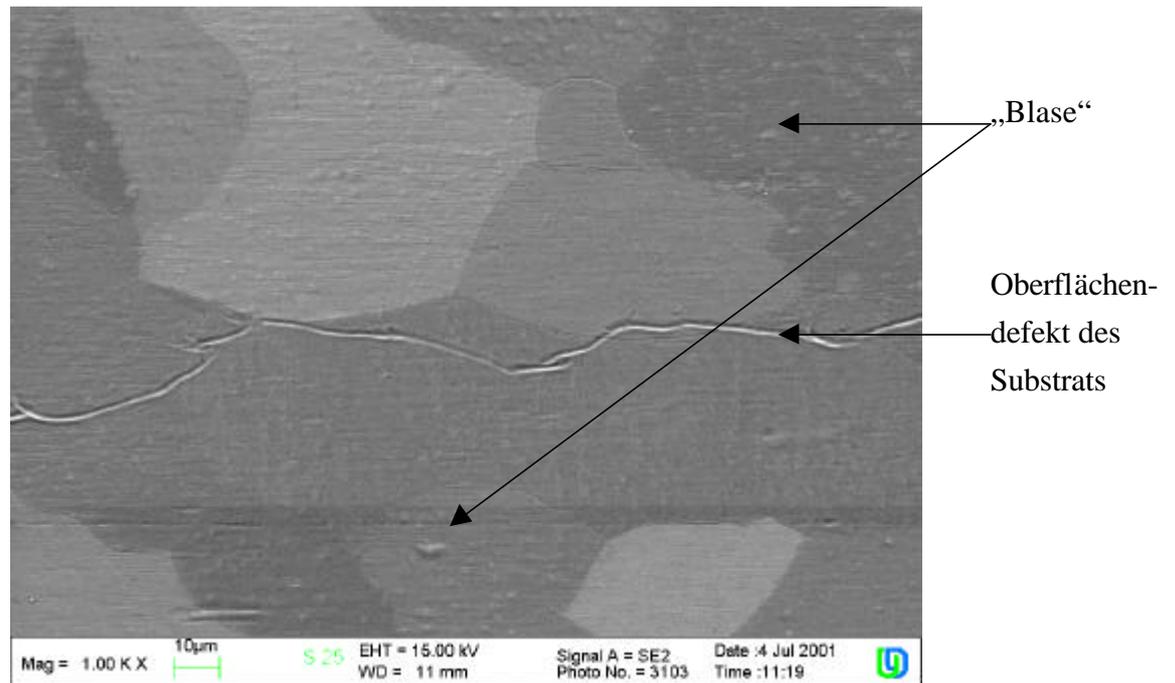


Abbildung 42: SEM-Aufnahme der Oberfläche einer gesputterten $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Mehrfachpufferschicht bei 1000-facher Vergrößerung

Auf der Substratoberfläche erscheinen blasenähnliche Strukturen, deren Ursprung bisher unklar ist. Es könnte sich um eine lokale Oxidation des unterliegenden Nickelsubstrats handeln. Hier werden zukünftig weitere SEM-Untersuchungen zur Klärung beitragen müssen. Bei sehr starken Vergrößerungen konnten rissähnliche Strukturen in den Pufferschichten entdeckt werden. Abbildung 43 zeigt im linken Teil eine SEM-Aufnahme der schon in Abbildung 42 gezeigten Mehrfachpufferschicht bei 10.000-facher Vergrößerung. Im rechten Teil ist der links grün umrandete Ausschnitt bei 100.000-facher Vergrößerung dargestellt. Bei dieser Struktur könnte es sich um einen Riss mit einer geschätzten Breite von etwa 5–10 nm handeln. Ob die Struktur aber tatsächlich ein Riss oder eventuell nur eine Versetzung, ein Spalt oder eine Stufe ist, konnte am SEM nicht weiter geklärt werden, da die Auflösungsgrenze bei Vergrößerungen von 100.000 erreicht ist. Falls es sich um einen Riss handeln sollte, scheint dieser sich jedoch nicht durch die gesamte Pufferdicke zu ziehen, oder aber er ist zu schmal, um einer Diffusion von NiO an die Oberfläche als Pfad zu dienen. NiO müsste bei den SEM-Aufnahmen ansonsten als helle Ausscheidung in der Nähe des Risses sichtbar sein. Durch die geringe Länge von nur etwa zwei Mikrometern und die Breite von nur etwa 10 nm sind diese Strukturen jedoch für die Stromtragfähigkeit nachfolgend aufgebrachtter YBCO-Schichten weniger von Bedeutung als die Risse, die sich in thermisch evaporierten Pufferschichten bei Sauerstoffnachbeladung bilden, da die Perkolationspfade weniger gestört werden.

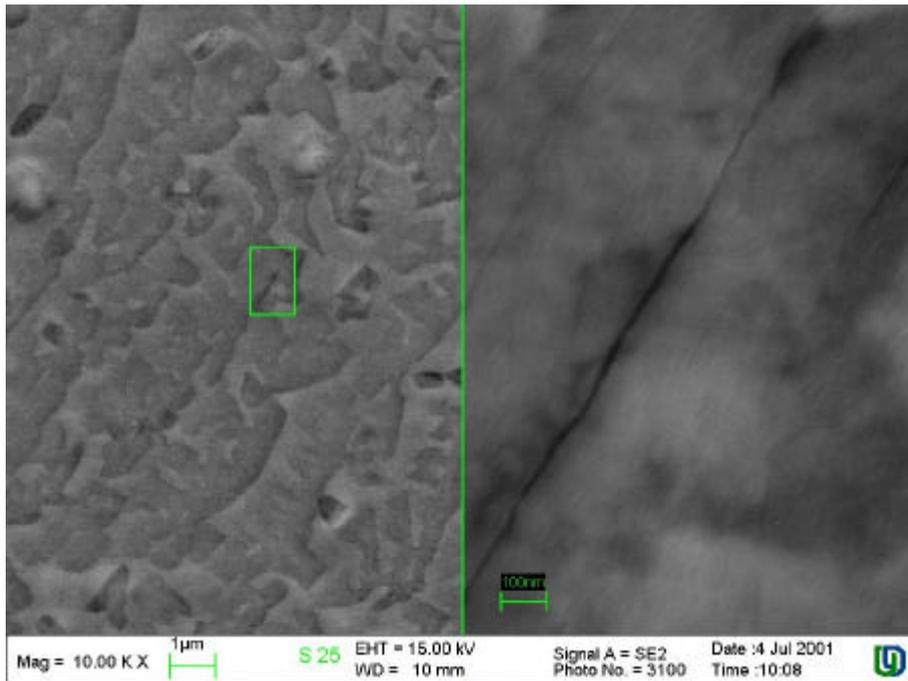


Abbildung 43: SEM-Aufnahme einer rissähnlichen Struktur in der Oberfläche einer gesputterten $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Mehrfachpufferschicht bei 10.000-facher Vergrößerung (links) und 100.000-facher Vergrößerung (rechts)

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 43 bestätigen auch den Eindruck, dass die gesputterten Mehrlagenpufferschichten eine rauere Oberfläche aufweisen als die evaporierten. Es ist bisher ungeklärt, ob die Rauheit einen negativen Einfluss auf das nachfolgende YBCO-Wachstum hat. Die Ergebnisse der YBCO-Beschichtungen an gesputterten Mehrlagenpuffern deuten jedoch nicht darauf hin (vgl. Kap 3.4.3).

Ob die beobachtete Rissfreiheit in der Tat auf eine geringere Sauerstoffdefizienz der Pufferschichten zurückzuführen ist, oder ob sie eventuell die Folge einer unterschiedlichen Mikrostruktur von gesputterten gegenüber evaporierten Schichten ist, konnte bisher nicht geklärt werden.

Homogenität

Der Magnetronsputterprozess hat eine radial inhomogene Beschichtungsrate (vgl. Kapitel 2.2.2). Diese Inhomogenität lässt sich direkt am optischen Erscheinungsbild der Pufferschichten erkennen. Abbildung 44 zeigt exemplarisch die Fotografie einer gesputterten Mehrfachpufferschicht auf einem Plansee-Substrat. Die unterschiedliche Färbung, die sich aufgrund von Interferenzerscheinungen ergibt, deutet auf unterschiedliche Schichtdicken oder Brechungsindizes der Puffer hin. Das Puffermaterial selber ist nahezu farblos.



Abbildung 44: Fotografie einer gesputterten Mehrfachpufferschicht auf einem Plansee-Substrat

Ortsaufgelöste Röntgenuntersuchungen, die Rückschlüsse auf die strukturelle Homogenität erlauben, wurden an diesen Substratbändern nicht mehr durchgeführt werden, da die Apparatur nicht mehr zur Verfügung stand und externe Untersuchungen wegen des enormen zeitlichen Aufwands³⁹, den eine solche Messung verursacht, nicht in Anspruch genommen werden konnten. Bei der Magnetronspalterbeschichtung sind solche strukturellen Inhomogenitäten im Mittenbereich der Bänder durchaus denkbar, da es im Zentrum des Magnetrons zu einem verstärkten Beschuss der Schichten durch negativ geladene Ionen und Elektronen kommt. Zur Klärung der Homogenitätsfrage werden am Forschungszentrum Karlsruhe zukünftig RBS⁴⁰-Untersuchungen an den Schichten durchgeführt werden, wodurch die Schichtdickenvariation bestimmt werden kann.

3.4 YBCO-Beschichtung

Zur YBCO-Beschichtung wurden drei unterschiedliche Verfahren angewendet. Bei den meisten Experimenten kam der am Forschungszentrum Jülich entwickelte [110] und in späteren Arbeiten an der BUGH Wuppertal modifizierte Prozess des DC-Hochdruckspaltens, kurz DC-Sputtern, zum Einsatz [111, 112]. Bei einzelnen Substraten wurden YBCO-Beschichtungsverfahren von anderen Gruppen verwendet. Diese waren das Verfahren der thermischen Koevaporation der Firma THEVA GmbH [83, 84] und ein MOCVD⁴¹-Verfahren, das am Institut für Oberflächentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung an der TU Braunschweig entwickelt wurde [113, 114]. Alle drei 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 verwiesen. Die Unterschiede der Depositionsverfahren setzen sich allerdings auch in den Abscheidebedingungen fort, bei denen optimales YBCO-Wachstum erreicht wird. Bei der thermischen Koevaporation liegt die optimale Substrattemperatur aufgrund des niedrigen Sauer-

³⁹ Die gesamte Messzeit für eine solche Messung beträgt ca. 1-2 Stunden pro Messposition und damit mehr als 1-2 Tage.

⁴⁰ RBS = Rutherford backscattering

⁴¹ MOCVD = metalorganic chemical vapor deposition

stoffpartialdrucks von $5 \cdot 10^{-3}$ hPa während der Deposition bei einem ebenfalls niedrigen Wert von 670°C [83, 115]. Beim DC-Sputtern und dem MOCVD-Verfahren liegen sowohl Substrattemperatur als auch Sauerstoffpartialdruck um einiges höher. Beim DC-Sputtern werden Temperaturwerte zwischen 760° 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 [116]. Damit benötigt das DC-Sputterverfahren die höchsten Werten der Substrattemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks, gefolgt vom MOCVD-Verfahren; die Depositionsbedingungen des thermischen Evaporationsverfahrens liegen bei den niedrigsten Werten. Daher werden bei den unterschiedlichen Depositionsverfahren unterschiedliche Anforderungen an die Pufferschichten gestellt, was sich im Folgenden auch an den durch die unterschiedlichen Depositionsverfahren erreichten Ergebnissen widerspiegeln wird.

Alle angegebenen Supraleitungseigenschaften wurden, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, durch induktive Messmethoden bei 77 K ohne äußere Magnetfelder ermittelt.

3.4.1 YBCO-Schichten auf einlagigen Pufferschichten

Für die YBCO-Depositionsreihen auf einlagigen CeO_2 -Pufferschichten kamen ausschließlich Plansee-Substrate zum Einsatz. An diesen Bändern wurden die drei unterschiedlichen YBCO-Depositionsprozesse mit unterschiedlichen Ergebnissen getestet.

Ergebnisse des DC-Sputterprozesses auf einlagigen Pufferschichten

Es wurden etwa 40 YBCO-Depositionsexperimente an Nickelsubstraten mit 100 nm dicken CeO_2 -Pufferschichten vorgenommen. Zur Optimierung der Eigenschaften der deponierten YBCO-Schichten wurde die Substrattemperatur zwischen 700° und 760°C variiert und die Schichten anhand von Lichtmikroskopien, SEM-Untersuchungen, der kritischen Stromdichten J_C und der Übergangstemperaturen T_C charakterisiert. Die YBCO-Schichtdicke lag bei allen Experimenten bei $1 \mu\text{m}$. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse der Schichtparameter stark streuten und T_C -Werte von etwa 86 K bei Übergangsbreiten dT_C von etwa 2,5 K und kritische Stromdichten J_C von etwa $0,1 \text{ MA/cm}^2$ nicht überschritten bzw. bei der Übergangsbreite dT_C unterschritten werden konnten. Gerade bei der kritischen Stromdichte lagen die erreichten Werte teilweise auch deutlich unter $0,1 \text{ MA/cm}^2$. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war sehr schlecht. Diese Resultate lagen damit deutlich unter denen von anderen Forschungsgruppen [83, 90, 102, 103, 117].

Die Ursache für diese schlechten Eigenschaften liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit vornehmlich in der Rissbildung in den Pufferschichten während der YBCO-Deposition und in einer eventuellen NiO-Diffusion durch die Risse in die YBCO-Schicht. Die SEM-Aufnahme der Morphologie einer $1 \mu\text{m}$ dicken YBCO-Schicht auf einem CeO_2 -gepufferten Nickelsubstrat bei 1000-facher Vergrößerung ist in Abbildung 45 dargestellt. Es lassen sich zwei unter-

schiedliche Arten von Strukturen auf der YBCO-Oberfläche ausmachen. Zunächst können hell erscheinende Linien zwischen 5 und 30 μm Länge erkannt werden, die rechtwinklig zueinander verlaufen. Strukturen dieser Art sind bereits von den Aufnahmen der Risse in Einfachpufferschichten bekannt (vgl. Kapitel 3.2.3). Daher liegt der Schluss nahe, dass es sich auch hier um teilweise durch das YBCO überwachsene Risse handelt, die vor oder während der YBCO-Beschichtung in der Pufferschicht entstanden sind und das Wachstum des YBCO gestört haben. Zur zweiten Gruppe zählen schleifenähnlich geschlossene Strukturen, die entlang der Korngrenzen des unterliegenden Nickelsubstrats verlaufen. Hierin liegt der einzige Unterschied zu den geraden, rechtwinklig zueinander angeordneten Rissen. Ansonsten ist das Aussehen identisch.

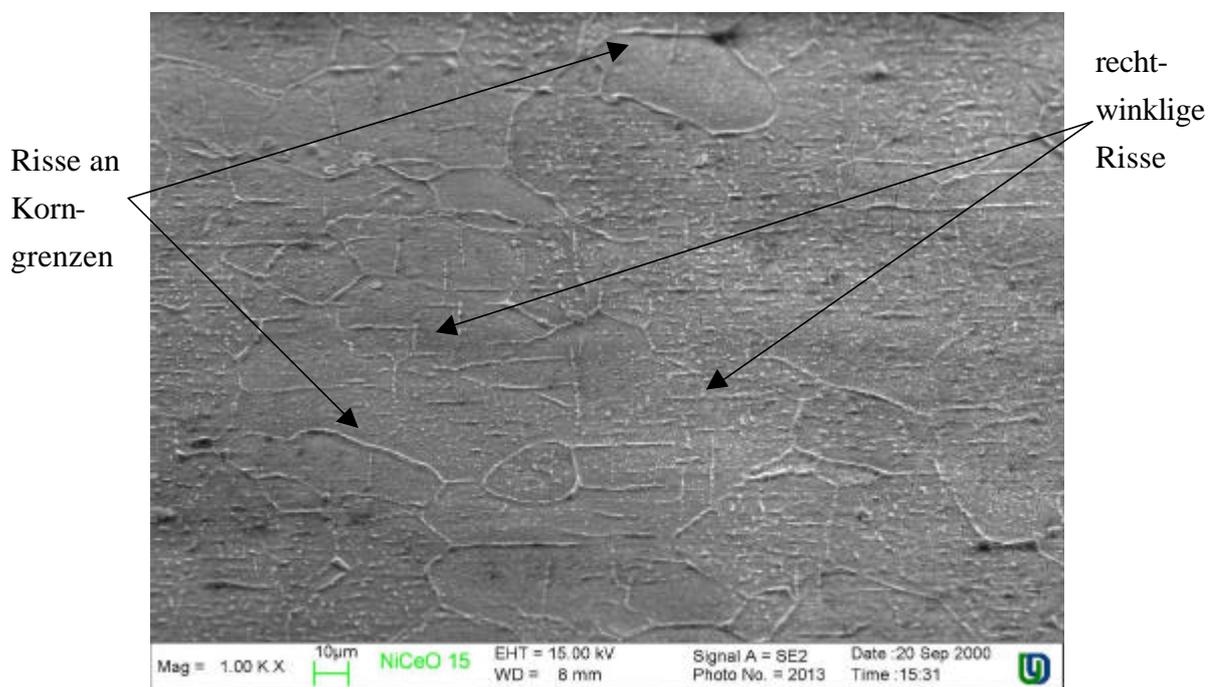


Abbildung 45: SEM-Aufnahme der Morphologie einer 1 μm dicken YBCO-Schicht auf einem mit einer Einzellige CeO_2 -gepufferten Nickelsubstrat

Es scheint sich um die Auswirkungen einer Rissbildung der Puffer an den Korngrenzen zu handeln. Die Rissbildung entlang der Korngrenzen ist genauso wie die Bildung rechtwinklig angeordneter Risse schon in einem vorhergehenden Kapitel (vgl. Kapitel 3.2.3) beschrieben worden. Trotzdem war nach diesen Experimenten noch nicht auszuschließen, ob neben der Rissbildung in den Schichten weitere Ursachen, wie zum Beispiel eine nicht ausreichend gute Textur der Pufferschichten, für die vergleichsweise schlechten Ergebnisse verantwortlich zu machen sind. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde eine YBCO-Deposition an einer Vergleichsprobe durchgeführt, bei der das Substratband von der THEVA GmbH mit einer Pufferschicht versehen wurde. Auf derartigen Bändern können mit YBCO-Beschichtungen

durch thermische Koevaporation kritische Stromdichten von $1,2 \text{ MA/cm}^2$ und Übergangstemperaturen von 87 K erreicht werden [83]. Diese Beschichtung ergab für die Eigenschaften des gesputterten YBCO-Films keine signifikanten Verbesserungen ($T_C = 87,5 \text{ K}$, $J_C < 0,1 \text{ MA/cm}^2$). Diese Ergebnisse sind ein starkes Indiz dafür, dass die hohen Depositionstemperaturen und Sauerstoffpartialdrücke mit der Verwendung von nur einer, 100 nm dicken CeO_2 -Pufferschicht unvereinbar sind.

Ergebnisse des MOCVD-Prozesses auf einlagigen Pufferschichten

Mit dem MOCVD-Prozess wurden vier YBCO-Beschichtungen an mit 100 nm CeO_2 -gepufferten Substraten vorgenommen. Die Eigenschaften der YBCO-Schichten waren sehr schlecht. 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 $0,03$ und $0,1 \text{ MA/cm}^2$. Risse konnten in den Schichtoberflächen nicht erkannt werden, da die YBCO-Schichten relativ rau waren und außerdem viele Ausscheidungen und Fremdphasen⁴² 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. Bei diesen Beschichtungsexperimenten können die schlechten Ergebnisse zumindest teilweise auf den noch nicht optimierten MOCVD-Prozess zurückzuführen sein [118] und müssen nicht zwangsläufig auf Probleme hinweisen, die mit unzureichenden Eigenschaften der Pufferschichten zusammenhängen.

Ergebnisse des Koevaporations-Prozesses auf einlagigen Pufferschichten

An einem der CeO_2 -gepufferten Bänder wurde eine YBCO-Deposition mit dem Verfahren der Koevaporation durchgeführt. Dafür wurde ein Band auf einer Länge von etwa 10 cm mit YBCO beschichtet. Die Supraleitungseigenschaften der YBCO-Schicht waren mit einer Übergangstemperatur von 87 K und einer kritischen Stromdichte zwischen $0,3$ und $0,7 \text{ MA/cm}^2$ mit anderen durch dieses Verfahren erzielten Ergebnissen vergleichbar [83]. Die Ursachen, die zur Ausbildung eines Gradienten in der kritischen Stromdichte über die Bandlänge führten, konnten nicht geklärt werden. Bei mikroskopischen Untersuchungen konnte keine Rissbildung in den Schichten entdeckt werden. Das Ergebnis dieser Beschichtung ist, dass die schlechten Eigenschaften gesputterter YBCO-Schichten mit speziellen Eigenheiten des Depositionsverfahrens verknüpft sein müssen. Die Ursache für die Limitierung der Supraleitungseigenschaften wurde nun in der Rissbildung in den Pufferschichten bei den hohen Substrattemperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken der DC-Sputterdeposition des YBCO vermutet.

⁴² Röntgenuntersuchungen zeigten verhältnismäßig große Anteile a-Achsen-orientierter Bereiche.

3.4.2 YBCO-Schichten auf evaporierten Mehrlagenpuffern

Beschichtungen auf Plansee-Substraten

Zunächst wurden mit dem DC-Sputtern YBCO-Depositionen auf mit dreilagigen Pufferschichten versehenen Plansee-Substraten durchgeführt. Die Pufferschichten wurden bei Substrattemperaturen von 700°C deponiert. Die Abscheidetemperaturen beim YBCO-Depositionsprozess lagen zwischen 720° und 760°C. Es wurden etwa 20 YBCO-Depositionsexperimente auf diesen Substraten durchgeführt. Die Supraleitungseigenschaften der resultierenden YBCO-Schichten waren nur geringfügig besser als die Eigenschaften, die auf den einlagigen Pufferschichten erzielt werden konnten. Die kritischen Stromdichten lagen bei Beschichtungen mit 400 nm bis 1 µm dicken YBCO-Schichten im Bereich von 0,05 bis 0,1 MA/cm², die Übergangstemperaturen um 87 K mit Übergangsbreiten von etwa 3 K. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, insbesondere der T_c -Werte, war allerdings deutlich besser als bei den Depositionen auf einlagigen Pufferschichten.

Anhand von Interferenzkontrastmikroskopien zeigte sich, dass das Problem der Rissbildung erwartungsgemäß immer noch bestand. Abbildung 46 zeigt die differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer 400 nm dicken YBCO-Schicht auf einer evaporierten Dreifachpufferschicht auf Plansee-Substrat bei 500-facher Vergrößerung. Wieder lassen sich zwei vom Verlauf her unterschiedliche Rissstrukturen erkennen. Es existieren wieder Risse mit zueinander rechtwinkliger Orientierung sowie Risse, die entlang der Korngrenzen des Nickelsubstrats laufen. Die Risse, die bereits in den Pufferschichten zu sehen waren (vgl. Kapitel 3.2.4 und Abbildung 39 und 40), setzen sich als Strukturen mit gestörtem Wachstum in den YBCO-Schichten fort. Um die Rissbildung unterdrücken zu können, wurde die Depositionstemperatur der Pufferschichten zwei und drei bei den folgenden Experimenten auf Werte oberhalb der YBCO-Depositionstemperatur erhöht.

Neben den Rissen waren auch viele Körner im Substrat zu erkennen, auf denen das YBCO mit einer raueren Morphologie aufwächst (siehe Abbildung 46 unten links und unten Mitte). Dieses gestörte Wachstum wird auf das Vorhandensein fehlorientierter Körner im Substrat zurückgeführt. Ca. 10% der Bandoberflächen wiesen solche veränderten Wachstumsstrukturen auf. Ähnliches wurde bereits bei der Deposition einlagiger Pufferschichten auf Plansee-Substraten beobachtet (vgl. Kapitel 3.2.3), allerdings scheint die Häufigkeit solcher Körner mit zunehmender Alterung der Substrate zuzunehmen. Der Effekt der Verschlechterung der Substrate innerhalb von wenigen Monaten bei einer Lagerung an normaler Laborluft wurde auch bei den Projektpartnern beobachtet.

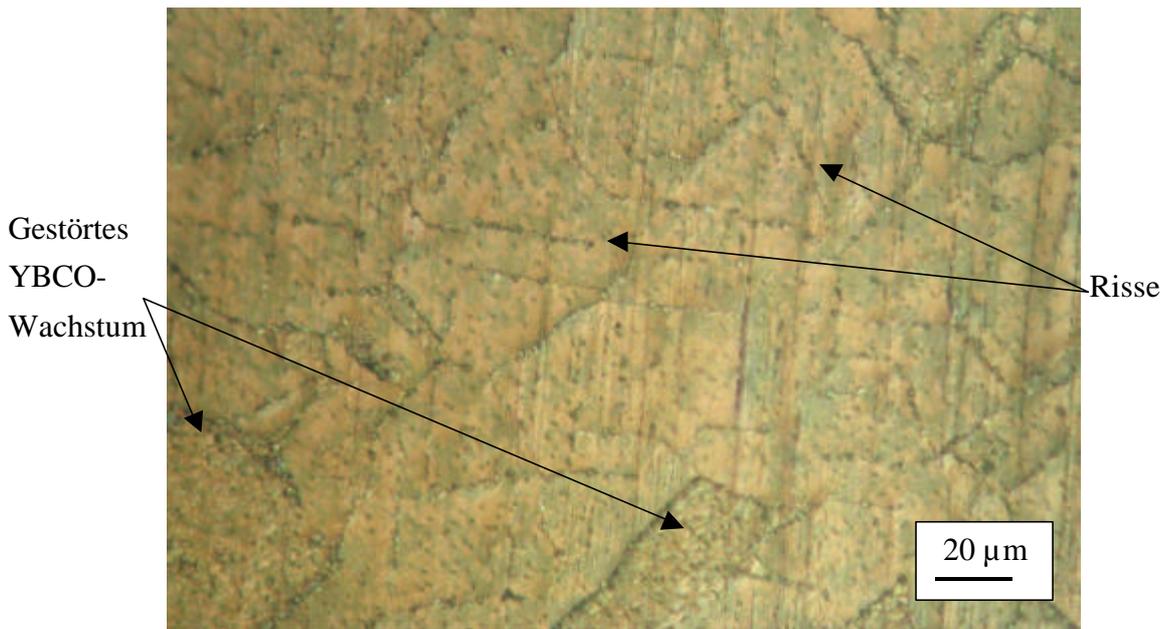


Abbildung 46: Interferenzkontrastmikroskopie der Morphologie einer YBCO-Oberfläche bei 500-facher Vergrößerung (1 cm @20 µm)

Es gibt Vermutungen, dass chemische Reaktionen von Schwefelverbindungen aus der Raumluft zusammen mit Luftfeuchtigkeit an der Bandoberfläche zu einer Verschlechterung der Textur der Nickelbänder führen könnten [119]. Gegen diesen Erklärungsansatz spricht jedoch, dass nur lokal, auf einzelnen Körnern verändertes Wachstum beobachtet wird. Die genauen Mechanismen, die zu der beobachteten Texturverschlechterung mit fortschreitender Zeit führen, werden kontrovers diskutiert [120]. Die Verschlechterung der Textur der Bänder wurde auch durch die Ergebnisse von YBCO-Depositionen auf dreilagigen Pufferschichten durch die THEVA GmbH gestützt, bei denen die maximal erreichbaren Werte der kritischen Stromdichte bei 0,2 bis 0,3 MA/cm² begrenzt waren, was erheblich unterhalb des Werts auf einlagigen CeO₂-Puffern auf neu hergestellten Substratbändern liegt (vgl. Kapitel 3.4.1). Diese schlechten kritischen Stromdichten sind in Bezug auf die Texturergebnisse der Pufferschichten unerklärlich. YBCO-Depositionen des inzwischen optimierten MOCVD-Prozesses lieferten ebenfalls Ergebnisse der kritischen Stromdichte von 0,25 MA/cm² [121]. Als Konsequenz wurden in darauf folgenden Experimenten keine der gealterten Substratbänder von der Plansee GmbH mehr verwendet.

Beschichtungen auf Nickel vom IFW Dresden

Bei den Mehrlagenpuffern, die zur Abscheidung der Schichten zwei und drei auf Temperaturen oberhalb der YBCO-Depositionstemperatur gebracht wurden, war die Rissbildungsneigung während der YBCO-Abscheidung gegenüber den vorigen Experimenten stark reduziert. Die YBCO-Depositionen durch DC-Sputtern wurden bei Substrattemperaturen zwischen 760°

und 780°C durchgeführt. Abbildung 47 zeigt eine differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie einer 400 nm dicken YBCO-Schicht bei 200-facher Vergrößerung.

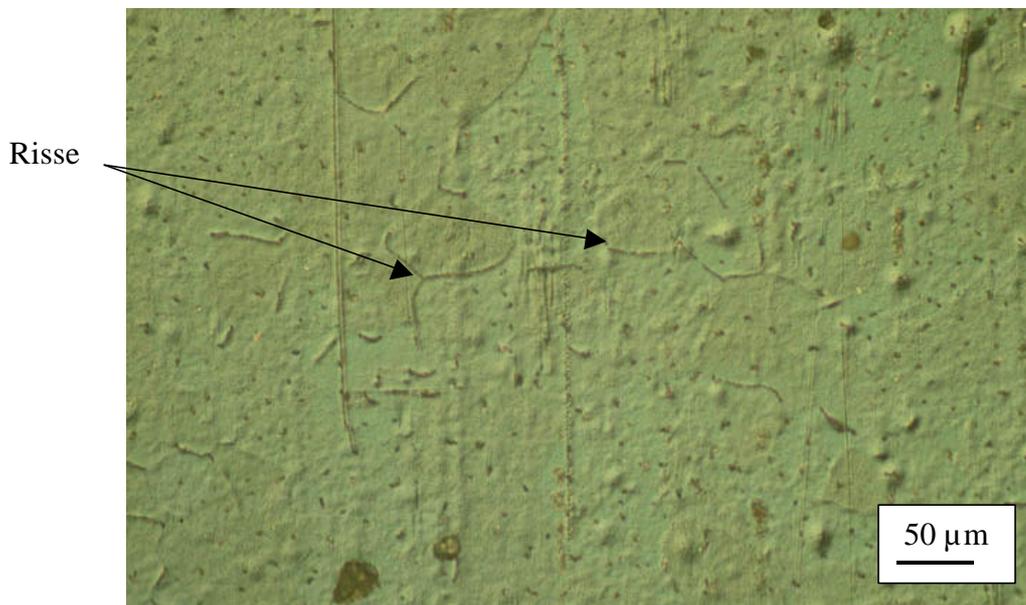


Abbildung 47: Interferenzkontrastmikroskopie der Morphologie einer YBCO-Oberfläche bei 200-facher Vergrößerung (1 cm @50 μm)

Diese Schicht wurde auf eine Mehrfachpufferschicht deponiert, die bei Temperaturen von 700°C für die erste CeO₂-Schicht und 850°C für die nachfolgenden YSZ- und CeO₂-Schichten abgeschieden wurde. Die Risse sind in dieser Abbildung als dunkle Linien an den Korngrenzen zu erkennen. Inwieweit die Risse sich von der Pufferschicht in die YBCO-Schicht fortsetzen oder nur das Wachstum des YBCO an den Rissen gestört worden ist, konnte mit mikroskopischen Methoden nicht eindeutig ermittelt werden. Es scheint aber an den Rissen zu einem leichten Aufwölben der Schichten zu kommen, das durch eine Oxidation des Nickelsubstrats unter den Rissen verursacht worden sein könnte. Ähnliche Beobachtungen werden auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet [122, 123]. Die Aufwölbungen, die vor allen Dingen im rechten Teil der Abbildung zu sehen sind, haben auf ihrem höchsten Punkt immer kleine Risse oder Defekte, die in der Abbildung wegen der geringen Tiefenschärfe nicht erkennbar sind. Diese Aufwölbungen stützen die These, dass eine Oxidation des unterliegenden Nickels an Rissen und Defekten zu einer teilweisen Ablösung der Pufferschichten führen kann.

Die Supraleitungseigenschaften der YBCO-Schichten auf Nickelsubstraten vom IFW Dresden waren erheblich besser als bei den vorangegangenen Beschichtungsexperimenten. Es konnten in den 400 nm dicken Schichten kritische Stromdichten von durchschnittlich 0,4 MA/cm² reproduzierbar erreicht werden. Lokal lagen die Bestwerte bei 0,6 MA/cm². Die kritischen Temperaturen lagen um 91 K bei Übergangsbreiten von etwa 3 K. Damit konnten erstmals

Supraleitungseigenschaften erreicht werden, die an internationale Bestwerte anschließen [83, 90, 117, 102, 103]. Weiteres Verbesserungspotenzial kann daran erkannt werden, dass zum einen die Absolutwerte der kritischen Stromdichte im internationalen Vergleich noch etwas zu niedrig liegen (vgl. Kapitel 1.1.1), zum anderen die Homogenität der kritischen Stromdichte über die Bandlänge noch relativ schlecht war. So variierten die gemessenen Werte auf Abständen von wenigen Millimetern um einen Faktor Zwei. In Diagramm 21 ist das Ergebnis einer orts aufgelösten J_C -Messung dargestellt.

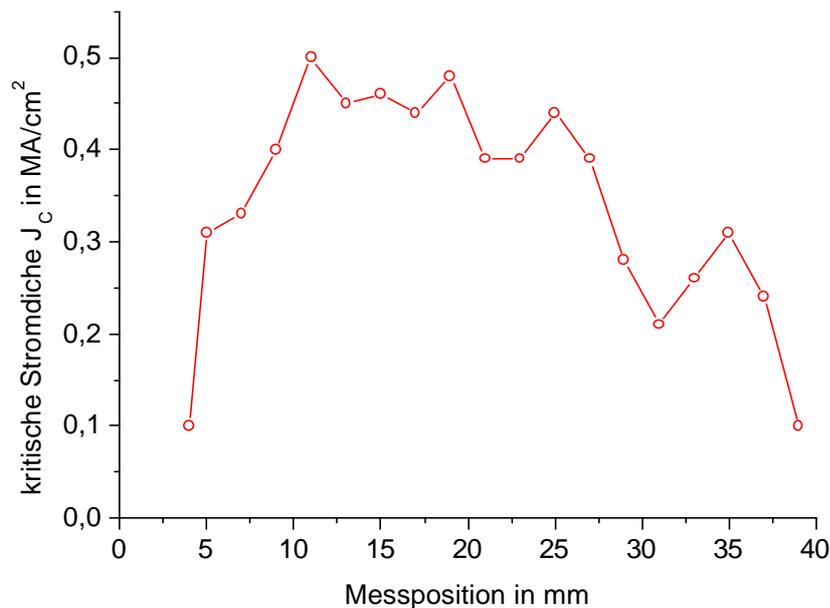


Diagramm 21: Ortsabhängige Messung der kritischen Stromdichte über die Bandlänge an einer 400 nm dicken YBCO-Schicht

Das Band war auf einer Länge von insgesamt 40 mm beschichtet, wobei an einem Ende zur Kontrolle der Beschichtungstemperatur ein Thermoelement auf die Bandoberfläche geklebt war. Dies führt zu einer Vergiftung des YBCO auf den ersten fünf Millimetern des Bands. Danach steigt die kritische Stromdichte J_C auf Werte zwischen 0,3 und 0,5 MA/cm². Die Ursache der Verschlechterung auf Werte von 0,2 MA/cm² bei der Messposition 31 mm und Umgebung ist ungeklärt. Eine signifikante Zunahme der Rissdichte an dieser Stelle konnte in mikroskopischen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Auf Substratbändern vom IFW Dresden konnten in etwa zehn Depositionsexperimenten Werte der kritischen Stromdichte im Bereich von etwa 0,4 MA/cm² reproduzierbar erreicht werden, wenn die Puffer direkt im Anschluss an die Pufferdeposition keine Risse aufwies. Diese Rissbildung konnte allerdings nicht reproduzierbar vermieden werden (vgl. Kapitel 3.2.4).

3.4.3 YBCO-Schichten auf gesputterten Mehrlagenpuffern

Die Pufferdeposition durch den HF-Sputterprozess ermöglichte es schließlich, die Eigenschaften nachfolgend deponierter, gesputterter YBCO-Schichten entscheidend zu verbessern. Es wurden in dieser Versuchsreihe neun YBCO-Depositionsexperimente bei Substrattemperaturen zwischen 760° und 780°C durchgeführt. Die YBCO-Schichtdicke betrug jeweils 400 nm.

Durch das Abscheiden der YSZ- und der abschließenden CeO₂-Pufferschicht in Sauerstoffatmosphäre kommt es während der YBCO-Deposition nicht mehr zu einer Rissbildung in den Pufferschichten. Abbildung 48 zeigt die differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie der Oberfläche einer YBCO-Schicht auf gesputterten Mehrlagenpuffern bei 500-facher Vergrößerung.

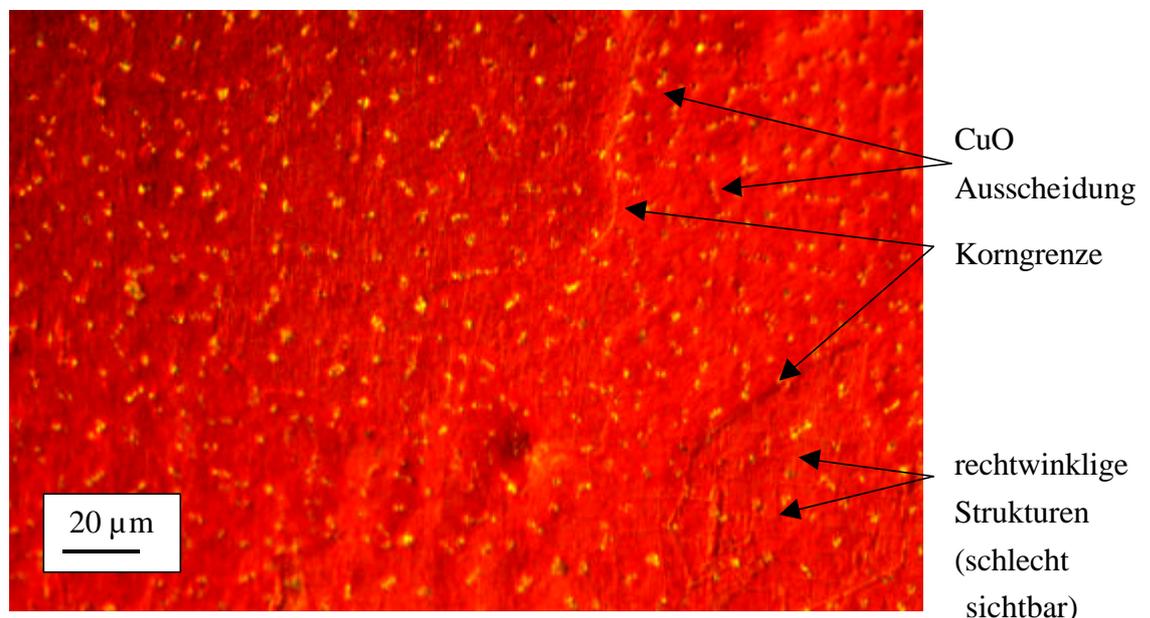


Abbildung 48: Differenzielle Interferenzkontrastmikroskopie der Oberfläche einer 400 nm dicken YBCO-Schicht auf gesputterten Mehrlagenpuffern bei 500-facher Vergrößerung (1 cm @20 μm)

Anhand dieser Mikroskopie kann keine Rissbildung in der aufgetragenen Schicht beobachtet werden. Die Morphologie der YBCO-Schicht entspricht weitgehend der von gesputterten YBCO-Dünnschichten auf einkristallinen Substraten. Auch dort lässt sich eine Vielzahl kleiner CuO-Ausscheidungen von etwa 5 μm Länge finden [112]. Lediglich auf wenigen Körnern sind Strukturen zu entdecken, die teilweise an die vorher beschriebenen Rissstrukturen erinnern. In der rechten unteren Ecke in Abbildung 48 ist ein Korn zu erkennen, auf dem mit schwachem Kontrast rechtwinklige Strukturen zu sehen sind. Die Ursachen für diese Strukturen sind bisher ungeklärt. Sie scheinen das YBCO-Wachstum jedoch nicht signifikant zu stören. Wegen des starken Groovings an den Rändern des bezeichneten Kornes könnte angenom-

men werden, dass es sich bei diesem Korn um ein fehlorientiertes Korn handelt. Da jedoch das YBCO keine gestörte Morphologie zeigt, und da die Strukturen in rechtwinkliger Orientierung zueinander vorliegen, scheint epitaktisches Wachstum auf diesem Korn vorzuliegen, was eine Fehlorientierung ausschließen sollte.

Kritische Temperaturen

Die erzielte Rissfreiheit spiegelt sich deutlich in den Supraleitungseigenschaften wider. Die Übergangstemperatur lag bei allen YBCO-Schichten dieser Versuchsreihe bei Werten zwischen 91 und 92 K, die Breite der Übergänge lag zwischen ein und zwei Kelvin. Auf einkristallinen LaAlO_3 -Substraten liegen die T_C -Werte typischerweise zwischen 90 und 92 K. Die Übergangsbreite liegt bei guten Filmen typischerweise zwischen 0,2 und 0,8 K [25]. Diagramm 22 zeigt das beste Ergebnis einer induktiv durchgeführten T_C -Messung an einer der YBCO-Schichten.

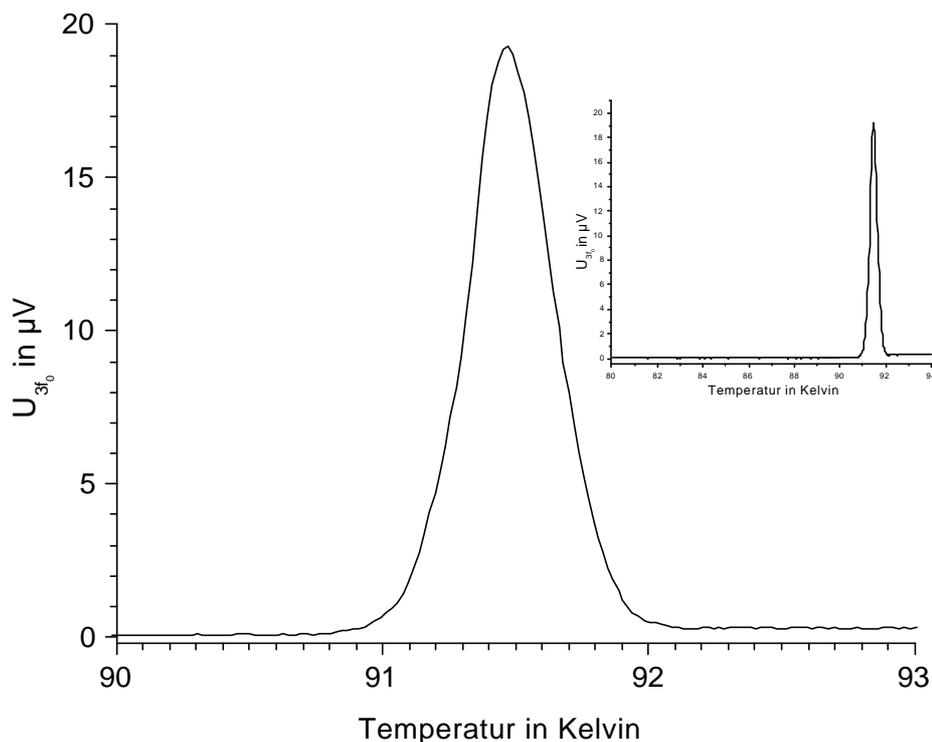


Diagramm 22: T_C -Messung an einer 400 nm dicken YBCO-Schicht auf einer gesputterten $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Mehrfachpufferschicht

Das Diagramm zeigt im großen Ausschnitt den Bereich zwischen 90 und 93 K, der Inset den gesamten Messbereich zwischen 80 und 94 K. Die Übergangstemperatur kann aus dem Diagramm zu 92,1 K abgelesen werden. Sie entspricht dem Temperaturwert, bei dem der Film

nicht mehr supraleitend ist; der nichtlineare Signalanteil U_{3f} des Messsignals fällt dann wieder auf Null ab. Eine genauere Beschreibung des Messverfahrens befindet sich in [25, 75]. Die Übergangsbreite lässt sich aus der Peakbreite ermitteln (vgl. Kapitel 2.3.3); sie liegt bei dem gezeigten Ergebnis bei etwa 1,2 K. Die erzielten Ergebnisse der hohen Übergangstemperaturen und der geringen Übergangsbreiten zeigen die hohe Qualität und die Einphasigkeit der YBCO-Schichten. Die gemessenen Werte sind direkt mit den Bestwerten vergleichbar, die in der Literatur vorgestellt werden [83, 90, 117, 102, 103].

Induktive Messungen der kritischen Stromdichten

Die gemessenen Bestwerte der kritischen Stromdichten lagen bei 77 K ohne externe Magnetfelder lokal bei bis zu 2,6 MA/cm². Dies stellt weltweit den bisher höchsten Wert der kritischen Stromdichte dar, der für Filme von mehr als 250 nm Dicke berichtet wurde. In der Literatur ist nur ein Einzelergebnis zu finden, bei dem eine kritische Stromdichte von 3 MA/cm² an einem 250 nm dicken Film erreicht wurde [103]. Die Bestwerte der berichteten kritischen Stromdichten liegen ansonsten zwischen 0,1 und 1,8 MA/cm² [124]. Zum Vergleich sind in Tabelle 4 noch einmal die internationalen Bestwerte gezeigt, nun ergänzt um die neu erreichten Werte.

J_C in MA/cm ²	Schichtdicke in nm	I_C in Ampere	J_E in kA/cm ²	Verfahren	Länge in cm	Jahr	Gruppe
0,1	5000	50	4	BaF ₂	100	2001	Oak Ridge NL
0,8	5000	400	32	BaF ₂	lokal	2001	Oak Ridge NL
1,8	300	54	4	PLD	k.A.	1999	Oak Ridge NL
0,7	1000	70	6	PLD	1	1999	Oak Ridge NL
0,3	2300	69	6	PLD	1	1999	Oak Ridge NL
2,0	250	50	4	PLD	1,5	1998	Oak Ridge NL
3,0	250	75	6	PLD	1,5	1998	Oak Ridge NL
0,2	1100	16,7	1	PLD	10	2000	Oak Ridge NL
0,8	2000	135	17	Koevap.	12	2000	THEVA
1,2	700	76	10	Koevap.	12	2000	THEVA
2,6	400	104	13	DC-Sputter	4	2001	BUGH/CRE
1,8	400	72	9	DC-Sputter	4	2001	BUGH/CRE

Tabelle 4: Bisher erreichte internationale Bestwerte der kritischen Stromdichten und der Ingenieursstromdichten auf RABiT-Substraten

Alle hergestellten Proben zeigten Stromdichten im Bereich von 1,5 bis 2,6 MA/cm². Die durchschnittlich erreichte kritische Stromdichte lag bei etwa 1,8 MA/cm². Die erreichten J_C -Werte sind in Diagramm 23 dargestellt.

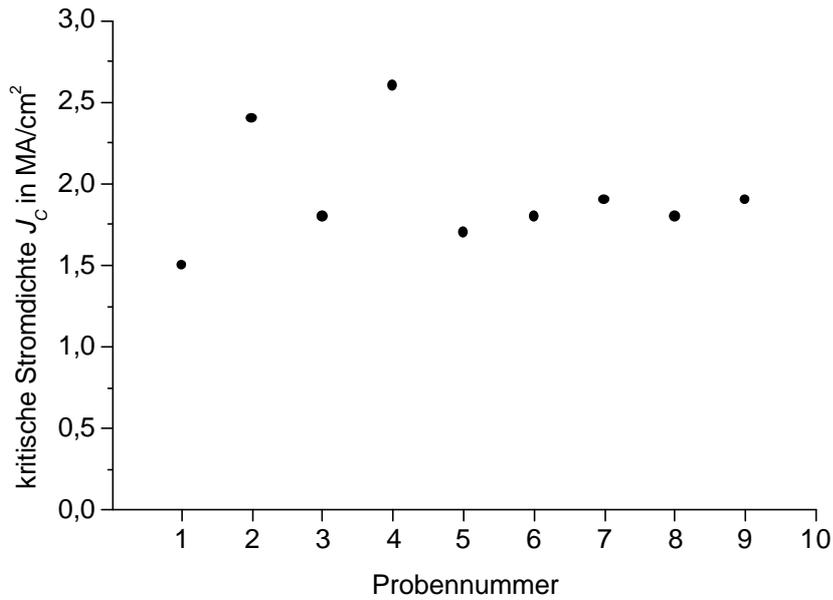


Diagramm 23: Erreichte J_c -Ergebnisse von 400 nm dicken YBCO-Filmen auf gesputterten Mehrlagenpuffern

Die Stromdichten schwankten allerdings über die Bandlängen zum Teil erheblich. Diagramm 24 zeigt den Verlauf der kritischen Stromdichte als Funktion der Messposition für drei Proben. Die ortsaufgelösten Untersuchungen wurden nur an drei Bändern vorgenommen, da sie mit einem enormen Zeit- und Messaufwand verbunden sind. Bei den restlichen Bändern wurde die kritische Stromdichte nur an ein oder zwei Stellen gemessen.

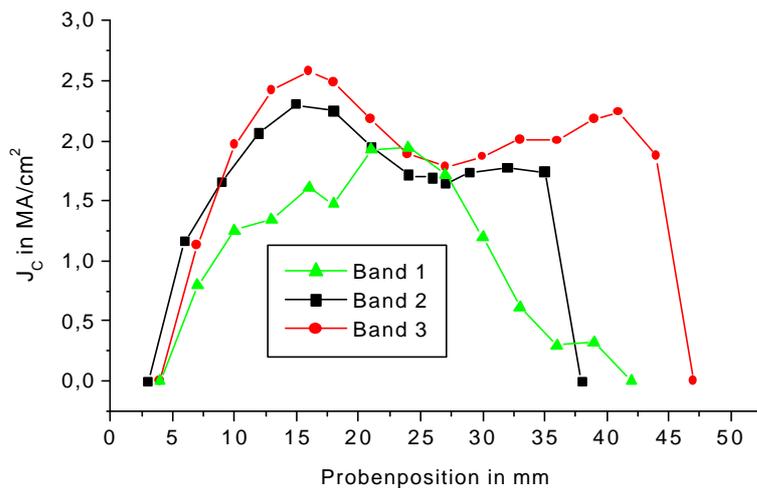


Diagramm 24: Verlauf der kritischen Stromdichte J_c von drei YBCO-Schichten auf gesputterten Mehrlagenpuffern

Für die Messungen wurden die Bänder sukzessive unter der Messspule des J_C - T_C -Testers verschoben und die kritische Stromdichte J_C jeweils in Abständen von 3 mm bestimmt. Das Diagramm zeigt die Ergebnisse von zwei guten Bändern (gekennzeichnet mit Band 2 und 3) sowie das Ergebnis der Messung an einer eher schlechten Probe (gekennzeichnet mit Band 1). Der Verlauf der kritischen Stromdichte ist bei Band 2 und Band 3 sehr ähnlich. Bei Band 3 liegen die Absolutwerte der kritischen Stromdichte geringfügig höher. Außerdem wurde bei der Deposition von Band 1 und 2 jeweils ein Thermoelement auf der Oberfläche befestigt, wodurch die YBCO-Schicht im Bereich zwischen 35 und 45 mm stark geschädigt wurde und keine messbare Supraleitung zeigt. Bei der Deposition von Band 3 wurde auf das Thermoelement verzichtet, um eine solche Schädigung zu vermeiden. Eindeutig lässt sich die Tendenz erkennen, dass die kritische Stromdichte links und rechts von der Bandmitte ein Maximum besitzt, während sie im Mittenbereich etwas reduziert ist⁴³. Hierfür sind zwei mögliche Gründe denkbar. Ein Grund könnte sein, dass die J_C -Variation auf die Inhomogenität des Magnetronsputterprozesses zurückzuführen ist, mit dem die zweite und dritte Pufferschicht abgeschieden wurde. Die Variation des J_C korreliert sehr gut mit den beschriebenen optischen Inhomogenitäten, die nach der Pufferdeposition an den Pufferschichten zu sehen waren (vgl. Kapitel 3.3.2, Abbildung 44). In Bezug auf die mangelnde radiale Symmetrie des Magnetronsputterprozesses sind zwei unterschiedliche Mechanismen denkbar, die zu der J_C -Beeinträchtigung im Mittenbereich führen können. Die Variation kann durch unterschiedliche Pufferschichtdicken oder auch durch eine gestörte Epitaxie aufgrund von Ionenbeschuss (Resputtern) der Pufferschichten im Zentrum des Magnetrons verursacht werden.

Ein weiterer Grund für die beobachtete Form der J_C -Variation könnte in einer über die Länge des Bands inhomogenen Substrattemperatur liegen. Anhand von pyrometrischen Untersuchungen an der Bandoberfläche konnte gezeigt werden, dass beim DC-Sputterprozess die Oberflächentemperatur des Substrats noch nicht optimal homogen ist. Das Substrat ist im Zentrum um etwa 10°C heißer als am Rand. Die beschriebene Form der Variation kann dann durch eine etwas zu hohe Substrattemperatur im Mittenbereich verursacht werden, sodass erst außerhalb der Mitte die optimale Substrattemperatur erreicht wird. Erste Ergebnisse von Experimenten, den Mittenbereich während der Pufferschichtdeposition exzentrisch in den Heizer zur YBCO-Beschichtung einzubauen, deuten allerdings daraufhin, dass die radiale Inhomogenität des Magnetronsputterprozesses für die J_C -Variation verantwortlich zu machen ist. Dieses ist in Ansätzen am Verlauf der kritischen Stromdichte bei Band 1 zu erkennen. Hier wurde der Mittenbereich der HF-Sputterdeposition im Randbereich der Beschichtungszone während der YBCO-Deposition⁴⁴ platziert. Auch das Maximum der gemessenen J_C -Verteilung erscheint nun bei einer im Verhältnis zu Band 2 und 3 verschobenen Messposition. Allerdings

⁴³ Diese Position war ebenso der Mittenbereich während der HF-Sputterdeposition der Pufferschichten.

⁴⁴ Dies entspricht im Diagramm der Probenposition 0 mm.

zeigt dieses Band im Bereich der Probenränder starke Degradationen, die in diesem Fall nicht nur auf die Kontaktierung von Thermoelementen zurückzuführen sind, da nur auf einer Seite ein Thermoelement befestigt wurde. Auch mikroskopische Untersuchungen brachten keinen Aufschluss über die Ursache der reduzierten kritischen Stromdichten in den Randbereichen.

Die Strukturen im J_C -Verlauf deuten darauf hin, dass zu einer weiteren Verbesserung – zumindest aber zu einer Homogenisierung – der kritischen Stromdichten noch Potenzial vorhanden ist und die erreichten mittleren Werte im Bereich von 1,5 bis 2 MA/cm² noch nicht durch die Korngrenzenwinkel im Substrat beschränkt werden. Durch eine verbesserte Homogenität der Puffer und der Substratheizung sollten sich die kritischen Stromdichten eventuell noch weiter erhöhen, zumindest aber die Schwankungen reduzieren lassen.

Messung des Transportstroms

Bei den Versuchen, Transportstrommessungen an den Bändern durchzuführen, traten große technische Probleme auf. Bei den Bemühungen, die Bänder an den Stromzuführungen zu kontaktieren, wurden sie sehr leicht beschädigt und degradierten stark. Geling die Kontaktierung, traten Schädigungen der Filme direkt beim Überschreiten der kritischen Ströme auf, was zu einer lokalen Zerstörung führte und weitere Messungen unmöglich machte. Eines der Hauptprobleme der Transportstrommessung scheint darin zu bestehen, dass bei dem benutzten Verfahren der YBCO-Deposition keine in-situ Metallschichten auf den Film aufgebracht werden können. Die Übergangswiderstände von Silberschichten, die ex-situ durch eine DC-Magnetronsputterdeposition aufgebracht wurden, scheinen jedoch zu hoch zu sein, um den YBCO-Film zuverlässig zu kontaktieren und ihn im Fall einer Überschreitung des kritischen Stroms I_C durch das Ableiten des Stroms über die Metallschicht vor einer Schädigung bewahren zu können.

Lediglich an einem Band gelang eine halbwegs zufriedenstellende Transportstrommessung. Diagramm 25 zeigt den Spannungs-Strom-Verlauf, der an Band 1 im Bereich der maximalen kritischen Stromdichte gemessen wurde⁴⁵. Das zur Bestimmung der kritischen Stromdichte verwendete 1 μ V/cm-Kriterium wurde bei dieser Messung oberhalb von 70 A Stromdurchfluss überschritten. Aus der YBCO-Schichtdicke von 400 nm und der Breite des Films von 8 mm berechnet sich damit eine kritische Stromdichte von 2,2 MA/cm² bei 77 K und 0 T. Die aus der induktiven Messmethode gewonnene kritische Stromdichte liegt mit etwa 1,8 MA/cm² etwas unterhalb dieses Werts. Diese Abweichung im Bereich von 20% liegt innerhalb des Messfehlers. Außerdem werden bei beiden Messmethoden grundsätzlich leicht unterschiedliche Werte gemessen, da bei der induktiven Messmethode mit dem Ansteigen nichtlinearer Anteile im reinduzierten Signal ein anderes Kriterium für das Erreichen des kritischen Stro-

⁴⁵ Die Messung wurde zwischen den Probenpositionen 18 mm und 28 mm (vgl. Diagramm 23) durchgeführt.

mes angelegt wird als bei der Transportstrommessung, wo das Auftreten von Spannungsverlusten detektiert wird.

Eine Reproduktion der Transportstrommessung an dieser Probe war aufgrund der Zerstörung der Supraleiterschicht nicht möglich. Sofort bei Wiedereinschalten stieg die gemessene Spannung auf Werte oberhalb $1 \mu\text{V}$ an. Der Stromfluss ist damit rein resistiv, es existierten keine durchgehenden supraleitenden Bereiche mehr, die makroskopische Ströme verlustlos tragen könnten. Induktiv gemessen lag der Wert der kritischen Stromdichte im geschädigten Bereich nur noch bei $0,3$ bis $0,6 \text{ MA/cm}^2$, woran sich die entstandene lokale Schädigung noch einmal manifestiert⁴⁶.

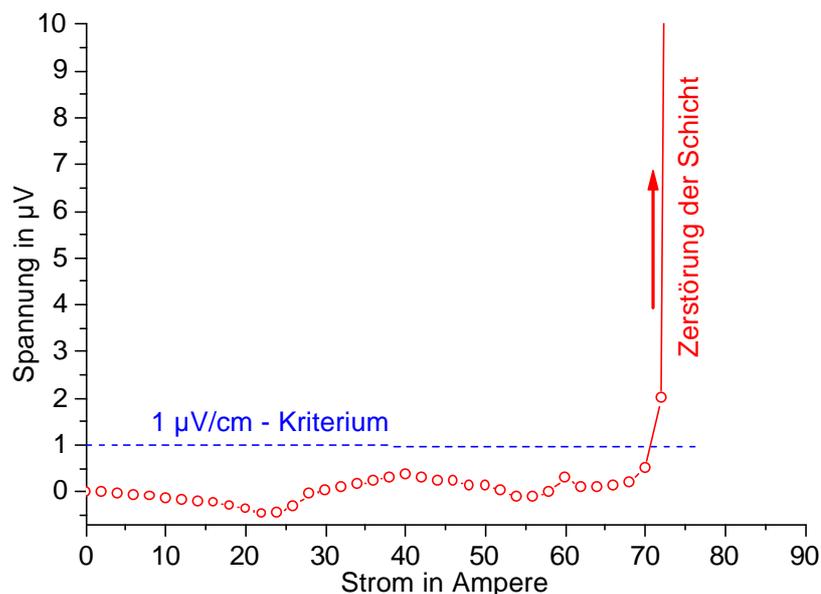


Diagramm 25: Transportstrommessung an einer 400 nm dicken YBCO-Schicht auf gesputtertem Mehrlagenpuffer

Ein weiteres Problem der Transportstrommessung liegt in der Drift des gemessenen Spannungssignals für Ströme unterhalb von I_C . Dieser Effekt kann bisher nicht erklärt werden, da er nur an YBCO-Filmen auf Nickelbändern beobachtet wurde. Thermospannungen als Folge von Seebeck-Effekten sind in diesem Zusammenhang nicht auszuschließen. Externe Messungen der Transportströme am Institut für Elektrotechnik der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava sollen in Zukunft für eine Überprüfung der induktiv gemessenen Ergebnisse sorgen. Um die Transportstrommessungen in Zukunft ohne eine Zerstörung der Bänder durchführen zu können, wird eine in-situ Metallisierung mit Gold- oder Silberschichten von mindestens 400 nm Dicke unumgänglich sein [125].

⁴⁶ Lokale Unterbrechungen der Strompfade sind in induktiven Messungen nicht zwangsläufig erkennbar.

Induktive Messung der $J_C(T)$ -Abhängigkeit

Da die Transportstrommessungen zur Verifizierung der Ergebnisse nur wenig beitragen konnten, wurden die Bänder intensiver mit der induktiven Messmethode untersucht. Bei der Messung der kritischen Stromdichte J_C von YBCO-Schichten auf ferromagnetischen Substraten ist die Existenz eines nichtlinearen Signalanteils U_{3f} , der vom Substrat herrührt und dem Signal vom Supraleiter überlagert ist, ein bekanntes Problem. Dieser Signalanteil führte in der Vergangenheit bei einigen Forschungsgruppen zu einer Fehlinterpretation der Daten und zu einer überhöhten und damit fehlerhaften Bestimmung der kritischen Stromdichten. Um solche Effekte ausschließen zu können, wurde die Temperatur, bei der die induktiven Messungen durchgeführt wurden, variiert und der gemessene Signalverlauf analysiert. Diesem Experiment liegt der Gedanke zu Grunde, dass der U_{3f} -Signalanteil des Nickels nur schwach temperaturabhängig sein sollte, da die Curietemperatur von Nickel mit 365°C (dies entspricht 638 K) weit von den Messtemperaturen zwischen 63 und 93 K entfernt liegt. Für die YBCO-Schichten wird nahe T_C näherungsweise eine Temperaturabhängigkeit des J_C (und damit auch des nichtlinearen Signalanteils U_{3f}) mit $J_C(T) = J_0 \cdot (1 - T/T_C)^{3/2}$ erwartet [126, 127, 128]. Der Parameter J_0 bezeichnet in dieser Formel die kritische Stromdichte bei 0 K , T ist die Temperatur in Kelvin und T_C die Übergangstemperatur des Supraleiters.

Misst man die U_{3f} -Signale bis zu den maximal möglichen Werten des Erregerstroms einmal unterhalb (77 K) und einmal oberhalb von T_C (93 K), so kann die – zumindest für hohe Erregerströme und damit hohe Magnetfelder – additive Zusammensetzung des Messsignals aus den Anteilen des Nickels und des Supraleiters erkannt werden. Diagramm 26 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung an Band 1⁴⁷. In diesem Diagramm ist das U_{3f} -Messsignal bei 77 K und das bei 93 K bis zum maximalen apparativ erreichbaren Erregerstrom eingetragen⁴⁸.

⁴⁷ Die Messung musste an einer Probenposition mit mittlerem J_C durchgeführt werden, da sonst der apparativ maximal mögliche Erregerstrom nicht zum vollständigen Durchfahren der U_{3f} -Resonanz ausreicht.

⁴⁸ Der erreichbare Maximalstrom variiert über die Temperaturabhängigkeit des Erregerpulenwiderstands leicht mit der Temperatur. Daher enden die Messwerte für die unterschiedlichen Temperaturen bei unterschiedlichen Maximalwerten.

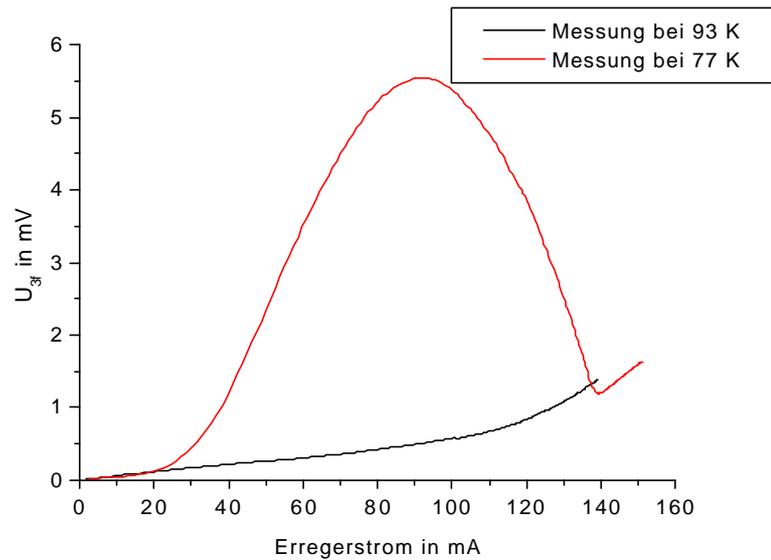


Diagramm 26: Vergleich einer J_C -Messung bei 77 K mit einer Abschirmmessung an derselben Probe im normalleitenden Zustand bei 93 K

Bei der Messung am supraleitenden Film lässt sich nach dem Abfallen des nichtlinearen Signalanteils zu hohen Strömen ein erneutes Ansteigen des Signals beobachten. Der Verlauf entspricht bis auf eine geringe Abweichung dem der Messung oberhalb T_C . Insofern ist zweifelsfrei nachgewiesen, dass die beobachteten Signale im Bereich mittlerer und kleiner Erregerströme dem Ummagnetisierungsverhalten des Supraleiters zuzuschreiben sind.

Ein weiterer Nachweis für die Herkunft der nichtlinearen Signalanteile aus der Supraleiterschicht ist die temperaturabhängige Messung der kritischen Stromdichte. Das Ergebnis einer solchen Messung an Band 3 ist in Diagramm 27 dargestellt. Die Messdaten, aus denen die J_C -Werte ermittelt werden, lassen mit sinkender Messtemperatur die Verschiebung der Messkurven zu höheren Erregerströmen hin erkennen. Zum Vergleich ist noch einmal das Ergebnis einer Messung bei 93 K mit in das Diagramm eingetragen worden, bei der nur der Anteil des Nickels gemessen wird. Dieses Diagramm macht noch einmal deutlich, dass die Messsignale, aus denen das J_C bestimmt wird, eindeutig auf nichtlineare Signale des Supraleiters zurückzuführen sind und nicht in Nichtlinearitäten des Nickelmagnetismus begründet liegen.

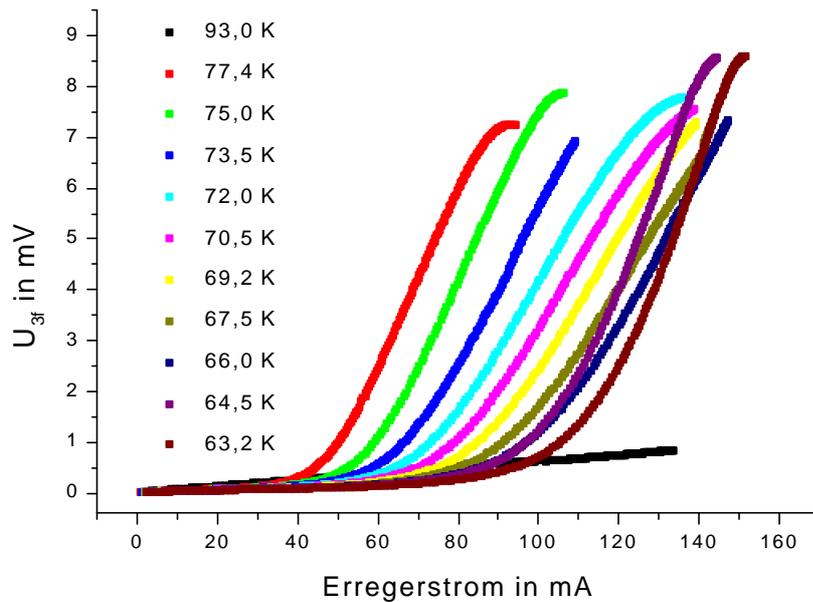


Diagramm 27: J_C -Messungen an Band 3 bei Temperaturen zwischen 63 und 93 K

Aus der quantitativen Analyse der dargestellten Daten lässt sich explizit der Verlauf der kritischen Stromdichte mit der Temperatur gewinnen. In Diagramm 28 ist die Zunahme der kritischen Stromdichte mit sinkender Temperatur dargestellt. Das Abknicken der Messwerte zu niedrigen Temperaturen und hohen kritischen Stromdichten hin könnte ein apparativ bedingtes Messartefakt sein, das sich in Aufheizeffekten begründet [129].

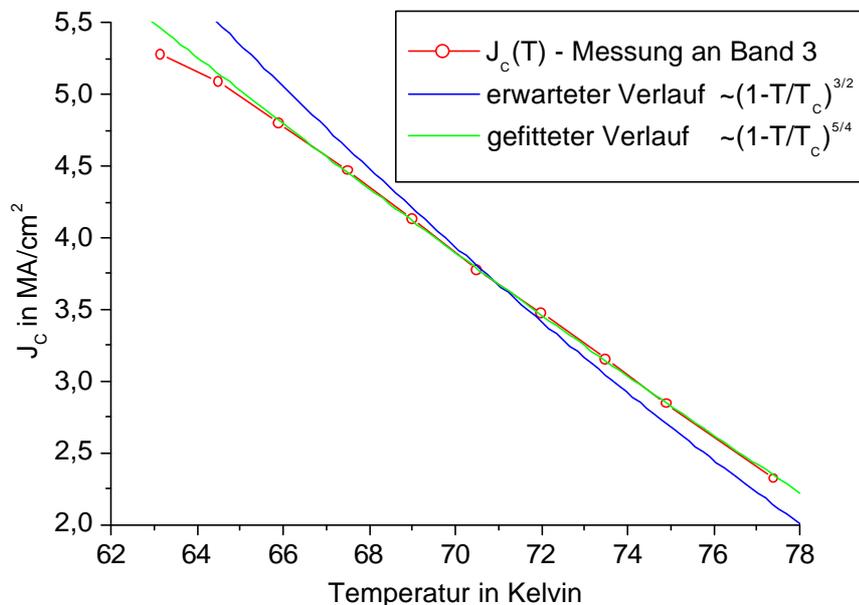


Diagramm 28: Abhängigkeit der kritischen Stromdichte J_C von der Temperatur an einer Probe mit hoher Stromtragfähigkeit (Band 3)

Die mathematische Analyse der Messdaten liefert die eingezeichnete grüne Linie⁴⁹. Das Ergebnis ist ein etwas niedrigerer Exponent $n = 5/4$, als er im Falle von weak-link⁵⁰ dominierten Strömen mit $n = 3/2$ erwartet würde [126, 127]. Zum Vergleich ist dieses $J_C(T)$ -Verhalten für weak-link dominierte Supraleiter in blau in das Diagramm eingezeichnet. In die Berechnung des erwarteten Kurvenverlaufs gemäß $J_C(T) = J_0 \cdot (1 - T/T_C)^{3/2}$ ist der an der Messposition ermittelte T_C -Wert von 92,1 K eingegangen⁵¹. Der Parameter J_0 wurde durch eine Regression zu $J_0 = 33,5 \text{ MA/cm}^2$ bestimmt. Eine Abweichung der gemessenen Werte vom weak-link-dominierten Verhalten ist für qualitativ hochwertige heteroepitaktische Dünnschichten auf keramischen Substraten typisch und wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet [128]. Da eine Probe mit schlechter Stromtragfähigkeit ($J_C = 0,3 \text{ MA/cm}^2$) genau einen Verlauf mit $n = 3/2$ zeigte, bestand die Hoffnung, etwas über die Mechanismen der J_C -Limitierung und über das noch vorhandene Verbesserungspotenzial aus den $J_C(T)$ -Verläufen ablesen zu können. Daher wurden die $J_C(T)$ -Verläufe von YBCO-Filmen mit unterschiedlichen kritischen Stromdichten untersucht, die auf ungleichen Substraten mit zwei verschiedenen Depositionsprozessen abgeschieden wurden. Tabelle 5 zeigt die unterschiedlichen Eigenschaften der untersuchten Filme⁵².

Substrat	Verfahren	J_C (@ 77 K) in MA/cm ²	T_C in K
RABiTS 1	DC-Sputtern	0,3	86,6
RABiTS 2	DC-Sputtern	2,4	91,2
RABiTS 3	DC-Sputtern	2,6	92,1
LaAlO ₃	DC-Sputtern	3,9	89,2
Al ₂ O ₃	DC-Sputtern	0,4	90,6
MgO 1	Aufdampfen	1,0	90,2
MgO 2	Aufdampfen	2,4	92,4

Tabelle 5: Eigenschaften der Proben für die $J_C(T)$ -Untersuchung

In Tabelle 5 ist jeweils das Substratmaterial, die Art der Herstellung der Proben (DC-Sputtern oder Elektronenstrahlkoevaporation), ihre kritische Stromdichte bei 77 K und 0 T sowie die kritische Temperatur angegeben. Der funktionale Verlauf der kritischen Stromdichte mit der Temperatur war bei allen untersuchten Filmen jeweils unterschiedlich. Die Verläufe ließen

⁴⁹ Für den Fit wurden die Werte für die beiden tiefsten Messtemperaturen außer Acht gelassen.

⁵⁰ Als weak-links werden Bereiche im Supraleiter bezeichnet, die durch schmale, nichtsupraleitende Gebiete voneinander getrennt werden.

⁵¹ Ebenso wurde auch der Wert $J_C = 0$ für 92,1 K in die Fits mit einbezogen.

⁵² Die Filme auf MgO wurden in der Gruppe von R. Humphreys, QinetiQ, Malvern (UK) hergestellt und gemessen.

sich durch Funktionen gemäß $J_C(T) = J_0 \cdot (1 - T/T_C)^n$ beschreiben, wobei sich der ermittelte Exponent n von Film zu Film unterschied. Die ermittelten Exponenten lagen zwischen 1,0 und 1,5. In Diagramm 29 sind die Ergebnisse dieser Messungen in normierter Form aufgetragen.

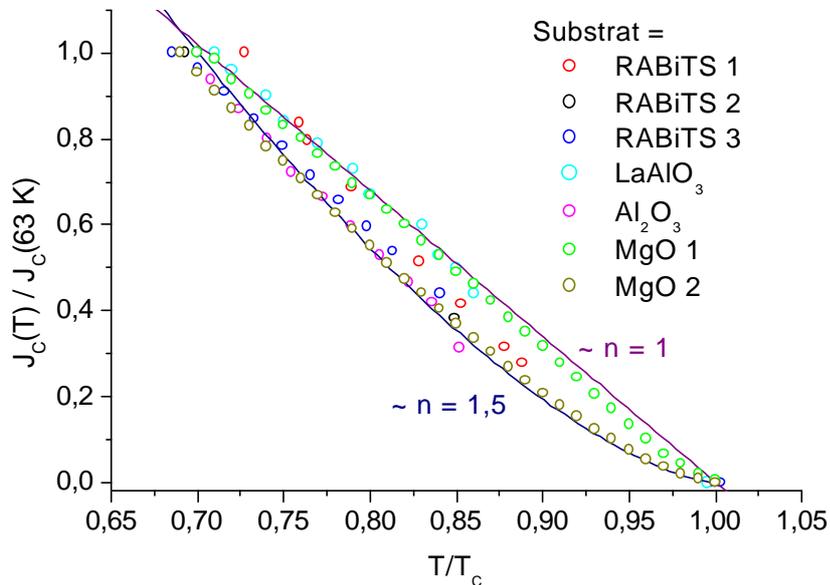


Diagramm 29: Vergleich der $J_C(T)$ -Verläufe unterschiedlicher Filme in normierter Auftragung

Anhand von Diagramm 29 lässt sich erkennen, dass der normierte $J_C(T)$ -Verlauf des guten Films auf LaAlO₃ dem des schlechteren auf MgO (MgO 1) entspricht. Der ermittelte Exponent liegt bei etwa $n = 1$. Genauso korrelieren die Verläufe des besseren Films auf MgO (MgO 2), eines guten YBCO-Films auf Nickel (RABiTS 2) und des schlechten Films auf Al₂O₃ miteinander. Aus ihrem Verlauf wurde ein Exponent von $n = 1,5$ ermittelt. Die beiden verbleibenden Filme auf Nickel liegen vom Verlauf zwischen den bisher genannten Proben. Eine Abhängigkeit des Verlaufs vom Herstellungsprozess oder von der Qualität des Films ist damit leider nicht erkennbar. Insofern können aus den $J_C(T)$ -Daten keine Rückschlüsse auf die Mechanismen, die zur Limitierung der kritischen Stromdichte der YBCO-Schichten auf den unterschiedlichen Substraten führen, gezogen werden.

3.5 Ausblick auf zukünftige Arbeiten

Einige der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse haben noch vorläufigen Charakter und bedürfen der Verifizierung und einer nachfolgenden Optimierung. Die in den jeweiligen Kapiteln teilweise schon angesprochenen Vorschläge weiterführender Experimente werden hier noch einmal zusammengefasst und eine mögliche Skizze zukünftiger Entwicklungsarbeiten gegeben. Grundsätzlich ist anzumerken, dass im Projektverbund noch verstärkt an der Herstellung und der Beschichtung nichtmagnetischer Substrate gearbeitet werden muss, die für Anwendungen mit Wechselströmen benötigt werden. Auch die Entwicklung dünnerer Substratbänder scheint zur weiteren Steigerung der Ingenieursstromdichten notwendig.

Die an der BUGH Wuppertal und bei der *Cryoelectra* GmbH noch durchzuführenden Arbeiten lassen sich in drei Bereiche zusammenfassen. So müssen zunächst unterschiedliche Analysen an den bestehenden Bändern durchgeführt werden, um Ansatzpunkte für weitere Verbesserungen zu finden. Der zweite Bereich besteht in einer systematischen Parametervariation und Optimierung der Prozesse mit dem Ziel einer Vereinfachung und möglicherweise einer weiteren Verbesserung der Qualität der Schichten. Aufgrund der im Vergleich zu YBCO-Schichten auf einkristallinen Substraten schon sehr guten Ergebnisse erscheint es als unwahrscheinlich, eine weitere signifikante Verbesserung der Supraleitungseigenschaften – insbesondere der kritischen Stromdichte J_C – erreichen zu können. Daher sollte das Augenmerk vielmehr auf eine Verkürzung der Prozesszeiten gelenkt werden. Der dritte Bereich ist dann in einem Aufbau eines kontinuierlichen Prozesssystems zu sehen, das in der Lage sein sollte, kontinuierlich Bänder einiger Meter Länge herzustellen.

Analysen

Im Bereich der Analysen fehlen momentan noch Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen an den Schichten hoher Stromtragfähigkeit. An diesen Schichten sollten ebenfalls noch RBS⁵³-Untersuchungen vorgenommen werden, um die genaue Schichtdickenvariation der Pufferschichten zu bestimmen. Auch der Einfluss lokal unterschiedlichen Ionenbombardements während des HF-Sputterns auf die kristalline Qualität sollte untersucht werden. Des Weiteren fehlen noch detailliertere SEM-Untersuchungen von der Morphologie der Mehrlagenpuffer und den nachfolgend aufgetragenen YBCO-Schichten, was zu einem tieferen Verständnis der Rissbildung bzw. deren Vermeidung führen könnte.

⁵³ RBS = Rutherford backscattering

Prozessoptimierung

Im Bereich der Prozessoptimierung gibt es eine Vielzahl von Vorschlägen für zukünftige Forschungsarbeiten, die hier in der Reihenfolge der Prozessschritte aufgelistet werden.

Zunächst sollte die Vorbehandlung der Substrate standardisiert und vereinfacht werden. Die momentan vorgenommene Reinigung einzelner Bandstücke im Reinraum erscheint für eine kontinuierliche Prozessführung in hohem Maße unangemessen und sollte daher in systematischen Untersuchungen vereinfacht und in normale Laborumgebung transferiert werden.

Die initiale CeO₂-Beschichtung ist schon weitgehend untersucht. Dem Einfluss der Wachstumsrate als Prozessparameter wurde bisher allerdings keinerlei Beachtung geschenkt. Dies ist jedoch in Hinsicht auf eine mögliche Verkürzung der Prozesszeit durch eine Erhöhung der Abscheiderate von zwingender Notwendigkeit. Ebenso sollte auch der Frage nach der minimal benötigten Schichtdicke der ersten CeO₂-Pufferschicht systematisch nachgegangen werden. Bei Verwendung nichtmagnetischer Substrate muss der CeO₂-Depositionsprozess wahrscheinlich an das neue Material angepasst werden.

Im Bereich der nachfolgenden Pufferbeschichtung besteht noch sehr großer Optimierungsbedarf. Bisher wurden keinerlei Variationen der Beschichtungsparameter Depositionstemperatur, Prozessdruck, Target-Substrat-Abstand, HF-Leistung und deponierte Schichtdicke durchgeführt. Hier wird zumindest im Bereich der Verkürzung der notwendigen Prozesszeiten noch großes Verbesserungspotenzial vermutet.

Bei der YBCO-Deposition besteht noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der lokalen Homogenität der Substrattemperatur. Auch Versuchsreihen mit einer systematischen Variation der Depositionstemperatur erscheinen sinnvoll, da dies bisher noch nicht detailliert untersucht wurde. Viel Verbesserungspotenzial ist hier jedoch nicht mehr zu vermuten. Weitere Experimente sollten sich mit der Frage nach der Notwendigkeit des Sauerstoffnachbeladungsprozesses beschäftigen, der momentan im Anschluss an die Deposition durchgeführt wird. Die Ergebnisse irrtümlich abgebrochener Prozesse mit einer Abkühlung der Bänder ohne Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks deuten die Möglichkeit an, auf diesen Prozessschritt verzichten zu können. Auf jeden Fall wird zur Erhöhung der Stromtragfähigkeit der Bänder die Deposition von größeren Schichtdicken im Bereich von etwa 1 µm angestrebt. Bisher lagen die Dicken der YBCO-Schichten guter Qualität erst bei 400 nm. In diesen Experimenten wird sich zeigen, ob die an einkristallinen Substraten beobachtete Abhängigkeit der erreichbaren kritischen Stromdichte J_C von der Schichtdicke d mit $J_C \sim 1/\sqrt{d}$ [130] auf RABiT-Substraten einen anderen, schwächeren und damit für die Anwendung günstigeren Verlauf haben könnte [90].

Einen weiteren wichtigen Schritt stellt der Aufbau einer in-situ-Metallisierung dar, der zur Herstellung von stabilisierenden Metallschichten mit geringen Kontaktwiderständen unabdingbar scheint. Alternativ könnte über eine ex-situ-Metallisierung mit einer vorgeschalteten HF-Plasma-Behandlung der Oberflächen nachgedacht werden, um die YBCO-Beschichtung

von der Metallisierung zeitlich und räumlich trennen zu können. Mit solchen Metallschichten sollten dann Transportstrommessungen zerstörungsfrei möglich sein [125].

Kontinuierliche Beschichtung

Nach Abschluss der beschriebenen Arbeiten könnte dann der Aufbau eines kontinuierlichen Prozesssystems vorangetrieben werden, bei dem Bandstücke von zunächst einigen Metern über Bandspulmechanismen durch die einzelnen Beschichtungsapparaturen gezogen und mit den verschiedenen Schichten versehen werden. Hier bietet sich ein System von drei Beschichtungsapparaturen an. In der ersten werden die Bänder zunächst rekristallisiert und native Oberflächenoxide reduziert. In einem zweiten Durchlauf wird die erste CeO_2 -Schicht deponiert. Danach könnten die Bänder in eine HF-Sputterapparatur eingebaut und weitere Pufferschichten aufgesputtert 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. Dieser Kammeraufbau erfordert zur Aufrechterhaltung reiner Atmosphären ein differenzielles Vakuumpumpsystem. 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. Drei Depositionszonen für YBCO und eine Zone für die Metallisierung aufzubauen erscheint sinnvoll, um ähnliche Prozesszeiten wie bei der HF-Sputterdeposition der Puffer zu erreichen.

Zurzeit ist noch unklar, ob die YBCO-Depositionstechnologie unverändert übernommen werden kann. Wegen der sich während der Beschichtung ändernden Emissivität der Substrate werden zur Aufrechterhaltung konstanter Substratoberflächentemperaturen bisher die Temperaturen der Heizer im Prozessverlauf leicht erhöht. Dieses ist bei einem kontinuierlichen Prozess natürlich nicht möglich. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass dies in einem kontinuierlichen Prozess durch eine geschickte Staffelung von Heizern umgangen werden kann. Andernfalls bietet der Aufbau von Heizern mit lateralem Temperaturgradienten eine Lösung. Legt man die bisher gewonnenen Erfahrungen zu Grunde und nimmt man an, dass durch eine Optimierung die Beschichtungsrate aller Prozesse um einen Faktor Zwei erhöht werden kann, dann ergeben sich damit folgende Prozesszeiten für ein vollständig beschichtetes Nickelband von 10 m Länge⁵⁴. Der CeO_2 -Prozess bedarf inklusive der Rekristallisation und Reduktion der Bänder bei einer deponierten Schichtdicke von 10 nm insgesamt etwa 40 Stunden Gesamtprozesszeit, wenn die Bänder zur Rekristallisation nicht länger als 20 Minuten auf der Maximaltemperatur bleiben müssen. Die minimal notwendige Rekristallisationszeit ist bisher noch

⁵⁴ Es wird weiterhin angenommen, dass 2 m Vorlauflänge erforderlich sind.

unklar. Eine Abschätzung des Zeitbedarfs für die HF-Deposition weiterer Pufferschichten in drei aufeinanderfolgenden Kammern ergibt einen Wert der Prozesszeit von etwa 200 Stunden. Die YBCO-Deposition mit drei Kathoden erfordert für die Deposition von 1 μm YBCO auf 12 m Band wieder etwa 200 Stunden. Die Metallisierung der Bänder ist hier schon eingeschlossen. Bei parallelem Betrieb aller Anlagen wären mit den vorgestellten Prozessen Produktionsraten von etwa 5 m pro Woche erreichbar. Dieser Wert kann durch das parallele Beschichten mehrerer Bänder leicht um einen Faktor Fünf bis Zehn erhöht werden. Diese Fertigungsrate ist zwar für eine kommerzielle Produktion fragwürdig, zur Herstellung von Bandleitermaterial für Funktionsmodelle und Demonstratoren jedoch absolut ausreichend. Insofern erscheint der Aufbau einer kontinuierlichen Beschichtungsstrecke sinnvoll und sollte in zukünftigen Arbeiten angegangen werden, um Leitermaterial für Demonstratoren herstellen zu können.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung supraleitender Bänder nach dem sogenannten RABiTS-Verfahren. Dabei wurden würfeltexturierte Nickelbänder vom IFW Dresden und von der Plansee GmbH durch verschiedene Verfahren mit heteroepitaktischen Puffer- und YBCO-Schichten versehen. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

Reduzierende Vorbehandlung

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. Die bevorzugt (111)-orientiert oder polykristallin vorliegenden Metalloxide überdecken sonst die (100)-Orientierung im Substratband. Der Reduktionsprozess besteht aus einer Heizbehandlung zwischen 600° und 800°C in einer Atmosphäre von etwa 1 hPa Argon mit 5 Vol.% Wasserstoff.

Ergebnisse an einlagigen Pufferschichten

Als erfolgreichstes Verfahren zur Deposition von CeO₂-Schichten auf Nickelbändern erwies sich die reaktive thermische Evaporation von Cer in H₂O-Atmosphäre, die bei geeigneter Parameterwahl für eine heteroepitaktische Abscheidung der CeO₂-Schichten auf dem Nickel sorgt. In der Reaktion von Cer mit Wasser entsteht Wasserstoff. Durch die sich einstellende H₂O/H₂-Atmosphäre wird eine erneute Oxidation des Nickelsubstrats während der Abscheidung der Puffer vermieden.

Der Einfluss der Depositionsparameter H₂O-Partialdruck und Substrattemperatur auf die Schichtorientierung wurde detailliert untersucht. Bei H₂O-Partialdrücken im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ hPa ist die (100)-orientierte CeO₂-Abscheidung homogen, rissfrei und in reproduzierbarer Weise möglich. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten Texturschärfen von 6,4° für die out-of-plane-Orientierung und 5,3° bis 7,6° für die in-plane-Orientierung der Pufferschichten erreicht werden. Die Orientierung des Substrats wird damit exakt in die Puffer übertragen. Die out-of-plane-Texturschärfe der Pufferschicht ist gegenüber dem Substrat sogar um etwa 1° verbessert. Diese Werte der Texturschärfe entsprechen den bisher berichteten Bestwerten anderer Gruppen und sind ihnen teilweise überlegen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Keimbildung der Schicht maßgebend für die Orientierung ist. Eine einmal vorgegebene Orientierung verändert sich während des Verdickens oder beim

Auftragen weiterer Schichten nicht mehr. Dies erleichtert die weiteren Depositionen wesentlich.

Maßgeblich für den Erfolg des Verfahrens war die Idee, den Wasserdampfpartialdruck durch den Einlass von flüssigem Wasser zu regulieren. Durch den Einlass von Wasser ohne Beimengung von Luft oder anderen Gasen konnte eine stark erhöhte Reproduzierbarkeit des Prozesses und eine starke Vergrößerung der Parameterbereiche erreicht werden, in denen die (100)-orientierte Pufferabscheidung möglich ist. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte reaktive thermische Deposition von CeO_2 ist momentan weltweit das Verfahren, das den weitesten Bereich des Wasserdampfpartialdrucks zum Erreichen von (100)-orientiertem CeO_2 bietet. Eine phasenreine (100)-orientierte CeO_2 -Abscheidung ist über mehr als 1,5 Größenordnungen des Wasserdampfpartialdrucks möglich. Es ist weiterhin das einzige bekannte Verfahren, mit dem sich (100)-orientierte Schichten mit (111)-Anteilen von weniger als 1% deponieren lassen⁵⁵.

Bei der Verwendung nur einer 100 nm dicken Pufferschicht aus CeO_2 zeigte sich während der YBCO-Deposition eine starke Rissbildung, die zu stark degradierten Eigenschaften des Supraleiters führte. Werte der kritischen Stromdichte von etwa $0,1 \text{ MA/cm}^2$ und der Übergangstemperatur von etwa 86 K konnten nicht überschritten werden. Die Rissbildung ist mit den hohen Werten für Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdruck des DC-Sputterprozesses in Verbindung zu bringen, die zu starken thermischen Spannungen sowie zu Spannungen durch eine Sauerstoffnachbeladung und einer damit verbundenen Kontraktion des Kristallgitters der Pufferschicht während der YBCO-Deposition führen. Die Vermeidung dieser Rissbildung während der YBCO-Beschichtung durch DC-Sputtern scheint bei Verwendung nur einlagiger CeO_2 -Pufferschichten nicht möglich. Daher müssen mehrlagige Pufferschichten bei der DC-Sputterdeposition von YBCO auf RABiT-Substraten eingesetzt werden.

Ergebnisse an mehrlagigen, evaporierten Pufferschichten

Die Verwendung mehrlagiger Pufferschichten der Art $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ verfolgte zwei Ziele. Zum einen sollte die hohe mechanische Festigkeit des YSZ dazu genutzt werden, eine Rissbildung zu verhindern. Zum anderen können durch die Verwendung mehrlagiger Puffer die einzelnen Pufferschichten bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen abgeschieden werden. Die erste CeO_2 -Pufferschicht wird dann bei Parametern deponiert, die zur Texturausbildung günstig sind. Die weiteren Puffer werden bei Bedingungen aufgewachsen, welche die Vermeidung einer Rissbildung bewirken sollen. Die Veränderung der Depositionsbedingungen während der Abscheidung einer einzigen Schicht führte immer zu einer Rissbildung schon nach der Pufferdeposition. Die Verwendung einer dreifachen Pufferschicht ist notwen-

⁵⁵ Gemessen an der Peakintensität in Θ - 2Θ -Röntgenanalysen.

dig, da das YBCO-Wachstum direkt auf einer YSZ-Schicht problematisch ist. Zur Vermeidung dieser Probleme wird auf das YSZ noch eine weitere Schicht CeO_2 aufgebracht.

Die Schichtfolge bestand aus einer 10 bis 30 nm dicken CeO_2 -Schicht, gefolgt von einer zumeist 300 nm dicken YSZ-Schicht und einer abschließenden, 30 nm dicken CeO_2 -Schicht. Als wichtiges Ergebnis zeigte sich, dass die heteroepitaktische Deposition weiterer Pufferschichten auf der ersten CeO_2 -Schicht ein unkritischer Prozess ist; dies fügt sich nahtlos in die Ergebnisse zur Keimbildung ein. Bei allen gewählten Depositionsparametern wurde das gewünschte (100)-orientierte Wachstum erreicht, wenn die erste CeO_2 -Schicht die richtige Orientierung aufwies. Bei den mehrlagigen Pufferschichten wurde die in-plane-Orientierung wieder unverändert vom Substrat in das Puffersystem übertragen. Im Bereich der out-of-plane-Orientierung konnte bei den Mehrlagenpuffern eine signifikante Verbesserung der Texturschärfe beobachtet werden. Hier lagen die erreichten Werte in den Pufferschichten bei 5° Halbwertsbreite und damit etwa 2° unter dem vom Substrat vorgegebenen Wert. Mit Substrattemperaturen während der Pufferbeschichtung oberhalb der YBCO-Depositionstemperatur wurde versucht, einer durch thermische Spannungen verursachten Rissbildung während der YBCO-Deposition entgegenzuwirken. Auch bei optimierten Depositionsbedingungen evaporierte Pufferschichten dieser Architektur zeigten jedoch noch eine Rissneigung während der nachfolgenden YBCO-Deposition, sodass die maximal erreichten kritischen Stromdichten in 400 nm dicken YBCO-Schichten auf $0,6 \text{ MA/cm}^2$ beschränkt blieben. Mit 91 K konnten allerdings sehr hohe Übergangstemperaturen der Supraleiter erreicht werden. Die Versuche, eine Abnahme der Rissneigung durch eine Verringerung der Sauerstoffdefizienz in den Pufferschichten mit dem Deponieren in sauerstoffhaltigen Atmosphären verwirklichen zu können, blieben erfolglos, da die bei Evaporationsprozessen maximal erreichbaren Partialdrücke im Bereich von 10^{-4} hPa dafür nicht ausreichten.

Ergebnisse an mehrlagigen, gesputterten Pufferschichten

Zur Verringerung der Sauerstoffdefizienz wurde die zweite und dritte Pufferschicht durch HF-Sputtern auf der ersten, thermisch evaporierten CeO_2 -Schicht abgeschieden, da bei diesem Prozess Sauerstoffpartialdrücke oberhalb von 10^{-3} hPa einfach erreicht werden können. Bei Sauerstoffpartialdrücken von $4 \cdot 10^{-3}$ hPa während der Pufferdeposition konnte die Rissbildung während der YBCO-Deposition vollständig vermieden werden. Auf diesen Pufferschichten ließen sich Stromdichten in 400 nm dicken YBCO-Schichten von bis zu $2,6 \text{ MA/cm}^2$ 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. Der durchschnittlich und reproduzierbar erreichte Wert der kritischen Stromdichte lag bei etwa $1,8 \text{ MA/cm}^2$. Damit können supraleitende Bandstücke von etwa $4 \times 0,8 \text{ cm}^2$ hergestellt werden, die im internationalen Vergleich im absoluten Spitzenfeld anzusiedeln sind. Es sind keine anderen Forschungsgruppen bekannt, die ähnliche Ergebnisse reproduzierbar vorweisen können. Die

Ingenieursstromdichte der hergestellten Bandstücke liegt mit maximal 13 kA/cm^2 ebenfalls im absoluten Spitzenfeld und wird nur noch von einem Ergebnis der THEVA GmbH übertroffen.

Durch Magnetisierungsmessungen in externen Labors konnten die in induktiven Messungen bestimmten hohen Werte der kritischen Stromdichte inzwischen verifiziert werden [131]. Ortsaufgelöste Messungen der kritischen Stromdichte zeigten, dass durch eine Verbesserung der Homogenität der kritischen Stromdichte eine weitere Erhöhung der mittleren kritischen Stromdichte und damit auch der gesamten Stromtragfähigkeit erreichbar sein sollte. Es wird vermutet, dass durch die Pufferdeposition mit einer Magnetronkathode Inhomogenitäten in den Pufferschichten entstehen, die für die beobachtete systematische Variation der kritischen Stromdichten verantwortlich sind.

Durch die vorgestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass das DC-Hochdruckspütern zur Deposition von YBCO-Schichten hoher Stromtragfähigkeit auf gepufferten RABiT-Substraten geeignet ist.

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.

Der Aufbau einer In-situ-Metallisierung sollte vorangetrieben werden, um die Bänder effektiv vor einer Zerstörung bei Überschreiten des kritischen Stroms durch eine stabilisierende Metallschicht mit geringem Übergangswiderstand schützen zu können.

Ein weiterer Kernpunkt weiterführender Arbeiten wird der Aufbau kontinuierlicher Depositionsprozesse sein, um längere Bandstücke beschichten zu können.

Zusätzlich müssen nichtmagnetische Substratmaterialien für Wechselstromanwendungen entwickelt werden. Die Verwendung von NiCr- oder NiV-Legierungen könnte hier erfolgversprechend sein, müsste jedoch mit einer Modifikation des ersten Pufferdepositionsprozesses einhergehen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Kollegen, Freunden und Verwandten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Helmut Piel, der mir die Möglichkeit zu dieser Arbeit gegeben hat und die Betreuung übernahm. Seine Unterstützung ging über das übliche Maß weit hinaus. Durch die vielen Diskussionen und Anregungen wurden immer wieder neue Impulse für die Arbeit gegeben. Seine geäußerte Wertschätzung war stets motivierend.

Auch Herrn Prof. Dr. Burckhard Mönter möchte ich meinen Dank aussprechen. Die vielfältige, auch nichtfachliche Unterstützung war sehr hilfreich und wohltuend. Ohne seine Betreuung meiner ersten Diplomarbeit im Bereich der technischen Physik wäre es nie zur vorliegenden Arbeit gekommen.

Auch meinen Diplomanden gegenüber bin ich zu Dank verpflichtet. Jens Prima und Furkan Bulut haben mich in wichtigen Bereichen unterstützt und entlastet. Besonders Jens Prima hat mit seinen Ideen einen wichtigen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet.

Mein Dank für vielfältige Unterstützung gilt: Dr. Markus Getta, Jahangir Pouryamout, Dr. Nico Pupeter, Ralph Wagner, Marcus Walder und Dr. Dorothea Wehler.

Für viele nützliche Diskussionen während der Entstehung der Dissertation danke ich: Dr. Wolfgang Beekmann, Dr. Beate Lehndorff und ganz besonders Dr. Markus Getta, Dr. Nico Pupeter und Katja Schettler.

Auch alle anderen Kollegen und Mitarbeiter der BUGH Wuppertal und der *Cryoelectra* GmbH standen mir stets mit Rat, Hilfe und Diskussionsbereitschaft zur Seite, wofür ich mich bei den folgenden Personen bedanken möchte: Dr. Bachtior Aminov, Jürgen Broda, Michael Grootz, Dr. Matthias Hein, Dr. Sergei Kolesov, Dr. Beate Lehndorff, Arthur Linck, Prof. Dr. Günter Müller, Dr. Markus Perpeet, Raimund Schüngeler und Karl Zeitzs.

Für vielfältige Hilfe und Unterstützung anderer Gruppen bedanke ich mich bei: Dr. Bernd deBoer (IFW Dresden), Dr. Gerhard Linker (FZ Karlsruhe), Dr. Petar Mikitisin (Universität Duisburg), Ulrich Miller (Plansee GmbH, Lechbruck), Dr. Rainer Nast (FZ Karlsruhe), Dr. Ralf Nemetschek (THEVA GmbH, Eching), Dr. Bernhard Obst (FZ Karlsruhe), Dr. Milan Polak (Akademie der Wissenschaften, Bratislava, Slowakische Republik), Dr. Werner Prusseit (THEVA GmbH, Eching) und Oliver Stadel (TU Braunschweig).

Für die Möglichkeit zur Benutzung der Röntgenanlage danke ich Prof. Dr. Lorenz Paul.

Die finanzielle Unterstützung der Arbeit erfolgte teilweise durch das Land NRW über den Etat der Universität und teilweise durch den Bundesminister für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMFT), Förderkennzeichen 13 N 7265/5.

Literaturverzeichnis

- [1] D. P. Norton et al., *Science* **274**, 755, (1996)
- [2] K. Heine et al., *Appl. Phys. Lett.* **71** (55), 2441, (1989)
- [3] Angebotsschreiben von American Superconductor, Kaarst, 1999
- [4] B. R. Lehdorff, *High- T_C Superconductors for Magnet and Energy Technology: Fundamental Aspects*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (2001)
- [5] Y. Iijima et al., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 469, (1992a)
- [6] Y. Iijima et al., *J. Appl. Phys. Lett.* **74**, 1905, (1993b)
- [7] R. P. Reade et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2231, (1993)
- [8] D. P. Norton et al., *Materials Science and Engineering* **B56**, 86, (1998)
- [9] Q. He et al., *Physica C* **275**, 155, (1997)
- [10] M. Paranthaman et al., *Physica C* **275**, 266, (1997)
- [11] M. Paranthaman et al., *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 319, (1999)
- [12] Q. He et al., *Physica C* **314**, 105, (1999)
- [13] C. M. Carlson et al., *Physica C* **304**, 82, (1998)
- [14] F. A. List et al., *Physica C* **302**, 87, (1998)
- [15] W. Prusseit et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity Vol. 11, No. 1*, 2885, (2001)
- [16] V. Selvamanickam et al., *Physica C* **333**, 155, (2000)
- [17] O. Stadel et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [18] D. M. Feldmann, D. Larbalestier et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [19] N. A. Rutter, B. A. Glowacki, J. E. Evetts, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, L25, (2000)
- [20] J. Mathis et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1379, (1998)
- [21] D. P. Norton et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [22] H. C. Freyhardt et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [23] J. O. Willis et al., *Physica C* **335**, 73, (2000)
- [24] S. R. Foltyn et al., *Physica C* **341-348**, 2305, (2000)
- [25] M. Getta, Dissertation, BUGH Wuppertal, WUB-DIS 01-01
- [26] A. Goyal, D. P. Norton, D. K. Christen, *Appl. SC Vol. 4*, Nos 10-11, 403, (1998)
- [27] M. Perpeet, Dissertation, BUGH Wuppertal, WUB-DIS 99-18 (1999)
- [28] A. Goyal, D. P. Norton et al., *Appl. Phys. Lett.* **69** (12), 1795, (1996)
- [29] P. H. Kes et al., *Phys. Rev. B* **28**, 5126, (1983)
- [30] M. Strikovsky, *Phys. Rev. B* **45**, 12522, (1991)

-
- [31] B. Roas, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (1990)
- [32] F. Schmaderer et al., *Proc. of the 7th ECVD-Conf.*, Perpignan, (1989)
- [33] R. Wördenweber in G. Kienel (ed.), *Vakuumbeschichtung*, 45, VDI-Verlag Düsseldorf, (1993)
- [34] V. F. Solovyov et al., *Physica C* **309**, 269, (1998)
- [35] V. F. Solovyov et al., *Physica C* **353**, 14, (2001)
- [36] M. Suenaga, Vortrag beim SCENET-Workshop „Coated Conductors“, 25.-27. Mai 2000, Göttingen
- [37] W. Prusseit, Dissertation, Universität München, (1994)
- [38] Aufdampf- und Zerstäubungsmaterialien, Ausgabe 90/92, Balzers AG, Liechtenstein
- [39] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Zr 42, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 217
- [40] Persönliche Mitteilung von Dr. S. Hönig, HTM Reetz GmbH, Berlin
- [41] K. Y. Chen et al., *Physica C* **282-287**, 613, (1997)
- [42] D. Lee et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L178, (1999)
- [43] B. Holzapfel et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [44] B. de Boer et al., *Physica C* **351**, 38, (2001)
- [45] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. van Nostrand, New York, 721, (1951)
- [46] Beitrag von Dr. B. de Boer, (IFW Dresden), anlässlich des Statusseminars des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 23. März 2001, Erlangen.
- [47] V. Boffa et al., *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1467, (2000)
- [48] E. D. Specht et al., *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 945, (1999)
- [49] G. Wassermann, J. Grewen, *Texturen metallischer Werkstoffe*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1962)
- [50] I.L. Dillamore, H. Katoh, *Metal Sci.* **8**, 73, (1974)
- [51] C.S. Lee, R.E. Smallman, B.J. Duggan, *Scripta Met.* **29**, 43, (1993)
- [52] J. Hirsch, K. Lücke, *Acta Metall.* **36**, 2883, (1988)
- [53] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, 3. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1994)
- [54] R. W. Cahn, *Materials Science and Technology*, VCH, (1994)
- [55] R. Flükiger et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [56] Vortrag von Dr. R. Nast (FZ Karlsruhe) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.

-
- [57] Vortrag von N. Reger (IFW Dresden) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.
- [58] Vortrag von Dr. B. Obst (FZ Karlsruhe) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.
- [59] J. Eickemeyer et al., *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 152, (2001)
- [60] H. Kim et al., *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 995, (2000)
- [61] Persönliche Mitteilung von N. Reger (IFW Dresden) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.
- [62] T. J. Jackson, B. A. Glowacki, J. E. Evetts, *Physica C* **296**, 215, (1998)
- [63] D. J. M. Bevan, J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509, (1964)
- [64] Persönliche Mitteilung von Dr. P. Wiesen, BUGH Wuppertal
- [65] J. W. Matthews, *Epitaxial Growth*, Academic Press New York, (1975)
- [66] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, (1998)
- [67] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage, R. Oldenbourg Verlag München, (1999)
- [68] U. Wozniak, Dissertation, Universität Karlsruhe, (2001)
- [69] M. Getta, Dissertation, BUGH Wuppertal, **WUB-DIS 01-01**, (2001)
- [70] M. Lenkens, Dissertation, BUGH Wuppertal, **WUB-DIS 96-05**, (1996)
- [71] S. Kreiskott, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal, **WU-D 99-05**, (1999)
- [72] U. Poppe, J. Schubert et al., *Solid State Communications* **66**, 661, (1988)
- [73] W. Prusseit, *Dissertation*, München, (1994)
- [74] E. D. Specht et al., *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 945, (1998)
- [75] M. Getta, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal, **WU-D 94-15**, (1994)
- [76] Persönliche Mitteilung von Dr. M. Getta, *Cryoelectra* GmbH, Wuppertal
- [77] Persönliche Mitteilung von Dr. W. Prusseit, THEVA GmbH, Dietersheim
- [78] U. Fischer et al., *Fachkunde Metall*, Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co., Haan Gruiten, (1990)
- [79] Angebotsschreiben der Firma Plansee GmbH, Lechbruck, (2000)
- [80] Persönliche Mitteilung von Dr. B. Obst (IFW Dresden) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.
- [81] D. P. Norton et al., *Materials Science and Engineering* **B56**, 86, (1998)
- [82] S. Oh, D. Youm et al., *Physica C* **308**, 91, (1998)

-
- [83] W. Prusseit et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity Vol. 11, No. 1*, 2885, (2001)
- [84] P. Berberich et al., *Physica C* **219**, 497, (1994)
- [85] W. Prusseit, Vortrag beim SCENET-Workshop „Coated Conductors“, 25.-27. Mai 2000, Göttingen
- [86] Vortrag von S. Danninger (Siemens AG, Erlangen) anlässlich des Statusseminars des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 23. März 2001, Erlangen.
- [87] H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 3. Auflage, Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig, (1987)
- [88] JCPDS-ICDD, Database of the International Centre for Diffraction Data, Swartmore, USA
- [89] U. Wozniak, Dissertation, Universität Karlsruhe, (2001)
- [90] A. Goyal et al., *Appl. SC Vol. 4*, Nos **10-11**, 403, (1998)
- [91] Q. He et al., *Physica C* **275**, 155, (1997)
- [92] M. Paranthaman et al., *Physica C* **275**, 266, (1997)
- [93] T. Aytug et al., *Physica C* **340**, 33, (2000)
- [94] V. Boffa et al., *Physica C* **312**, 202, (1999)
- [95] X. Cui et al., *Physica C* **316**, 27, (1999)
- [96] Persönliche Mitteilung von Dr. B. deBoer (IFW Dresden) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.
- [97] Persönliche Mitteilung von Dr. O. Eibl (Universität Tübingen) anlässlich des Substrattreffens des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 18.-19. Dezember 2000, Dresden.
- [98] R. Schwab, R. Steiner, *Thin Solid Films* **207**, 288, (1992)
- [99] D. J. M. Bevan, J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509, (1964)
- [100] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, SE C1, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 258
- [101] D. Norton et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [102] A. Goyal et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1795, (1996)
- [103] J. Mathis et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1379, (1998)
- [104] E. Kisi, M. Yuxiang, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3823, (1998)
- [105] Persönliche Mitteilung von Dr. W. Prusseit (THEVA GmbH, Dietersheim) anlässlich des Statusseminars des BMBF Verbundprojekts „YBa₂Cu₃O_{7-δ}-beschichtete

Metallbänder für die Magnet- und Energietechnik“ (ZKZ 13N7265/5), 23. März 2001, Erlangen.

- [106] B. deBoer et al., *Physica C* **351**, 38, (2001)
- [107] S. Kreiskott, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal, **WU-D 99-05**, (1999)
- [108] Chau-Yun Yang et al., *Physica C* **307**, 87, (1998)
- [109] J. Yoo, D. Youm, *Physica C* **319**, 133, (1999)
- [110] U. Poppe et al., *Solid State Communications* **66**, 661, (1988)
- [111] M. Lenkens, Dissertation, BUGH Wuppertal, **WUB-DIS 96-05**, (1996)
- [112] M. Getta, Dissertation, BUGH Wuppertal, **WUB-DIS 01-01**, (2001)
- [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. Wördenweber in G. Kienel (Hrsg.), *Vakuumbeschichtung*, VDI-Verlag Düsseldorf, 45, (2001)
- [116] Persönliche Mitteilung von O. Stadel, Institut für Oberflächentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung, TU Braunschweig
- [117] D. Lee et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L178, (1999)
- [118] Persönliche Mitteilung von O. Stadel, Institut für Oberflächentechnik und Plasmatechnische Werkstoffentwicklung, TU Braunschweig
- [119] Persönliche Mitteilung von U. Miller, Plansee GmbH
- [120] Persönliche Mitteilung von Dr. B. deBoer, IFW Dresden
- [121] O. Stadel et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [122] D. P. Norton et al., *Materials Science and Engineering* **B56**, 86, (1998)
- [123] Persönliche Mitteilung von Dr. B. Holzapfel, IFW Dresden
- [124] Konferenzbericht von Prof. Dr. B. Mönter (BUGH Wuppertal) nach dem Besuch des 12th Int. Symposium on Superconductivity, 17.-19.10.1999, Morioka, Japan
- [125] A. Usoskin et al., Proceedings EUCAS 2001, to appear
- [126] S. B. Ogale et al., *Phys. Rev. B* **36**, 7210, (1987)
- [127] V. V. Averin et al., *Sov. Phys. JETP* **57**, 426, (1983)
- [128] M. Getta, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal, **WU-D 94-15**, (1994)
- [129] Persönliche Mitteilung von Dr. M. Getta, *Cryoelectra* GmbH, Wuppertal
- [130] P. H. Kes et al., *Phys. Rev. B* **28**, 5126, (1983)
- [131] Persönliche Mitteilung von Dr. M. Polak, Institut für Elektrotechnik, Akademie der Wissenschaften, Bratislava