PHYSIK-DEPARTMENT



Herstellungsverfahren für lange Supraleiterbänder der 2. Generation

Dissertation von

Andreas Lümkemann



TECHNISCHE UNIVERSITÄT München

Technische Universität München Physikdepartment E10

Univ.-Prof. Dr. H. Kinder

Herstellungsverfahren für lange Supraleiterbänder der 2. Generation

Andreas Lümkemann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

- 1. Univ.-Prof. Dr. H. Kinder, em.
- 2. Univ.-Prof. Dr. R. Gross

Die Dissertation wurde am 30.06.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 25.08.2005 angenommen.

Inhalt

E	EINLEITUNG1				
1	GRI	JNDLAGEN	3		
	1.1	EIGENSCHAFTEN VON YBA2CU3O7	3		
	1.2	ARCHITEKTUR DER ISD-HTS-BANDLEITER	4		
	1.2.1	Substrat	5		
	1.2.2	Texturvermittler	6		
	1.2.3	Versiegelungsschicht	8		
	1.2.4	ReBCO-Schicht	9		
	1.3	VERHALTEN IM MAGNETFELD	11		
2	ANL	AGENKOMPONENTEN	12		
	2.1	ISD-ANLAGE	12		
	2.1.1	ISD-Substrateinheit			
	2.1.2	Verdampfungstechnik			
	2.2	VERSIEGELUNGS- UND HTS-ANLAGE			
	2.2.1	MgO/HTS-Substrateinheit			
	2.2.2	Das Quantitative Verdampfen			
	2.2.3	MgO- und HTS- Verdampfungstechnik			
	2.2.4	Sauerstoffbeladung und Metallisierung			
	2.3	KONTROLLE DER AUFDAMPFRATEN			
3	CHA	RAKTERISIERUNG	27		
	3.1	RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)	27		
	3.2	RÖNTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNG (XRD)			
	3.3	KRITISCHER STROM I _C			
	3.3.1	Resistive Messung			
	3.3.2	Hall-Messung			
4	EXP	ERIMENTE			
	4.1	VORBEHANDLUNG DES BANDES			
	4.2	ISD-PUFFER			
	4.2.1	Sauerstoffangebot			
	4.2.2	Abstrahlcharakteristik			
	4.2.3	Der ISD-Texturwinkel β			
	4.2.4	Dynamische ISD-Beschichtung			
	4.2.5	Erhöhung der Depositionsrate			
	4.3	MGO-VERSIEGELUNG UND HTS-KEIMSCHICHT	53		
	4.3.1	Schichtdicke der MgO-Versiegelung			
	4.3.2	Vergleich ex-situ / in-situ			
	4.3.3	Keimschichtdicke			

4.4	QUANTITATIVES REBCO-VERDAMPFEN			
4.4.	1 Statische Beschichtung			
4.4.2	2 Das "Quantitative Verdampfen" im Detail			
4.4.	3 Dynamische Beschichtung			
5 HTS	S-EIGENSCHAFTEN			
5.1	REBCO-KURZPROBEN			
5.1.	1 Texturqualität			
5.1.2	2 Wahl der Seltenen Erde			
5.1.	3 Verhalten im Magnetfeld			
5.1.4	4 Hohe HTS-Schichtdicken			
5.2	REBCO COATED CONDUCTOR	74		
ZUSAMN	MENFASSUNG			
LITERA	TURVERZEICHNIS	77		
DANKSAGUNG				

Einleitung

Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter (HTS) vor fast zwei Jahrzehnten [1] Verfügung, stehen Materialien zur die gegenüber den konventionellen Tieftemperatursupraleitern (LTS) bei einem weitaus geringeren Kühlaufwand Anwendung finden können. Bei den gebräuchlichsten HTS, wie YBa₂Cu₃O_{7-δ} [2] (kurz: YBCO oder Y-123), liegen die Sprungtemperaturen über der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (77 K). Einem breiten Anwendungspotential der HTS [3] stehen jedoch materialspezifische Eigenschaften gegenüber, die eine rasche Anwendung verhinderten. Wo klassische Supraleiter, wie Niob, selbst in amorpher oder polykristalliner Struktur vorliegen können, muss die HTS-Struktur für anwendungstypische Anforderungen, zum Beispiel für hohe kritische Stromdichten, auch über große Distanzen möglichst perfekt ausgebildet sein. Der Widerspruch der Sprödheit der HTS-Materialien und der Flexibilität für die Anwendung als Bandleiter kann gelöst werden, indem die HTS in Form von Dünnschichten auf flexiblen Metallbändern abgeschieden werden.

Die Abscheidung eines nahezu einkristallinen YBCO-Filmes benötigt entsprechend texturierte Substratoberflächen. Bei der Verwendung polykristalliner Substratmaterialien, wie Metallbänder, müssen diese für ein optimales Wachstum der HTS-Schicht texturiert oder entsprechende Texturvermittler zwischen Metall und Supraleiter abgeschieden werden. Die drei gängigsten Verfahren dafür sind: Ionenstrahlunterstützte Deposition (ion beam assisted deposition, IBAD [4], [5]), Walztexturieren von Nickel (rolling assisted biaxial textured substrates, RABiTS [6]) und das Schrägbedampfen (inclined substrate deposition, ISD).

YBCO-Bandleiter, welche als *Supraleiterbänder der 2. Generation* oder als *YBCO coated conductor* bekannt sind, können aufgrund ihrer hervorragenden magnetischen Eigenschaften und ihres verlustfreien Betriebes unter anderem für den Bau von Hochfeldmagneten, Generatoren, Motoren [7] und Stromkabel [8] eingesetzt werden. Auch ist der Einsatz der YBCO-Bandleiter als Strombegrenzer denkbar [9].

Eine entscheidende Rolle für die Anwendung der YBCO coated conductor spielt die Entwicklung leistungsfähiger Leitermaterialien mit hohen kritischen Stromdichten in Magnetfeldern. Dabei ist eine gleichzeitige Reduzierung der Materialkosten eine notwendige Bedingung. Im Vergleich mit dem ersten genannten Texturverfahren ermöglicht das ISD-Verfahren hohe Abscheideraten der Pufferschicht. In der Vergangenheit konnten bereits auf ISD-Kleinproben recht hohe kritische Ströme in den darauf abgeschiedenen HTS-Filmen erzielt werden [10], [11], weshalb ISD-Puffer vom Prinzip sehr vielversprechend für die Herstellung langer HTS-Bandleiter erscheinen.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung ISDgepufferter langer Supraleiterbänder der zweiten Generation. Ausgehend von Voruntersuchungen zu ISD-Wachstum auf Kleinproben [10], [12] soll mit dieser Arbeit geklärt werden, inwieweit das ISD-Verfahren für die Herstellung hochwertiger Pufferschichten auf langen Metallbändern geeignet ist. Mit dieser Arbeit soll ebenfalls ein neues Verdampfungsverfahren zur kontinuierlichen YBCO-Bandbeschichtung zum Einsatz kommen, da das thermische Koverdampfen der einzelnen Metalle für den Dauerbetrieb weniger gut geeignet ist. Das als *Quantitative YBCO-Verdampfen* bezeichnete Verfahren mit einem Elektronenstrahlverdampfer zeigte in der Vergangenheit erste Erfolge [13], [14] und ist ohne große Investitionskosten auch für einen kontinuierlichen Verdampfungsbetrieb geeignet.

Die zur Herstellung der ISD-HTS-Bandleiter benötigten Beschichtungsanlagen sollen im Rahmen dieser Arbeit auf- bzw. bestehende umgebaut sowie erforderliche Komponenten dazu entwickelt und optimiert werden. Dabei gilt es, die Beschichtungsprozesse hinsichtlich kontinuierlicher Prozessierung auszulegen, die jeweiligen Prozessparameter bei großflächiger Deposition auf bewegtem Substrat zu untersuchen und die Ergebnisse in die Herstellungsprozesse zu implementieren.

Die Arbeit beginnt mit einem grundlegenden Kapitel, in dem neben den besonderen Eigenschaften von YBCO, vor allem auf den Aufbau eines typischen ISD-gpufferten HTS-Bandleiters eingegangen wird.

Anschließend folgt in Kapitel 2 der Blick auf die Herstellungsverfahren der einzelnen Dünnschichten der Bandleiter sowie auf die entwickelten Komponenten der jeweiligen Beschichtungsanlagen.

Nachdem in Kapitel 3 die angewendeten Charakterisierungsmethoden der Dünnschichten aufgezeigt werden, folgen in Kapitel 4 die Experimente, Messreihen und Ergebnisse für die einzelnen Prozessschritte.

Kapitel 5 beinhaltet, nach optimierten Herstellungsverfahren und Prozessparametern, die erzielten Eigenschaften der ISD-HTS-Bandleiter.

1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für technische Anwendungen wichtigen supraleitenden Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters YBCO vorgestellt. Da gute supraleitende Eigenschaften nur auf texturierten Substraten möglich sind, folgt anschließend der Aufbau des verwendeten ISD-gepufferten YBCO-Bandleiters. Zudem wird das Verhalten der supraleitenden Eigenschaften der HTS im Magnetfeld aufgezeigt.

1.1 Eigenschaften von YBa₂Cu₃O₇

Die Kristallstruktur des Oxids YBCO kann von einer einfachen Perowskitstruktur (ABC₃) abgeleitet werden. Bild 1-1 zeigt die orthorhombische Kristallstruktur von YBCO. Die Gitterparameter betragen a = 0,38 nm, b = 0,39 nm und c = 1,17 nm. Das Yttrium kann durch *Seltene Erden*¹ (Re) ersetzt werden. Dadurch erhöhen sich die supraleitende Sprungtemperatur [15] und bei 77 K die kritische Stromdichte. Im Wesentlichen gilt auch für ReBCO-Verbindungen, was im Folgenden über YBCO gesagt wird.



Bild 1-1 YBCO-Einheitszelle.

Ein charakteristisches Strukturmerkmal aller HTS mit $T_c > 40$ K ist die Ausbildung von CuO₂-Ebenen, weshalb sie als Kupratsupraleiter bekannt sind. Diese Ebenen wechseln sich beim Schichtaufbau mit CuO-Ketten oder Metallionen ab. Die Sauerstoffleerstellen der CuO-Ketten werden mit zunehmender Sauerstoffdotierung gefüllt und entziehen den CuO₂-Ebenen Elektronen. Dies führt zu einer Besetzung des ursprünglich vollen Leitungsbandes mit Löchern und damit zur Leitfähigkeit der CuO₂-Ebenen [16].

¹ In dieser Arbeit wird neben Yttrium auch Dysprosium, Neodym und Samarium verwendet.

Der maximale Wert der Sprungtemperatur von YBa₂Cu₃O_{7- δ} ($\delta \in [0;1]$) beträgt $T_c=92$ K und wird bei $\delta=0,1$ erreicht. Für die Anwendung ist jedoch die maximale kritische Stromdichte wichtiger, die bei vollständig mit Sauerstoff beladenem YBa₂Cu₃O₇ erzielt wird [17].

Aufgrund seiner ausgeprägten Schichtstruktur zeigt YBCO ein anisotropes Verhalten bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften [18]. Tabelle 1 fasst einige Materialparameter von YBCO zusammen. Insbesondere sind die elektrische Leitfähigkeit [19] und die kritische Stromdichte parallel zu den CuO₂-Ebenen um ein bis zwei Größenordnungen höher, als die entsprechenden Werte bei Messungen senkrecht dazu. Dies macht für YBCO-Filme mit möglichst hoher kritischer Stromdichte in der Substratebene, eine c-Achsen Orientierung der HTS-Dünnschichten auf dem Substrat erforderlich.

Tabelle 1Ausgesuchte Materialparameter von YBCO (aus [18], [19]). Die Werte beziehen sich, soweit
nicht anders angegeben, auf den Grenzfall T = 0 K. Die magnetische Eindringtiefe λ_c bezieht
sich dabei auf angelegte Felder parallel und λ_{ab} auf angelegte Felder senkrecht zu den
Schichten.

Materialparameter für YBCO	in der c-Richtung	in der ab-Ebene		
Normalleitungswiderstand ρ (100 K) [19]	0,9 – 18 mΩcm	60 – 100 μΩcm		
Magnetische Eindringtiefe λ	894 nm	135 nm		
Kohärenzlänge ξ	0,24 nm	1,6 nm		
Kritisches Magnetfeld B _{c1}	50 mT	8,9 mT		
Kritisches Magnetfeld Bc2	130 T	850 T		

Neben der ausgeprägten Anisotropie ist vor allem die kurze Kohärenzlänge der supraleitenden Ladungsträger von großer Bedeutung. Denn diese führt dazu, dass bereits Korngrenzen Barrieren für den Suprastrom darstellen. Bei der Bildung von Kristalliten, deren a-Achsen gegeneinander verdreht sind, nimmt der Ladungstransport und somit die kritische Stromdichte mit zunehmendem Missorientierungswinkel zwischen den Kristalliten exponentiell ab [20], [21], [22].

Daher ist für die Herstellung von YBCO-Filmen mit hohen kritischen Stromdichten, neben einer c-Achsen Orientierung des Filmes, auch eine in-plane Ausrichtung wichtig. Das heißt, YBCO-Filme müssen möglichst biaxial texturiert sein. Für eine biaxiale Textur werden zwei Kristallorientierungen entlang zweier Vorzugsrichtungen so abgebildet, dass die Elementarzellen in verschiedenen Körnern, innerhalb einer kleinen Schwankungsbreite, gleich ausgerichtet sind. Das biaxial ausgerichtete Ankeimen und epitaktische Wachstum der HTS-Schicht gelingt auf entsprechend texturierter Unterlage.

1.2 Architektur der ISD-HTS-Bandleiter

Um auf polykristallinen Substraten, wie Metallbändern, epitaktisches Wachstum zu ermöglichen, müssen diese texturiert oder texturierte Pufferschichten aufgebracht werden. Ein Verfahren zur Herstellung texturierter Pufferschichten mit sehr hohen Abscheideraten stellt die Beschichtung auf schräggestellte Substrate (Inclined Substrate Deposition, ISD) dar.



Bild 1-2 Typischer ISD-gepufferter ReBCO-Bandleiter im Querschnitt.

Die REM-Aufnahme in Bild 1-2 zeigt ein typisches ISD-gepuffertes HTS-Band im Querschnitt, worin die Schichtfolge erkennbar ist. Auf poliertem Metallsubstrat wird zur Texturvermittlung eine etwa 3 – 4 μ m dicke ISD-MgO-Schicht abgeschieden. Darauf folgen eine 200 – 400 nm dicke MgO-Versiegelung, eine dünne ReBCO-Keimschicht und weitere 1 – 3 μ m ReBCO. Den Abschluss bildet (in Bild 1-2 nicht ersichtlich) eine 200 nm dicke Metallisierung. Die Eigenschaften und Funktionen der genannten Dünnschichten sowie des Substratmaterials, werden im Folgenden aufgezeigt.

1.2.1 Substrat

Als Trägermaterial der Dünnschichten dient die Speziallegierung Hastelloy C-276 [23], welche in Form von 1 cm breiten und 50, 76 oder 100 µm dünnen Bändern verfügbar ist. Die Herstellung qualitativ hochwertiger HTS-Bandleiter erfordert Substrate mit sehr guter Oberflächenqualität, damit möglichst wenig Keime für Fehlorientierungen während des Schichtwachstums vorhanden sind. Dazu wird das Metallband vor der Beschichtung poliert und gereinigt. Die 1 cm breiten Hastelloybänder, welche maschinell von einer gewalzten und wärmebehandelten. 60 cm breiten Folie geschnitten werden, haben eine Oberflächenrauhigkeit im Bereich von 3 bis 5 µm [24]. Das Material weist zudem eine Oberflächenbeschaffenheit auf, die von Charge zu Charge variieren kann (siehe Kapitel 4.1). Der erforderliche Umfang der Vorbehandlung, bestehend aus mehreren Polier- und Reinigungsschritten sowie die dazu notwendigen Anlagenkomponenten, wurden am Lehrstuhl E10 von Georg Sigl entwickelt [25].

Durch den Zusatz von Bestandteilen, wie Molybdän, Wolfram und Kobalt, weist das Hastelloy eine sehr hohe Zugfestigkeit auf. Die hohe Temperaturbeständigkeit des Hastelloys, welche nötig ist um einen Umbau der Kristallstruktur bei hohen Prozesstemperaturen zu vermeiden, gründet sich auf den hohen Nickelanteil von 57%. Erst mit Temperaturen ab etwa 780°C verändert sich beim Hastelloy die Oberflächenstruktur. Bild 1-3 zeigt eine Dekoration der Korngrenzen des Substrates, die bei zu hoher Substrattemperatur eintritt. Bisher untersuchte andere Legierungen sind aufgrund des Einsetzens dieses Phänomens bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen nicht verwendbar.



Bild 1-3 In der REM-Aufnahme von der Oberfläche, einer bei 780 °C hergestellten Versiegelungsschicht, sind dekorierte Korngrenzen des Substrates zu erkennen.

1.2.2 Texturvermittler

1.2.2.1 Pufferschichtmaterial

Bei der Materialfrage für die ISD-Pufferschicht konnte sich in der Texturqualität MgO gegenüber CeO₂ und YSZ hervorheben und wird seither ausschließlich verwendet [26]. Magnesiumoxid ist ein einfacher Ionenkristall mit Natriumchloridstruktur und hat einen Schmelzpunkt von $T_m = 2800^{\circ}$ C. Die Gitterkonstante von MgO beträgt 0,42 nm (25 °C).

Besonders bemerkenswert ist der Temperaturbereich in dem MgO-Schichten hergestellt werden können. So wird berichtet, dass MgO auch noch bei einer Temperatur von 140 K homoepitaktisch auf Spaltflächen eines MgO-Einkristalls, welche (001)-Flächen darstellen, aufwächst [27]. Andere Experimente bei Substrattemperaturen zwischen 450 °C und 750 °C zeigen, dass die Rauhigkeit der aufgewachsenen MgO-Schicht mit zunehmender Substrattemperatur abnimmt, so dass man über 650 °C extrem glatte Schichtoberflächen erhält [28].

Das kubisch flächenzentrierte Untergitter der Sauerstoffatome in MgO kann relativ gut an eine CuO_2 -Ebene in der YBCO-Einheitszelle angepasst werden. Verwendet man als Substrat (001)-orientierte Einkristalle, so richtet sich die c-Achse des YBCO parallel zur Substratnormalen aus. In den meisten Fällen beobachtet man in der Ebene bei MgO das so genannte cube-on-cube Wachstum, bei dem die a- bzw. b-Achse des YBCO parallel zur [010]- oder [001]-Achse des Substrates ausgerichtet ist.

Die Gitterfehlanpassung zwischen MgO und YBCO, bei Beschichtungstemperaturen von etwa 650 °C, ist mit 9,3 % relativ groß. Dennoch ist epitaktisches Wachstum durch eine Relaxation der Gitterkonstanten während des Wachstums der ersten YBCO-Monolagen möglich [29]. YBCO-Filme auf (100) orientierten MgO-Substratflächen zeichnen sich durch gute supraleitende Eigenschaften aus.

1.2.2.2 ISD-Puffer

Die biaxiale Textur der Pufferschicht wird beim ISD-Verfahren über kolumnares Wachstum von Magnesiumoxid, gekoppelt mit einer Selektion der Orientierung, erreicht (Bild 1-4) [10], [12]. Das aus einer Elektronenstrahlkanone thermisch verdampfte MgO bildet auf der polierten Hastelloyoberfläche zunächst willkürlich orientierte Wachstumskeime. Eine kolumnare Struktur erhält man durch eine eingeschränkte Oberflächendiffusion bei geringer Substrattemperatur und hohen Bedampfungsraten. Bruchkantenaufnahmen der Dünnschichten (wie Bild 1-2) zeigen das kolumnare Wachstum dieser Pufferschicht, wobei der Durchmesser der Säulen mit der Schichtdicke zunimmt. Aufgrund einer evolutionären Selektion, bedingt durch Abschattungseffekte beim Schrägbedampfen, bleiben bei genügend großen Schichtdicken nur noch Wachstumssäulen bestimmter Orientierung übrig.



Bild 1-4 Prinzip der Texturbildung durch Schrägbedampfen. Definition des Depositionswinkels α.

Die Textur überträgt sich, mit nur geringer Änderung der Orientierung, durch epitaktisches Wachstum auf die HTS-Schicht. Folgende Punkte sind beim ISD-Verfahren zur Ausbildung der biaxialen Textur wichtig:

- Schräge Deposition des verdampften Materials
- Niedrige Substrattemperatur
- Hohe Depositionsraten

Für die ISD-Herstellung wird als Targetmaterial Magnesiumoxid verwendet. Das thermische Verdampfen von metallischem Magnesium ist prinzipiell auch möglich. Mit Mg als Targetmaterial blieben jedoch, im Vergleich zu MgO, Qualitätseinbußen in der erzielten ISD-Textur [30]. Dies ist auf einen höheren Sauerstoffbedarf und auf eine stärkere Substraterwärmung durch freiwerdende Reaktionsenergie bei der Bildung von MgO zurück zuführen.



Bild 1-5 Orientierung der entstandenen [001](110)-Textur bei ISD-Proben. Gezeigt sind die zwei ausgezeichneten Richtungen [001] und [110] von stilisiert dargestellten MgO-Kristallen.

Im Falle von Magnesiumoxid als ISD-Puffermaterial bildet sich eine [001](110)-Textur. Dabei ist die [001]-Orientierung des MgO um den Texturwinkel β gegenüber der Substratnormalen verkippt, wie in Bild 1-5 dargestellt ist. Die Abhängigkeit zwischen α und β wird in Kapitel 4.2.3 erarbeitet. Die (110)-Ebene ist parallel zur Depositionsebene ausgerichtet, wodurch sich neben der [001]-Orientierung eine zweite Kristallrichtung auszeichnet. Zur Verdeutlichung der Nomenklatur ist in Bild 1-5 der Depositionswinkel α eingezeichnet, welcher den Winkel zwischen Substratnormalen und Depositionsrichtung beschreibt. Senkrechte Deposition ist identisch mit $\alpha = 0^{\circ}$.



Bild 1-6 links: REM-Aufnahme einer typ. ISD-Oberfläche. Der Pfeil markiert die Richtung der Deposition. rechts: Oberfläche einer Versiegelungsschicht; körnig wirkende Aufnahmequalität bedingt durch 10nm dicke Au-Schicht gegen Aufladung.

1.2.3 Versiegelungsschicht

In Bild 1-6 links ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer typischen ISD-Schicht abgebildet. Man erkennt die gestufte Oberfläche mit den schindelartigen, (001)-orientierten Stirnflächen der Wachstumssäulen. Ebenso erkennbar, anhand des dunklen Streifens in der Mitte der REM-Aufnahme, ist das Ausbilden von Spalten zwischen zwei Reihen von ISD-Säulen, die beim kolumnaren Wachstum entstehen können.

Bestandteile des Substratmaterials könnten ohne weitere Pufferschicht (an den ISD-Säulen entlang) in den Supraleiter diffundieren. Eine Substitution der Seltenen Erden durch Metallkomponenten hat eine Beeinträchtigung der supraleitenden Eigenschaften zur Folge. Wird beispielsweise bei YBCO zehn Prozent des Cu-Anteils durch Nickel - dem Hauptbestandteil im Hastelloy - ersetzt, so sinkt dadurch die Sprungtemperatur auf deutlich unter 77 K ab [31], [32].

Um Interdiffusion zwischen Metallband und Supraleiter zu vermeiden, folgt auf die ISD-MgO-Schicht eine dünne Versiegelung. Als Material für diese Versiegelungsschicht erwies sich MgO als geeignet die Struktur der ISD-Oberfläche durch homoepitaktisches Wachstum beizubehalten [33]. Damit die adsorbierten Dampfbestandteile die Spalten schließen können, ohne dass die Schindelstruktur verloren geht, muss eine ausreichend hohe Oberflächendiffusion gewährleistet sein. Geringe Aufdampfraten und hohe Temperaturen führen dabei zu großen Diffusionslängen. Die im Gegensatz zur darunter liegenden Schicht nicht verkippte Bedampfung garantiert, dass keine Spalten im Schatten von Säulen liegen können. Im Vergleich der Oberflächen in Bild 1-6, wird bei der Versiegelungsschicht das Fehlen von Spalten zwischen den Säulen deutlich.

1.2.4 ReBCO-Schicht

1.2.4.1 HTS-Keimschicht

Die Abscheidung einer ReBCO-Keimschicht direkt im Anschluss an die MgO-Versiegelung ermöglicht, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird, einen Qualitätsgewinn in der erzielten HTS-Struktur.



Bild 1-7 links: REM-Aufnahme einer typ. DyBCO-Keimschicht; Die terrassenförmige ISD-Struktur wird übernommen. rechts: Eine 2,0 µm dicke SmBCO-Schicht auf derartiger HTS-Keimschicht.

Obwohl der HTS-Film selbst gegenüber der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit geschützt werden muss [34], so scheint er dennoch stabiler gegen Umwelteinflüsse zu sein als die Oberfläche der MgO-Versiegelungsschicht. Zur Steigerung der Effektivität wird nicht sofort das gesamte HTS-Paket auf die Versiegelung abgeschieden, sondern nur etwa 1/10 der Gesamtdicke des HTS. Mit einer HTS-Keimschicht kann die weitere HTS-Beschichtung bei höheren Abscheideraten erfolgen [35]. Typische Oberflächen einer 200 nm dicken Keimschicht und eines 2,0 µm dicken SmBCO-Filmes auf ISD-gepuffertem Hastelloy zeigt Bild 1-7.

1.2.4.2 HTS-Wachstum

Liegt, wie bei ISD-MgO, ein Substrat mit einer gestuften Struktur und geneigten (001)-Terrassenflächen (miscut) vor, dann bilden sich beim HTS-Wachstum auf den einzelnen Stufen ReBCO-Inseln. Die Neigung der Substratstufen überträgt sich direkt auf die Neigung der aufgedampften Kristalle. Das weitere Wachstum des ReBCO erfolgt an diesen Wachstumskeimen. Man spricht hier von dem so genannten Stufenflusswachstum [36].



Bild 1-8 Stufenflusswachstum der HTS-Schicht auf gestufter (001)-Oberfläche. Es kommt zur Ausbildung von Stapelfehlordnungen.

Beim Zusammenwachsen von verschiedenen ReBCO-Inseln können Defekte entstehen. Im Allgemeinen kommt es nicht dazu, dass sich CuO₂-Ebenen direkt aneinander anschließen. Die so entstandene Verrückung der Ebenen der Einheitszellen (siehe Bild 1-8) bezeichnet man als Stapelfehlordnung (stacking fault). Der Spezialfall eines Stapelfehlers, bei dem der Versatz der CuO₂-Ebenen gerade 1/3 oder 2/3 der Gitterkonstanten in c-Richtung entspricht, wird Antiphasengrenze genannt [37]. Die Ausbildung von Stapelfehlordnungen in der HTS-Schicht hat positive Auswirkungen auf das Verhalten der kritischen Stromdichte im Magnetfeld, wie aus Abschnitt 1.3 hervorgeht.

1.2.4.3 Stromanisotropie

Das Stufenflusswachstum des Supraleiters auf geneigten (001)-Substratflächen bewirkt eine Richtungsabhängigkeit der kritischen Stromdichte relativ zum Substrat. In Bild 1-9 ist zur Verdeutlichung eine AFM-Aufnahme einer ISD-Oberfläche gezeigt. In dieser Abbildung ist die Ausrichtung des Bandleiters zum ISD-Puffer angegeben, wodurch sich die kritischen Stromdichten parallel zur Bandrichtung $j_c^{//}$ und quer zur Bandrichtung j_c^{\perp} definieren lassen (Bild 1-9). Bedingt durch Stufenflusswachstum gilt es, quer zur Bandrichtung, Stufen mit einem Stromfluss entlang der weniger geeigneten c-Richtung und eine höhere Korngrenzendichte zu überwinden. Daher folgt aufgrund der kolumnaren Struktur und der Neigung der CuO₂-Ebenen zur Substratnormalen: $j_c^{//} > j_c^{\perp}$.



Bild 1-9 AFM-Aufnahme einer ISD-Oberfläche. Eingezeichnet die Ausrichtung des Bandes relativ zur ISD-Struktur. Das Stufenflusswachstum der HTS-Schicht auf geneigten (001)-Substratflächen bewirken eine Anisotropie in den kritischen Stromdichten quer j_c^{\perp} und parallel $j_c^{\prime\prime}$ zum Band.

Resistive Messungen für diese Stromanisotropie *A*, dem Verhältnis von $j_c^{//}$ zu j_c^{\perp} , haben Werte von etwa $A = j_c^{//}/j_c^{\perp} = 1,6$ ergeben. Magnetooptische Untersuchungen an NdBCO auf ISD-MgO bestätigen das anisotrope Verhalten. Ein Faktor A = 2 wurde ermittelt [38]. Der Unterschied der beiden Messergebnisse kann durch die Verwendung verschiedener ISD-Chargen mit unterschiedlicher Texturgüte und verschiedenen HTS-Zusammensetzungen zustande kommen.

Für die Herstellung der ISD-Puffer wurde die Ausrichtung der Substrate zur Quelle so gewählt, dass die ISD-Struktur auf dem Metallband entsprechend Bild 1-9 ausgebildet wird. Damit liegt die höhere kritische Stromdichte in Richtung des Stromtransportes der HTS-Bandleiter, und Verluste durch die Stromanisotropie sind nicht zu erwarten.

1.3 Verhalten im Magnetfeld

Befindet sich ein HTS in einem Magnetfeld mit $B_{c1} \le B \le B_{c2}$, so dringt das Magnetfeld in Form von Flusslinien in den Supraleiter ein um Feldverdrängungsenergie einzusparen. Jede Flusslinie trägt dabei ein elementares Flussquant $\Phi_0 = h/2e$. Solche Magnetfelder können von außen angelegt sein oder durch einen Stromtransport durch den Supraleiter entstehen (Eigenfeld). Fließt nun ein elektrischer Strom mit der Stromdichte \vec{j} durch den Supraleiter der Dicke *d*, so wirkt auf die Flusslinien eine Lorentzkraft:

$$\overrightarrow{F_L} = \left(\overrightarrow{j} \times \overrightarrow{\Phi_o} \right) \cdot d \tag{1.1}$$

Diese Kraft kann nun die Flusslinien in Bewegung setzen. Haben die Flusslinien eine Geschwindigkeit \vec{v} , so wird in einem Magnetfeld \vec{B} , nach dem Faradayschen Induktionsgesetz, ein elektrisches Feld induziert:

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v} \tag{1.2}$$

Das bedeutet, der Strom wird nicht mehr verlustfrei transportiert. Ein Strom kann in einem Supraleiter in der Shubnikow-Phase nur dann verlustfrei transportiert werden, wenn eine Bewegung von Flusslinien verhindert wird. Dies erfolgt über so genannte Pinning-Zentren, an denen eine Pinning-Kraft auf die Flussfäden wirkt, so dass diese an den Pinning-Zentren festgehalten werden. Erst wenn die Lorentzkraft $\overrightarrow{F_L}$ eines Transportstromes größer wird als die Pinning-Kraft, können sich die Flussfäden bewegen und es tritt ein Widerstand auf. Pinning-Zentren in einem Supraleiter sind unter anderem Fehlstellen [39], Punktdefekte [40], Korngrenzen [41] und raue Oberflächen [42]. Auf ISD-gepuffertem Substrat wird der HTS-Film aufgrund der vorgegebenen ISD-Oberflächenstruktur derartige Pinning-Zentren aufweisen.

Des Weiteren dienen die CuO₂-Ebenen der HTS als Pinning-Zentren (intrinsic pinning) [43]. Die Folge ist, bei magnetfeldabhängiger j_c -Messung, eine Erhöhung der kritischen Stromdichte für ein \vec{B} -Feld parallel zur ab-Ebene (Bllab). Um hohe kritische Stromdichten auch bei einer Magnetfeldrichtung senkrecht zum Substrat (B[⊥]) zu erzielen, kann dazu z.B. durch Filmdotierungen das Fluss-Pinning in c-Richtung verstärkt werden (extrinsic pinning) [44].

Für HTS-Filme, die auf verkippter Substratoberfläche durch Stufenflusswachstum entstanden sind, wirken die in Bild 1-8 gezeigten Stapelfehlordnungen als Pinning-Zentren. Dies bewirkt, bei magnetfeldabhängiger j_c -Messung, eine Steigerung der kritischen Stromdichte für Magnetfelder in Richtung der Stapelfehler [45], [46]. Für ISD-gepufferte ReBCO-Filme entspricht das also einer Magnetfeldrichtung senkrecht zur Probenoberfläche, wie eine entsprechende Messung in Kapitel 5.1.3 belegen wird.

2 Anlagenkomponenten

Die erforderlichen Beschichtungsanlagen für die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung eines ISD-HTS-Bandleiters werden in diesem Kapitel beschrieben. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten ISD-Anlage sowie auf der zum Elektronenstrahlverdampfen umgerüsteten Anlage zur Herstellung von MgO-Versiegelungsund HTS-Schichten (MgO/HTS-Anlage). Am Ende dieses Kapitels werden die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Aufdampfrate aufgezeigt.

2.1 ISD-Anlage

Die Herstellung der ISD-Schichten von über 3 µm Dicke auf langen Bändern und in einem zeitlich überschaubaren Rahmen, stellt nicht unerhebliche Anforderungen an die Beschichtungsanlage. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine ISD-Herstellungsanlage, ausgelegt auf "reel to reel" Bandbeschichtung im Dauerbetrieb, in einer Hochvakuumanlage aufgebaut. Dabei galt es einen Bandförderapparat zu entwickeln, welcher schräge Deposition und hohe Materialausbeute gewährleistet. Des Weiteren wurde eine Verdampferquelle hinsichtlich Hochraten und kontinuierlicher Quellennachförderung benötigt. Folgende Abbildung zeigt eine CAD-Zeichnung der Anlage zur kontinuierlichen ISD-Beschichtung langer Metallbänder.



Bild 2-1 Übersicht der ISD-Anlage mit Substrateinheit im oberen Bereich und im unteren Bereich der Elektronenstrahlverdampfer auf dem Quellenflansch.

Die Aufdampfkammer lässt sich in zwei Bereiche unterteilen: Der obere Substratbereich beinhaltet den neu entwickelten Bandförderapparat sowie den Bedampfungsshutter mit Glimmelektrode (siehe dazu 2.1.1). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das vorhandene Schwingquarzsystem zur Ratenkontrolle und das Quadropolmassenspektrometer (QMS) zur Restgasanalyse nicht dargestellt. Der untere Bereich der ISD-Anlage umfasst die Verdampfungstechnik, bestehend aus einem Elektronenstrahlverdampfer mit drehbarem Verdampfertiegel und Quellennachfüllung, die in Abschnitt 2.1.2 genauer betrachtet werden. Die Verdampfungstechnik befindet sich auf einem Quellenflansch, der zum Arbeiten an der Quelleneinheit abgesenkt werden kann.

Die Erzeugung des notwendigen Hochvakuums, welches zur ballistischen Ausbreitung der MgO-Moleküle von der Quelle zum Substrat benötigt wird, geschieht mittels Turbomolekularpumpen. Saugleistungen von etwa 3000 l/s liefern einen Hintergrunddruck während der Beschichtung von $7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei diesen Drücken liegt die mittlere freie Weglänge bei etwa einem Meter und somit deutlich über dem Abstand zwischen Quelle und Substrat (d = 37 cm).

Störend für den ISD-Prozess wirkt sich H₂O im Restgas aus [10], womit hohe Anforderungen an den Startdruck vor der ISD-Beschichtung verbunden sind. Ein sich ändernder H₂O-Anteil im Restgas hätte nach Abelmann [47] Einfluss auf die Diffusionslänge am Substrat und so auch auf die ISD-Textur. Um Abpumpzeiten auf Startdrücke von unter $8,0\cdot10^{-7}$ mbar zu verkürzen, können die Kammerwände auf ca. 80°C aufgeheizt und das Abpumpen des an den Anlagenkomponenten adsorbierten Wassers beschleunigt werden. Für die ISD-Beschichtung wird der Wasserkreislauf dann mittels Wärmetauscher auf etwa 16 °C geregelt. So bleiben Oberflächen in der Vakuumkammer während des Beschichtungszeitraumes unter der Ausheiztemperatur, und Gasballast durch Wasserdesorption beim Verdampfungsprozess wird minimiert. Stichprobenartiges Aufnehmen von QMS-Spektren, vor und während der Beschichtung, gibt Auskunft über die Restgaszusammensetzung in der Aufdampfkammer. Bei kontinuierlicher Bandbeschichtung ist mit diesem Ausheizvorgang der Anteil an H₂O verschwindend gering, und die Restgasverhältnisse sind auch nach vielen Stunden der Beschichtung konstant.

2.1.1 ISD-Substrateinheit

2.1.1.1 Bandtransport

Schräge Deposition, auf einer möglichst großen und dazu ebenen Fläche, wurde mit einem Bandförderapparat gelöst. Dieser ermöglicht das zeitgleiche Beschichten auf mehreren parallelen Bahnen, damit in geringer Zeit, auf großen Bandlängen hohe Schichtdicken hergestellt werden können. Da der verwendete Elektronenstrahlverdampfer aufgrund einer Drehdurchführung an den Quellenflansch gebunden ist, wurde der für das ISD-Verfahren erforderliche Winkel zwischen Substratnormalen und Depositionsrichtung durch die Verkippung des Bandförderapparates erreicht. Diese kompakte Einheit, bestehend unter anderem aus Antriebsmotoren, Umlenkwalzen und Bandspulen (Bild 2-2), ist im Ganzen drehbar gelagert. Der Depositionswinkel lässt sich in mehreren Stufen zwischen 15° und 35° einstellen.



Bild 2-2 ISD-Bandförderapparatur mit verschränkten Walzen. Die Komponenten bilden eine kompakte Einheit, die insgesamt verkippbar gelagert ist.

Die Position der Antriebseinheiten, mit Auf- und Abwickelspulen, sind auf Schienen frei wählbar, wodurch der beschichtbare Bereich zwischen einer und zwölf Bahnen gewählt werden kann. Das ergibt eine effektive Aufdampffläche von 10 cm² bis maximal 120 cm². Der erforderliche Hub zwischen zwei Bahnen im Wickler wird durch eine Verschränkung der oberen zwei Walzen um ca. 2° gegenüber den unteren beiden Walzen erzeugt. Die von Servomotoren aufgebaute Bandspannung überträgt sich an alle Bahnen im Wickler über große Kugellager, welche auf die Walzen gesteckt als Umlenkrollen fungieren. Dadurch wird neben einer homogenen Bandspannung eine ebene Beschichtungsfläche realisiert.

2.1.1.2 Haftvermittlung

Der ISD-Herstellungsprozess beginnt mit der Entfernung physisorbierten Wassers vom Substrat, das auf allen Oberflächen als dünner Film kondensiert. Dies ist für eine gute Haftung der Dünnschichten auf dem Metallband notwendig. Zwei Möglichkeiten stehen für diesen Prozessschritt zur Verfügung:

- *Glimmen:* Der Wasserfilm wird mittels Glimmentladung entfernt, welche unterhalb der Substratebene, beim Anlegen einer Spannung von etwa 500 V, bei einem Druck von 0,06 mbar zündet. Wegen des nötigen hohen Kammerdruckes muss das Glimmen als eigener Prozessschritt betrieben werden.
- Heizen: Eine Methode ohne Zeitverlust besteht darin, das Metallband unmittelbar vor der ISD-Beschichtung, von der Abwickelspule aus durch einen kleinen Ofen laufen zu lassen, wo der H₂O-Film bei 400°C quasi komplett verdampft. Nachteilig ist die Erwärmung der Umgebung in der ISD-Anlage, was zu einem Anstieg der Wasserdesorption von den Wänden führt und die Restgasmenge in der Kammer erhöht.

Da die Restgasmenge in der ISD-Beschichtungsanlage möglichst gering ausfallen soll, um Streuung mit MgO-Molekülen auf ein Minimum zu reduzieren, wird der Glimmprozess zur Haftvermittlung angewendet. Die Glimmelektrode befindet sich dazu, isoliert über Keramikhülsen, auf dem Bedampfungsshutter der ISD-Anlage (Bild 2-1).

2.1.1.3 Schutzband

In sämtlichen Bandförderapparaturen, ob zur Filmherstellung oder –Charakterisierung, besteht die Gefahr der Verkratzung und Kontamination der Dünnschichten durch das direkte Berühren der Bandrück- mit der Bandvorderseite. Dieses Problem konnte weitestgehend behoben werden, indem relativ weiches Schutzband aus Polyimid bei sämtlichen Prozessschritten zwischen die einzelnen Lagen des Metallbandes mit eingefördert wird. Dabei hat sich herausgestellt, dass das 20 µm dicke Schutzband, welches direkt nach dem Glimmprozess vor der ISD-Beschichtung in die Metallbandspule einläuft, ebenso geglimmt werden muss. Physisorbiertes Wasser wird so vom Schutzband entfernt und nicht auf das Metallband übertragen.

2.1.1.4 Sauerstoffzufuhr

Bei Temperaturen von über 2000 K im Verdampfungsbereich wird Magnesiumoxid teilweise dissoziiert. Um das Magnesium wieder zu oxidieren, muss am Substrat Sauerstoff angeboten werden. Über die Höhe des O₂-Angebotes am Substrat lässt sich zudem die Diffusionslänge verändern [47] und der sich einstellende ISD-Texturwinkel beeinflussen [10]. Der notwendige Sauerstoff wird über eine unterhalb des Wicklers befindliche Sauerstoffdusche zugeführt (siehe Bild 2-2). Dazu befinden sich links und rechts neben dem Aufdampfbereich zwei Kupferrohre, welche mit Bohrungen versehen wurden, die als Sauerstoffdüsen unter 50° auf die Substratebene gerichtet sind.

2.1.1.5 Bandkühlung und –Reinigung

Um Diffusionslängen am Substrat möglichst gering zu halten, kann neben der Erhöhung des O₂-Partialdrucks die Substrattemperatur gesenkt werden. Das Substrat heizt sich während der ISD-Beschichtung durch Wärmestrahlung aus dem Quellbereich sowie durch freiwerdende Kristallisationsenergie auf. Vor dem Einlaufen in den Aufdampfbereich schleift das Metallband über einen Kühlblock, wobei nach jedem Umlauf die deponierte Wärmemenge dem Band entzogen wird. Dieser besteht aus kohlenstoffverstärktem Teflon (C-PTFE), welcher mit einem wassergekühlten Kupferblock verbunden ist. Dieses Material zeigt durch den Zusatz an Kohlenstoff eine ausreichend gute Wärmeleitung. Zudem wird das Teflon durch den C-Anteil mechanisch stabilisiert und ein Abrieb durch das Metallband unterbunden.

Magnesiumoxid, welches auf Komponenten des Bandförderers abgeschieden wird, kann während einer Beschichtung bis zu 1 mm dick werden. MgO, das auf ungeglimmten Substraten schlecht haftet, fällt als Staub herunter. Dieser kann das Band beim Transport über die Umlenkrollen auf der Rückseite verletzen und zu Wachstumsfehlern im ISD-MgO führen. Deshalb werden solche Partikel unmittelbar nach der Aufdampfzone von einem Metallfilz abgestreift.

2.1.2 Verdampfungstechnik

2.1.2.1 Elektronenstrahlverdampfung

Generell erfolgt die Herstellung aller Dünnschichten für die ISD-HTS-Bandleiter durch das Elektronenstrahlverdampfen der Schichtkonstituenten aus einem wassergekühlten Cu-Tiegel. Am Einwirkort des Elektronenstrahls wird, durch Wechselwirkung mit den Atomen des Targets, die kinetische Energie der beschleunigten Elektronen in Wärme oder Anregungsenergie von Atomen und Molekülen umgesetzt. Ein Teil der einfallenden Elektronen wird rückgestreut und durch Sekundärprozesse werden Sekundärelektronen, gegebenenfalls thermische Elektronen und Röntgenstrahlung emittiert.

Die Elektronenrückstreuung [48] führt zur Emission von Elektronen im Einwirkbereich des Elektronenstrahls mit einem Energiespektrum, das bis zur Energie der Strahlelektronen reicht. Der rückgestreute Anteil ist abhängig von der Ordnungszahl und vom Einfallwinkel auf die Targetoberfläche. Dieser kann bei senkrechtem Strahleinfall z.B. für Aluminium etwa 15% und für Wolfram 40% der auftreffenden Strahlleistung betragen [49]. Aufgrund des vorhandenen Magnetfeldes, der 270°-Umlenkung des Primärstrahls, wird ein Auftreffen der rückgestreuten Elektronen auf dem Substrat und dadurch ein zusätzliches Aufheizen des Substratbereichs vermieden. Die Sekundärelektronen und die thermischen Elektronen spielen in der Energiebilanz dagegen praktisch keine Rolle.

Die entstehende Wärme am Einwirkort des Elektronenstrahls führt zur Temperaturerhöhung, zur Wärmeleitung aus dem Bereich der Energieumsetzung in die Umgebung sowie zur Wärmestrahlung der aufgeheizten Oberfläche. Wärmeleitung und Wärmestrahlung können beim Schmelzen und Verdampfen den thermischen Wirkungsgrad maßgeblich bestimmen [50]. Zum Beispiel fließt beim ReBCO-Verdampfen ein großer Teil der Strahlleistung in den gekühlten Cu-Tiegel.

2.1.2.2 ISD-Quellennachfüllung

Die ISD-Pufferbeschichtung von langen Metallbändern erfordert erhebliche Mengen an MgO (etwa 4 g je beschichtetem Meter Band), so dass die Quelle sehr häufig nachgefüllt werden muss. Als Verdampfer wird eine Elektronenstrahlkanone mit drehbarem Verdampfertiegel der Fa. Ferrotec verwendet, welcher für die kontinuierliche Quellennachfüllung umgerüstet wurde (siehe Bild 2-3). Dazu wurde ein neuer Verdampfertiegel mit einem Trichteraufsatz entwickelt und die Elektronik hinsichtlich konstanter Tiegeldrehgeschwindigkeit optimiert.

Durch die Rotation des Tiegels wird das vom Elektronenstrahl verdampfte Material aus dem gegenüber, auf gleichem Radius befindlichen Trichter wieder zur Verfügung gestellt. Dadurch verändert sich auch bei Langzeitbeschichtungen die Oberflächenform der abdampfenden Fläche nicht. Denn nur bei gleich bleibender Oberfläche werden die Abstrahlcharakteristik der Quelle und damit die Schichtdickenverteilung konstant bleiben.

Ebenso ist für konstante Abdampfraten ein ortsfester Elektronenstrahlfleck von Bedeutung. Dahingehend musste die 270°-Strahlablenkung, welche über einen Permanentmagneten und Ablenkspulen erfolgt, verbessert werden. Um eine ortsfeste Abdampffront zu ermöglichen, galt es, niederfrequente Schwebungen bei der Strahlführung zu unterbinden. Im Resultat lässt sich der Elektronenstrahl für flexible Brennfleckparameter, wie Größe und Form der Verdampfungsfläche, wahlweise mit 50, 100 oder 200 Hz ellipsenförmig ablenken.

Die Größe der Halbachsen sowie die Position des Brennfleckbereiches, welcher durch die 270°-Ablenkung von einer Ellipse zu einer Trapezform verzerrt wird, sind frei wählbar. Die kleinstmögliche Fläche ist die Projektion des Filamentabbildes nach der 270°-Ablenkung des Elektronenstrahls auf den Verdampfertiegel mit ca. 1 cm². Sowohl zum MgO-Verdampfen als auch zum ReBCO-Verdampfen wird der Brennfleckbereich über die Strahlablenkung auf eine Fläche von mehreren Quadratzentimetern vergrößert.

Bild 2-3 Elektronenstrahlverdampfer mit drehbarem Verdampfertiegel und Nachfülltrichter zur kontinuierlichen Quellennachfüllung. Der Rote Pfeil deutet den Elektronenstrahl und der schwarze Pfeil die Drehrichtung an.

Ein quantitatives Verdampfen einer MgO-Spur im Tiegel kann, bedingt durch den abrupten Temperaturunterschied vom wassergekühlten Cu-Tiegel zum Elektronenstrahlbereich, nicht erfolgen, da thermische Spannungen innerhalb der Granulatkörner entstehen. Dies kann dazu führen, dass das MgO zerspringt und aus dem Tiegel entweicht, was die erreichbare Aufdampfrate stark begrenzen würde. Um thermische Belastungen für das Magnesiumoxid zu reduzieren, erfolgt die Verdampfung von einem etwa 2 cm tiefen MgO-Bett. Dadurch entsteht über Wärmeleitung und -strahlung eine Vorheizzone um den über 2000 K heißen Verdampfungsbereich. Bei einer Tiegeldrehgeschwindigkeit von vier Umdrehungen pro Stunde hat das Material im Tiegel etwa 30 Sekunden Zeit zum Aufheizen, bis es in den Elektronenstrahls Haupteinwirkort des gelangt. Elektronenstrahlleistungen von 600 bis 900 W sind je nach Größe der abdampfenden Fläche und der verwendeten MgO-Körnung für Depositionsraten² von 4 bis 7 nm/s ausreichend.

Anfangs wurde MgO aus einem großen Napftiegel verdampft. Der Vorteil, der nun ortsfesten Verdampfung im Drehtiegel, liegt in der geringeren Winkelvariation der Depositionsrichtung. Zudem war das Verfahren des Brennflecks durch Verzerrungen des Filamentabbildes mit Ratenschwankungen verbunden, die beim Tiegeldrehen ebenso entfallen. Allein mit der Verwendung des Drehtiegels wurde, bei vergleichbaren ISD-Schichtdicken von 2,2 µm, eine Verbesserung von 15° auf 13° in der in-plane Halbwertsbreite erzielt. Die Folge dieser Verbesserung der darauf abgeschiedenen YBCO-Filme äußerte sich in einem Qualitätsgewinn um einen Faktor fünf in der kritischen Stromdichte. Ein weiterer Qualitätssprung konnte in der erzielten Strukturgüte mit der Erhöhung der Aufdampfrate erreicht werden, wie in Abschnitt 4.2.5 gezeigt wird.

² bei einer Distanz von 37 cm zwischen Quelle und Substrat

Der in Bild 2-3 gezeigte Elektronenstrahlverdampfer mit Nachfördermechanismus ermöglicht die kontinuierliche Quellennachfüllung von MgO-Granulat, das Korngrößen von 0,5 bis 8 mm im Durchmesser aufweisen kann. Die maximale Korngröße ist durch den Nachfüllmechanismus beschränkt, da zu große MgO-Steine beim Befüllen keine ebene Fläche bilden und so die Richtcharakteristik undefiniert verändern. Zu feines MgO-Pulver ist, wie sich in Abschnitt 4.2.5. herausstellt, ungeeignet für Hochratenbeschichtungen. Die Form des Nachfülltrichters ist nur vom Platz in der Kammer abhängig und kann nahezu beliebig groß gewählt werden.

Beim Nachfördern ist es wichtig, einen stationären Zustand in der Füllhöhe des Granulats im Tiegel zu erreichen, ohne dass der mehrstündige Betrieb zu einer Verarmung oder zu einem Überquillen an MgO-Granulat führt. Durch einen niedriger positionierten Trichterauslass, im Vergleich zum –einlass, wird der Materialfluss aus dem Trichter reguliert. Realisiert über einen Tunnel in der Tiegelabdeckung, der in Bild 2-3 erkennbar ist, konnte so ein Herausquillen des Granulates durch Blockieren des nachrutschenden Materials im Trichterstutzen verhindert werden. Auch nach über zehnstündiger Beschichtung ist mit dieser Nachfüllmethode ein stationärer Zustand in der Füllhöhe an MgO im Tiegel gegeben.

Der Nachfülltrichter ist mit einem Mantelheizleiter umwickelt, wodurch das Verdampfungsgut auf 400 °C geheizt werden kann. Damit lässt sich bereits während des Abpumpvorganges durch das Aufheizen des Trichters das MgO-Granulat von adsorbiertem Wasser befreien. Ohne Ausheizen des Targetmaterials würde bei Hochratenbeschichtungen mitverdampfendes H₂O zu einem merklichen Anstieg des Hintergrunddruckes beim ISD-Prozess führen.

Mir der gezeigten ISD-Anlage werden Metallbänder, auf einer Länge von 40 m, in einem einzigen Beschichtungsprozess, mit einer etwa 3,5 µm dicken ISD-Pufferschicht versehen. Damit konnte die beschichtbare Länge der Metallbänder, gegenüber der Ausgangssituation, um weit mehr als eine Größenordnung gesteigert werden.

2.2 Versiegelungs- und HTS-Anlage

Nach dem ISD-Prozess werden die langen ISD-Bänder meist in mehrere Stücke zerschnitten, um auf vergleichbarer Pufferqualität Parameter bei der Herstellung von Versiegelungs- oder HTS-Schichten optimieren zu können. Eine Band-Beschichtungsanlage, ursprünglich auf thermisches Koverdampfen (TCE) ausgerichtet [51], wurde im Rahmen dieser Arbeit für das kontinuierliche Elektronenstrahlverdampfen umgerüstet.

Dabei wurde, wie sich später als notwendig erweisen wird, die Möglichkeit geschaffen die MgO-Versiegelungsschicht und HTS-Schicht "in-situ" herzustellen. Das bedeutet, ohne das Vakuum zwischendurch zu brechen. Zur Steigerung der Produktivität wird zunächst direkt auf die Versiegelungsschicht nur eine ReBCO-Keimschicht hergestellt. Die Abscheidung der restlichen $1-2 \mu m$ dicken HTS-Schicht erfolgt in einer eigenen, vom Prinzip gleichen Anlage.

Hilfreich erwies sich für die in-situ Anforderung, dass beide Dünnschichten sehr ähnliche Prozessbedingungen erfordern. Neben senkrechter Deposition und hoher Substrattemperatur benötigen, sowohl die MgO-Versiegelung als auch die HTS-Schicht, eine lokale Sauerstoffzufuhr. In folgender Abbildung sind die Komponenten der Beschichtungsanlage zur Herstellung der MgO-Versiegelung und der HTS-Keimschicht (kurz: MgO/HTS-Anlage) schematisch skizziert.



Bild 2-4 Schematischer Aufbau der MgO/HTS-Anlage.

Die MgO/HTS-Anlage besteht im Wesentlichen, wie auch die ISD-Anlage in Bild 2-1, aus einem Bandförderer, der mit weiteren Komponenten die *Substrateinheit* bildet sowie der *Verdampfungstechnik* aus e-gun und Quellennachfüllung. Die Hohlkathodenlampe mit Photomultiplier und der Schwingquarz sind Komponenten verschiedener Methoden zur Bestimmung der Aufdampfrate, auf die am Ende des Kapitels eingegangen wird.

2.2.1 MgO/HTS-Substrateinheit

Die Substrateinheit der MgO/HTS-Anlage umfasst eine Bandfördereinheit, eine Sauerstoffzufuhr und eine Substratheizung. Die Unterschiede zur ISD-Substratkammer liegen in der nun nicht mehr verkippten Anordnung von Quelle zum Substrat ($\alpha = 0^{\circ}$), in der Art der Sauerstoffzufuhr und der Substratheizung, anstatt -kühlung.

2.2.1.1 Bandtransport

Das System zum Transport des Bandes durch den Aufdampfbereich der MgO/HTS-Anlage ähnelt dem in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten ISD-Bandförderer. Eine Beschichtungsfläche von maximal 16 parallelen Bahnen, à 20 cm Länge, können hier genutzt werden.

Biegeradien

Bei allen unausweichlichen Umlenkvorgängen der Bandleiter während der HTS-Herstellung und -Charakterisierung muss beachtet werden, dass jeder Biegeradius, den das Band durchläuft, zu einer Dehnung der Dünnschicht auf dem Metallsubstrat führt.



Bild 2-5 Entstehung einer Zugspannung durch das Umlenken des Bandleiters

Allein durch das Umlenken des Bandleiters über einen Radius (Bild 2-5) erhält man gegenüber der neutralen Biegelinie, entlang der halben Bandstärke, eine Längenänderung Δl außen im HTS-Film. Die entsprechende Dehnung der Dünnschicht lautet:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{d/2}{r + d/2} \approx \frac{d}{2 \cdot r} \tag{2.1}$$

wobei *r* den Radius der Umlenkung und *d* die Gesamtdicke des Bandleiters bezeichnen. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass für ISD-Bandleiter Banddehnungen (bei 77 K) von 2,2 ‰ ohne Qualitätsverlust noch tolerierbar sind [52]. Geht die Dehnung darüber, führen Rissbildungen im Film oder gar ein Abplatzen der HTS-Schicht zu irreversiblen Einbußen im kritischen Strom I_c.

Der minimale Radius, den der Bandleiter beim Herstellungsprozess erfährt, beträgt $r_{min} = 25$ mm. Die maximale Substratdicke nach der Politur³, inklusive aller Dünnschichten, liegt bei $d_{max} \approx 0,1$ mm. Eingesetzt in Formel (2.1) ergibt das eine Filmdehnung von 2 ‰.

Der Vergleich von HTS-Bändern mit verschiedener Substratstärke (50, 76 und 100 μ m) lieferte keine Unterschiede im erreichten kritischen Strom I_c. Daher wird die HTS-Filmdehnung durch die Umlenkung der Bandleiter für r \ge 25 mm und $d \le$ 100 μ m als unbedenklich eingestuft.

2.2.1.2 O₂-Zufuhr

Bei der Herstellung der *MgO-Versiegelungsschicht* können mit einem zu geringen Sauerstoffangebot Sauerstoff-Fehlstellen entstehen. Diese schwächen die Bindung des Magnesiums an die Oberfläche, so dass der effektive Haftkoeffizient durch Desorption des Magnesiums sinkt. Die Folge ist eine schlechtere Ausbeute des verdampften Ausgangsmaterials. Wird außerdem eine Fehlstelle in die Versiegelung eingebaut, ist damit eine Störung der Textur verbunden. Mit einem ausreichenden Angebot an Sauerstoff kann der Film genügend nachoxidiert werden, und die Desorption bleibt erträglich.

Die Herstellung der Versiegelungsschicht erfordert einen um etwa eine Größenordung höheren O_2 -Partialdruck (ca. 10^{-3} mbar) als die ISD-Beschichtung, welche bei deutlich niedrigerer Temperatur stattfindet.

 $^{^3}$ Der Materialabtrag vom Hastelloyband bei der Politur beträgt etwa 10 μ m [53].

Für die *ReBCO- Herstellung* ist zur Bildung der tetragonalen ReBa₂Cu₃O₆-Phase bei Prozesstemperaturen um 680°C nach Hammond [54] ein Sauerstoffpartialdruck von über 10^{-3} mbar erforderlich. Bei zu geringem Sauerstoffangebot oder zu hoher Substrattemperatur zerfällt das YBCO in mehrere Oxide:

$$2YBa_2Cu_3O_6 \rightarrow Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + Cu_2O \tag{2.1}$$

Es ist aber ausreichend, den hohen Sauerstoffpartialdruck periodisch nach 10-20% des Wachstums einer YBCO-Einheitszelle anzubieten [55]. Durch Aufteilung in Depositons- und Oxidationsphase, mittels alternierender Sauerstoffdusche, kann der Konflikt von zwei Größenordnungen im Druck gegenüber dem Hintergrunddruck von $7,0.10^{-5}$ mbar gelöst werden.



Bild 2-6 Die Substrateinheit der MgO/HTS-Anlage besteht aus einem Bandförderer, der Sauerstoffzufuhr und einem Substratheizer. Die O₂-Zufuhr geschieht mittels alternierender Sauerstofftasche, welche über eine Knudsen-Dichtung die hohe Drukdifferenz zum Kammerdruck gewährleistet.

Dieses Prinzip der Sauerstoffzufuhr mittels Sauerstoffdose, welche linear unter dem Substrat hin- und herbewegt wird [56], ist schematisch in Bild 2-6 gezeigt. Der Abstand zwischen Sauerstoffdose und Substrat wird auf 0,5 mm eingestellt. Durch den Strömungswiderstand, entlang der Knudsen-Dichtung, wird die Druckerhöhung in der Sauerstofftasche gewährleistet.

2.2.1.3 Substratheizung

Die hohen Substrattemperaturen auf der 20 x 20 cm² großen Beschichtungsfläche lassen sich über einen hinter der Substratebene befindlichen Strahlungsheizer erreichen. Dabei handelt es sich um Mantelheizleiter, die mit VA-Draht an einer gelöcherten Inconel-Platte fixiert wurden (siehe Bild 2-7). Es gibt drei verschiedene, einzeln gewickelte Heizzonen (gestrichelt dargestellt), die getrennt voneinander bestromt werden können.

Das Messen der Absoluttemperatur an einzelnen Stellen im Substratbereich erfolgt mit Typ K Thermoelementen. Dieses Messprinzip erfordert allerdings einen guten Wärmekontakt zum Messobjekt und gelingt bei Metallbändern mittels Punktschweißkontakt. Abschattung durch die Zuleitungen des Thermoelements ergeben, gegenüber der tatsächlich vorherrschenden Temperatur, tendenziell eher etwas zu niedrig gemessene Temperaturwerte.

Während einer Beschichtung liefern zwei derart präparierte Temperaturfühler punktuell die Temperatur allerdings außerhalb des Aufdampfbereiches. Im Aufdampfbereich können mit dieser Methode nur Kalibraitonsmessungen durchgeführt werden, da Zuleitungen zum Thermoelement beim Bandtransport stören.



Bild 2-7 Drei Mantelheizleiter, auf eine Inconel-Platte genäht, bilden die Substratheizung über Wärmestrahlung. Gestrichelte, rote Linien markieren separate Heizzonen.

Zur Homogenisierung der Substrattemperatur wurde eine Thermokamera (0,1 °C Temperaturauflösung) der Fa. Goratec eingesetzt [57]. Unterhalb der Beschichtungsanlage Sichtfenster⁴ montiert. konnten mit der Wärmebildkamera durch ein die Temperaturverteilung von der Substratebene aufgenommen werden. Als problematisch beim Bestimmen der Temperatur metallisch glänzender Oberflächen, erwies sich der hohe Kontrast der Kamera. So können Spiegelungen von Anlagenkomponenten die gemessenen Temperaturverhältnisse verfälschen [13]. Zur Minimierung dieses Fehlers wurden beim Optimieren der Heizer störende Anlagenkomponenten mit rauen Aluminiumplatten verdeckt. Auftreffende Wärmestrahlung wurde an diesen Platten größtenteils diffus gestreut.

Durch Anpassen der Heizströme konnte die Substrattemperatur in der Aufdampfebene homogenisiert werden. Verbleibende Schwankungen betragen etwa ± 10 °C und können bei der Herstellung der Versiegelung und der HTS-Schicht toleriert werden. Bei einer maximalen Heizleistung von 2500 W lassen sich Substrattemperaturen von 720 °C erreichen. Als typische Beschichtungstemperaturen ergaben sich für die Versiegelungsschicht Werte um (710 \pm 10)°C und für die HTS-Schicht etwa (680 \pm 10)°C.

2.2.2 Das Quantitative Verdampfen

Anfangs wurden am Institut E10 der TU-München sämtliche HTS-Schichten auf technischen Substraten durch thermisches Koverdampfen (TCE) hergestellt [51], [58]. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die resistiv geheizten Metallschiffchen für einen Langzeitbetrieb wenig geeignet sind. Zum Beispiel überzieht sich das Yttrium-Schiffchen mit der Zeit mit einer Oxidschicht. Außerdem nimmt mit jeder in-situ Schiffchenbefüllung per Schwingförderer [59] die Schwankung der einzelnen Aufdampfraten zu. Daher wurde ein neues Verfahren mittels Elektronenstrahlverdampfung entwickelt, welches Oxide als Targetmaterial gestattet.

Das Prinzip dieses neuen Verfahrens ist das vollständige Verdampfen einer Stoffportion des Targetmaterials durch e-Strahl-Erhitzung (Bild 2-8). Sowohl die HTS-Keimschicht als auch das Supraleiterpaket werden mit diesem Verfahren hergestellt, welches als *Quantitatives Verdampfen* bezeichnet wird. Erste Erfolge auf Kleinproben mit der am Lehrstuhl E10 entwickelten Methode zur ReBCO-Herstellung sind in [13], [14] dargestellt.

⁴ Das Sichtfenster besteht aus ZnSe und ist im infraroten Wellenlängenbereich der Thermokamera transparent.



Bild 2-8 Prinzip des Quantitativen YBCO-Verdampfens mit einem einzigen Elektronenstrahlverdampfer

Das Quantitative Verdampfen bietet die Möglichkeit der Herstellung von Mehrkomponentenfilmen ohne kostenaufwendige Apparaturen, wie sie zum Beispiel für eine Laserablation benötigt würden. Ebenso kommt das Verfahren ohne aufwendige Ratenregelungen aus, wie sie beim TCE-Verfahren erforderlich waren.

Das Hauptproblem, beim Versuch eine Metalloxidmischung mit nur einem Elektronenstrahl thermisch zu verdampfen, ist eine Fraktionierung des Verdampfungsgutes, wegen der verschiedenen Dampfdrücke der Konstituenten. Das Quantitative Verdampfen von ReBCO-Pulver mit einem Elektronenstrahlverdampfer gelingt, indem kontinuierlich geringe Mengen des Targetmaterials im Elektronenstrahl komplett verdampft werden. Durch eine kontinuierliche und homogene Quellennachfüllung stellt sich ein Gleichgewichtszustand in der Zusammensetzung der Metalldampfkomponenten ein, wodurch die HTS-Abscheidung im Dauerbetrieb möglich wird.

2.2.3 MgO- und HTS- Verdampfungstechnik

Neben der Anforderung an eine kontinuierliche Quellennachfüllung für Langzeitbeschichtungen musste ein Verfahren entwickelt werden, welches beim Elektronenstrahlverdampfen einen einfachen Wechsel des Targetmaterials von MgO auf ReBCO gestattet. Ein Austausch der Verdampfertiegel, im Anschluss an die Herstellung der MgO-Versiegelung, hätte ein Öffnen der Kammer und damit, wie Abschnitt 4.3.2 zeigen wird, eine Degradation der MgO-Oberfläche zur Folge.

Auf folgenden Abbildungen ist der Elektronenstrahlverdampfer mit dafür entwickeltem Verdampfertiegel samt Quellennachfüllung abgebildet, welcher so für die Versiegelungs- und die HTS-Herstellung verwendet werden kann. Herzstück der Verdampfungstechnik ist der Kupfertiegel, in dem zwei konzentrische Verdampfungsbereiche um die Drehachse des Tiegels angeordnet sind (Bild 2-9). Aus diesem Doppelspurtiegel kann sowohl MgO-Granulat als auch ReBCO-Pulver verdampft werden. Innen wurde zum MgO-Verdampfen ein ISD-Tiegel in Miniaturformat, allerdings für feineres MgO-Granulat, realisiert. Maximal ist eine Körnung von <3 mm statt <8 mm förderbar, was für Abscheideraten zur Herstellung der MgO-Versiegelung von 0,2 nm/s (1/30 der ISD-Rate) völlig ausreichend ist. Über das Drehen des Tiegels wird der Graben, den der Elektronenstrahl im MgO-Bett hinterlässt, mit Granulat aus dem MgO-Nachfülltrichter wieder aufgefüllt.



Bild 2-9 Dieser Elektronenstrahlverdampfer mit Nachfülltrichter ist ausgelegt zum Verdampfen von MgO aus einem "Bett" und zum Quantitativen ReBCO-Verdampfen einer Pulverspur. Der Pfeil zeigt die Drehrichtung des Tiegels an.

Die Quellennachfüllung zum Elektronenstrahlverdampfen von ReBCO ist ebenso mit einem Drehtiegel und Nachfülltrichter möglich (siehe Abschnitt 2.2.2). Anders als beim MgO-Prozess ist, wegen der unterschiedlichen Dampfdrücke der Targetkomponenten, ein gefüllter Napftiegel aufgrund der Fraktionierung nicht anwendbar. Zur Quellennachfüllung wird die Öffnung des ReBCO-Nachfülltrichters in einem Abstand von nur einem Millimeter über der Tiegeloberfläche positioniert. Durch die Drehbewegung des Tiegels wird aus dem Trichter eine ca. 10 mm Breite ReBCO-Pulverspur herausgezogen und zum Elektronenstrahl weiter transportiert. Allein durch eine kleine Änderung des Spulenstromes (270°-Strahlablenkung) lässt sich der Elektronenstrahlfleck auf den äußeren ReBCO-Tiegel verfahren. Dort wird das ReBCO-Pulver dann rückstandsfrei verdampft, um bei der nächsten Umdrehung nicht das Nachfördern bzw. die Zusammensetzung des frischen Targetmaterials zu beeinflussen.

Damit beim Drehen des Tiegels während des MgO-Verdampfens kein ReBCO-Pulver gefördert wird, bleibt der ReBCO-Trichter solange verschlossen. Gleichzeitig ist der ReBCO-Verdampfungsbereich zum Schutz vor Verunreinigungen durch MgO-Staub mit einem Ta-Blech abgedeckt. Beide Mechanismen werden zur Umstellung auf ReBCO-Verdampfung im Anschluss an den MgO-Prozess über Vakuumdrehdurchführungen entfernt.

Der Trichterstutzen unterhalb des ReBCO-Nachfülltrichters ist austauschbar, wodurch die Breite der nachgeförderten Pulverspur von 4 bis 12 mm und die Höhe von 0,8 bis 2,5 mm variiert werden kann. Als geeignetes Targetmaterial hat sich ReBCO-Pulver mit Korngrößen von etwa 300 µm erwiesen. Feineres Pulver ist nur bedingt homogen förderbar und gröberes führt zu enormen Ratenschwankungen. Ein Großteil der vom Elektronenstrahl bereit gestellten Leistung fließt in den Cu-Tiegel, so dass etwa 4000 W verteilt auf eine Brennfleckgröße von 3 cm² zum Quantitativen Verdampfen erforderlich sind.

Auch in der MgO/HTS-Anlage werden beide Vorratstrichter während des Evakuierens der Anlage auf 400 °C geheizt, damit das Targetmaterial von adsorbiertem Wasser schon vor dem eigentlichen Verdampfungsprozess befreit wird. Die Füllvolumina beider Trichter reichen aus, um 50 m Band mit Versiegelung und Keimschicht zu beschichten. Erst danach muss zum Ausbau des Bandes das Vakuum gebrochen werden. Als längstes Band wurden 20 m mit einer Versiegelungs- und einer Keimschicht versehen, wovon wiederum 12 m mit einer 2 μ m dicken HTS-Schicht und einer Metallisierung beschichtet wurden.

2.2.4 Sauerstoffbeladung und Metallisierung

Beim Wachstum des Supraleiters bei 680°C bildet sich zunächst die sauerstoffarme tetragonale Phase der 123-Verbindungen aus. Beim Abkühlen wird der HTS mit Sauerstoff "beladen" und wandelt sich dabei in die orthorhombische Phase um [54]. Für Y₁Ba₂Cu₃O₇₋₈ mit $\delta \in [0;1]$ wird bei $\delta = 0$ die höchst mögliche kritische Stromdichte erzielt [17]. Die Beladung mit Sauerstoff erfolgt von der Filmoberfläche her durch Diffusion in den Film hinein. Da der Zeitbedarf für die Diffusion des Sauerstoffs quadratisch mit der Filmdicke zunimmt, kann bei dickeren Filmen die Sauerstoffbeladung mehr Zeit in Anspruch nehmen als die Filmherstellung selber. Die Verkippung der c-Achse des HTS-Filmes auf ISD-Substrat hat den Vorteil, dass der Sauerstoff bei der Beladung schneller eindringen kann als bei c-Achsen orientierten Filmen. Denn die Diffusionskonstante weist eine starke Anisotropie auf. Sie ist parallel zu den CuO₂-Ebenen des Supraleiters wesentlich größer als in c-Richtung [60].

Nach dem Beladen muss der Supraleiter in-situ metallisiert werden. Nur die in-situ Beschichtung mit Metall gewährleistet einen niedrigen Kontaktwiderstand zum Supraleiter und optimale Haftfestigkeit. Die Metallisierung dient der elektrischen Stabilisierung des Supraleiters gegen Hot Spots, als Shunt-Schicht für die Anwendung als Strombegrenzer [61], zur Kontaktierung und zum Schutz vor Umwelteinflüssen. Zudem wird der HTS-Film durch die Metallisierung an den Bandkanten mit dem Hastelloy kurzgeschlossen. Dadurch wird die HTS-Schicht vor einem Durchschlag durch die dünnen isolierenden Pufferschichten, bei geringen Potentialunterschieden zum Substrat, geschützt. Als Material dient derzeit Silber, welches mittels thermischen Verdampfens etwa 200 nm dick als Abschluss auf dem Supraleiter abgeschieden wird.

2.3 Kontrolle der Aufdampfraten

Ein ständiges Protokollieren und Überwachen der Aufdampfraten ist bei keinem Beschichtungsprozess zur Herstellung der ISD-HTS-Bandleiter erforderlich. Einerseits können der Emissionstrom und die Hochspannung am Elektronenstrahlverdampfer und damit die Verdampfungsrate sehr genau eingehalten werden. Andererseits wird die Höhe der Depositionsrate durch die Materialnachförderung über das Tiegeldrehen bestimmt. Stichprobenartige Kontrollen der Aufdampfrate bei den viele Stunden andauernden Beschichtungen sind ausreichend.

Diese stichprobenartige Ratenkontrolle kann mit konventioneller *Schwingquarzmethode* erfolgen. Da dieses Messverfahren nicht elementspezifisch ist, kommt es sowohl bei den Puffer- als auch bei den HTS-Beschichtungen zum Einsatz. Infolge der Massenbelegung am Quarz wird jedoch die Amplitude der Schwingung mit zunehmender Schichtdicke immer stärker gedämpft, wodurch das Messsignal zu rauschen beginnt und eine Messung der Aufdampfrate mit der Zeit nicht mehr möglich ist.

Beim Quantitativen ReBCO-Verdampfen bestimmt die Targetzusammensetzung im Verdampfertiegel die erzielte Zusammensetzung des HTS-Filmes, wodurch eine aktive Regelung einzelner Aufdampfraten überflüssig wird. Lediglich die Abweichung der abgeschiedenen Filmzusammensetzung von der Zusammensetzung des Targetmaterials muss kompensiert werden. Beispielsweise konnten hohe kritische Stromdichten mit

 $Dy_{1,2}Ba_2Cu_{3,5}O_x$ -Filmen (nach ICP-AES-Analysen) erzielt werden, die gegenüber der Dy-123 Idealstöchiometrie einen leichten Überschuss an Dy und Cu aufweisen [13], [62]. Es stellte sich heraus, dass als Targetmaterial dafür eine deutlich Ba-ärmere Zusammensetzung, nämlich $Dy_{1,5}Ba_2Cu_{4,56}O_x$, erforderlich ist.

Besteht Bedarf, die Filmzusammensetzung zu ändern oder auf andere Seltene Erden zu wechseln, lässt sich die notwendige Pulverzusammensetzung entsprechend [14] errechnen. Sinterpulver in gewünschter Zusammensetzung und Körnung ist z. B. bei der Firma ATZ erhältlich. Die Herstellung von ReBCO-Verbindungen mit mehreren Seltenen Erden, wie z. B. von GdEuNd-123 [63], sollte mit dem Quantitativen Verdampfen aus einer Quelle ebenso möglich sein.

Zur Überwachung der Gesamtaufdampfrate kann man sich beim ReBCO-Prozess zunutze machen, dass Cu aus dem Oxidverbund atomar abdampft und so die optische Ratenüberwachung ermöglicht. Mittels <u>Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)</u> [64], [65] kann die Cu-Abscheiderate ermittelt und im Gegensatz zur Schwingquarzmethode dauerhaft auf die Gesamtrate geschlossen werden.



Bild 2-10 Gesamtaufdampfrate gegenüber dem adsorbierten Anteil der Cu-Linie der AAS; Die roten Punkte zeigen die Kalibration für das TCE-Verfahren der Cu-AAS gegen die Quarzrate; und die blaue Linie zeigt die Kalibration für das Quantitative Verdampfen.

Bild 2-10 zeigt die ReBCO-Aufdampfraten in Abhängigkeit vom Cu-Signal am Photomultiplier der AAS. Zum Vergleich wurden auch Werte für das thermische Koverdampfen (TCE) eingetragen. Beim thermischen Koverdampfen evaporieren die Konstituenten atomar aus der Metallschmelze. Dennoch werden für das TCE und dem Quantitativen Verdampfen, bei vergleichbaren Aufdampfraten, etwa die gleichen Intensitäten am Photomultiplier gemessen. Leichte Abweichungen der beiden Kalibrationskurven können über unterschiedliche Abstände zwischen Quelle und Substrat bei beiden Verdampfungstechniken erklärt werden. Im Wesentlichen wird aber die Annahme bestätigt, dass das im ReBCO enthaltene Cu beim Quantitativen Verdampfen quasi komplett dissoziiert, metallisch verdampft und der Schluss auf die Gesamtrate berechtigt ist. Y und Ba konnten mit der AAS nicht detektiert werden. Es ist daher anzunehmen, dass sie oxidisch verdampfen.

3 Charakterisierung

3.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Nach sämtlichen Prozessschritten folgt die Betrachtung der Dünnschichten im Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Hitachi (Typ S-4000). Standardmäßig werden dabei sowohl Oberflächenaufnahmen, wie auch Querschnittsbilder aufgenommen. Anhand der Oberflächenmorphologie können bereits Aussagen über Filmgüten getroffen werden. An Oberflächenaufnahmen von ISD-Schichten lässt sich die Strukturgüte, zum Beispiel über das Auftreten von Fehlorientierungen in Art und Häufigkeit erfassen (vgl. dazu Bild 4-20). Mit REM-Aufnahmen von HTS-Oberflächen können halbquantitative Aussagen zur Zusammensetzung des ReBCO-Filmes gemacht werden [62], [66]. Für eine genauere Elementidentifikation EDX-Spektren Elementanalyse eignen sich zur und zur Quantifizierung der im HTS-Film vorhandenen Elemente die ICP-AES-Analyse [67].

3.2 Röntgenstrukturuntersuchung (XRD)

Rückschlüsse über das Kristallwachstum können mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden [68]. Diese erlaubt eine Charakterisierung über makroskopische Probenflächen. Die Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K_{α} Linie) unter einem Winkel θ beleuchtet und die gebeugte Strahlung unter einem Winkel 2 θ nachgewiesen. Mit einem Dreiachsengoniometerkopf (Euler-Wiege) lässt sich die Orientierung der Probe relativ zur Strahlebene verändern. Die experimentelle Anordnung zeigt folgende Abbildung.



Bild 3-1 Definition der Winkel im Vierkreis-Diffraktometer der Röntgenstrukturuntersuchung.

Die Aufnahme einer Polfigur erlaubt es, die Häufigkeitsverteilung der Orientierung einer Ebenenschar in alle Raumrichtungen zu messen und gibt Auskunft über die Existenz von Fehlorientierungen. Der Winkel θ , der zu dieser Schar gehört, wird festgehalten und die Probe bezüglich ihrer Normalen um den Winkel φ gedreht. Zudem variiert man den Winkel χ zwischen Probennormalen und Strahlebene. Die gemessene Intensität wird über den Kugelkoordinaten φ und χ in stereographischer Projektion aufgetragen. Das Ergebnis ist die Polfigur, wie in Bild 3-2 dargestellt.



Bild 3-2 (002)-Polfigur einer MgO ISD-Schicht

Die Halbwertsbreiten darin erscheinender Reflexe in φ - und χ -Richtung sind ein Maß für die Orientierung der Schicht. Dabei spricht man von in-plane ($\Delta \varphi$) bzw. out-of-plane Orientierung ($\Delta \chi$). Die Halbwertsbreiten (FWHM) der MgO- und ReBCO-Strukturen werden am (220)- bzw. (110)-Reflex gemessen.

Mittelung über die ISD-Schichtdicke

Aufgrund der Eindringtiefe von Röntgenstrahlen⁵ liefern Röntgenmessungen über die Filmdicken gemittelte Werte. Bei der Eindringtiefe ist die Intensität auf das 1/e-fache abgefallen, was zudem eine stärkere Wichtung der oberen Dünnschichtlagen bedeutet. Bildet sich eine Textur, wie beim ISD-Verfahren, erst mit zunehmender Schichtdicke aus, so ist das Ergebnis der FWHM abhängig von der Dicke des gewachsenen Films. Zur Quantifizierung dieser Schichtdickenabhängigkeit wurde ein ISD-Film ohne und mit Versiegelungs- und HTS-Schicht geröntgt. Bild 3-3 zeigt eine Querschnittaufnahme der untersuchten Probe. Die Röntgenergebnisse sind in Tabelle 2 gelistet.

untersuchte Schichtfolge		MgO			SmBCO		
		Δχ	β	Δφ	Δχ	β	
3,4 μm ISD-MgO	11,7°	3,9°	23,9°	-	-	-	
3,4 µm ISD-MgO + Versiegelung & HTS	10,5°	3,5°	23,4°	7,5°	3,1°	21,4°	
4,8 μm ISD-MgO	8,8°	3,4°	22,4°	-	-	-	

Tabelle 2Röntgenergebnisse verschieden dicker ISD-Schichten sowie ohne und mit Versiegelungs- und
Keimschicht.

⁵ Für YSZ bei Cu-K_{α} Strahlung ($\lambda = 1,79$ nm) beträgt die Eindringtiefe etwa 7,4 µm [69].



Bild 3-3 Bruchkantenaufnahme im REM eines ISD-Filmes mit 500 nm dicker Versiegelungs- und HTS-Schicht.

Für die alleinige 3,4 µm dicke ISD-MgO-Schicht betragen die Halbwertsbreiten $\Delta \phi = 11,7^{\circ}$ und $\Delta \chi = 3,9^{\circ}$. Weiteres Beschichten mit 200 nm MgO-Versiegelung⁶ liefern aufgrund der gewichteten Mittelung eine scheinbare Verbesserung auf $\Delta \phi = 10,5^{\circ}$ und $\Delta \chi = 3,5^{\circ}$. Anstatt jedoch die Textur zu verbessern, wird beim homoepitaktischen Wachstum die vorgegebene Struktur übernommen.

Bei einer 4,8 µm dicken ISD-Schicht erhält man auf gleichem Hastelloyband eine in-plane Halbwertsbreite von $\Delta \phi = 8,8^{\circ}$. Allein aus Röntgenuntersuchungen lässt sich wegen dieser Schichtdickenabhängigkeit der XRD-Messung nicht beurteilen, bis zu welcher ISD-MgO Schichtdicke noch eine echte Verbesserung der Oberflächenqualität vorhanden ist. Die Beurteilung der Puffergüte erfolgt daher über die HTS-Texturqualität und die supraleitenden Eigenschaften der darauf abgeschiedenen HTS-Schichten. Wie Ergebnisse in Abschnitt 4.2.4 zeigen werden, lässt sich so eine ISD-Schichtdicke ermitteln, ab welcher keine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften mehr erzielt werden.

Die gewichtete Mittelung der XRD-Messung erklärt auch die große Differenz zwischen der in-plane Orientierung von ISD- und ReBCO-Schicht (Tabelle 2). Da neben der Texturgüte auch der ISD-Texturwinkel schichtdickenabhängig ist (Abschnitt 4.2.4), findet auch für diese Größe bei der XRD-Messung eine Mittelung statt. Daher der Unterschied im erzielten Texturwinkel von MgO und HTS, der sich im Rahmen von 1 bis 2° bewegt.

Um dennoch eine objektive Vergleichbarkeit der XRD-Ergebnisse für ISD-Puffer zu erhalten, beziehen sich in dieser Arbeit genannte MgO-FWHM, wenn nicht ausdrücklich anderweitig beziffert, auf $3,0 - 3,5 \mu m$ dickes ISD-MgO.

⁶ Probe zum Schutz der MgO-Oberfläche auch mit einer 300 nm dicken HTS-Schicht versehen. HTS-Film ist jedoch für die XRD-Untersuchung der MgO-Schichten nicht relevant.

3.3 Kritischer Strom I_c

Neben der strukturellen Charakterisierung der Bandleiter werden auch die wichtigen elektrischen Eigenschaften bestimmt. Der kritische Strom I_c ist ein wesentlicher Parameter für das Anwendungspotential eines Supraleiters.

3.3.1 Resistive Messung

Die Messung des kritischen Stromes, an Kurzproben mit 1-5 cm Länge, erfolgt an photolithographisch strukturierten Stegen mit 0,1-1 mm Breite und 1 cm Länge. Bei konstanter Temperatur (77 K) wird Gleichstrom über die Stege geleitet und solange erhöht, bis eine Spannung von 1µV pro Zentimeter Steglänge abfällt. Der zugehörige *j_c*-Wert berechnet sich aus der Breite des Steges und der Dicke des Filmes. Die Breite des strukturierten Steges wird im Lichtmikroskop gemessen und die Dicke der HTS-Schicht aus Bruchkantenaufnahmen (wie Bild 1-2) ermittelt. Folgender Graph zeigt eine Beispielmessung der kritischen Stromdichte einer 700 nm dicken ISD-gepufferten DyBCO-Schicht.



Bild 3-4 Resistiv ermitteltes jc eines 700 nm dicken DyBCO-Filmes auf ISD. Da ein 1 cm langer Steg vermessen wurde, wird der j_c -Wert bei einem Abfall der Spannung von 1 μV festgelegt, was in diesem Fall einer kritischen Stromdichte von über 2,5 MA/cm² entspricht.

Des Weiteren ist eine Apparatur vorhanden, die eine magnetfeldabhängige Messung der kritischen Stromdichte dieser strukturierten Stege erlaubt. Dabei lässt sich neben der Stärke des Magnetfeldes auch die Richtung der Probe zum \vec{B} -Feld sowie die Temperatur der Messanordnung verändern. Soweit nicht ausdrücklich angegeben, beziehen sich die ermittelten kritischen Stromdichten auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes bei Normalbedingungen (T = 77 K) ohne externem Magnetfeld (B = 0 T).

Proben, die 5 cm Länge überschreiten, werden nicht strukturiert sondern in der gesamten Breite vermessen. Dafür ist ein eigener Messaufbau erforderlich, da im Vergleich zu den 100 μ m-Stegen die 100-fache Stromstärke benötigt wird. Über Cu-Litzen, deren Enden großflächig auf die Metallisierung der HTS angepresst werden, müssen in gute HTS-Filme teilweise bis zu 500 A eingespeist werden, um einen Spannungsabfall zu erhalten und das I_c zu ermitteln.

Jedoch wird das Spannungskriterium (1 μ V/cm) nicht mehr ausgeschöpft. Im Falle einer inhomogenen Qualität der supraleitenden Eigenschaften, können unterschiedliche Spannungsabfälle über die Bandlänge auftreten. Die Gefahr der Zerstörung des Bandes über einen hot-spot besteht. Daher wird bei Bändern > 0,5 m konservativer vorgegangen. Bei einem erkennbaren Spannungsanstieg über die Gesamtlänge von ein bis maximal zehn Mikrovolt wird der Wert für den kritischen Strom festgelegt.

3.3.2 Hall-Messung

Mit dem so genannten Hall-Messstand steht eine Charakterisierungsmöglichkeit langer HTS-Bänder zur Verfügung mit der die kritische Stromdichte entlang des Bandes, bezüglich Absolutwert und Homogenität, bestimmt werden kann. Bei dieser kontaktlosen und daher zerstörungsfreien Messmethode wird der Bandleiter unter einem Hallsonden-Array vorbeigeführt, welcher senkrecht zur Zugrichtung angeordnet ist.

Bei einem extern angelegten und konstant gehaltenen Magnetfeld wird das induzierte Abschirmfeld des Bandes normal zur Bandoberfläche gemessen. Aus dem zweidimensionalen magnetischen Abbild des Bandes kann wiederum die Verteilung der kritischen Stromdichte j_c ermittelt werden [70]. Die Häufigkeit von Defekten im HTS-Film gibt das zweidimensionale Abbild des Magnetfeldes aus der Hallmessung preis, das für eine 6 cm lange NdBCO-ISD-Probe in Bild 3-5 dargestellt wurde.



Bild 3-5 Das zweidimensionale Abbild des Magnetfelds im Farbprofil aus der Hall-Messung von einem 6 cm langen NdBCO-Band.

Deutlich erkennbar im Abbild des Magnetfeldes ist ein Querkratzer bei Position 2 mm, welcher das hohe Auflösungsvermögen des Scanners demonstriert. Im zugehörigen j_c -Scan (Bild 3-6) ist an entsprechender Stelle der resultierende Einbruch in der Stromtragfähigkeit sichtbar.



Bild 3-6 Der Graph für die kritische Stromdichte jc in MA/cm² und über die Bandposition in mm anhand der Daten aus Bild 3-5.

Ein Hall-Scan von einem langen ISD-gepufferten HTS-Bandleiter ist in Kapitel 5.2 abgebildet. Bei Messgeschwindigkeiten von bis zu 20 m/h beträgt das Auflösungsvermögen des Scanners 0,1 mm. Die Hallmessung wurde auf resistive Messungen der kritischen Stromtragfähigkeit kalibriert und hat sich im Laufe der Zeit als zuverlässiges Standardmessverfahren etabliert [71], [72].
4 Experimente

Für eine reproduzierbare Herstellung von HTS-Bändern ist es wichtig, die optimalen Prozessparameter zu kennen. Im experimentellen Teil dieser Arbeit gilt daher folgenden Prozessschritten das Hauptaugenmerk: die Vorbehandlung des Metallbandes, die Beschichtungsparameter bei der Herstellung des ISD-Puffers, das Zusammenwirken von Versiegelungs- und HTS-Schicht sowie die Stöchiometriekonstanz beim Quantitativen Verdampfen während der kontinuierlichen HTS-Bandbeschichtung.

4.1 Vorbehandlung des Bandes

Voraussetzung für aussagekräftige Ergebnisse, z.B. bei ISD-Probenserien, ist eine homogene Oberflächenqualität des Substratmaterials. Dabei ist für den Umfang des Polituraufwandes auch das Ausgangsmaterial ausschlaggebend. Obwohl Hastelloy die gleichen Herstellungsbedingungen bis zum fertigen 1 cm breiten Metallband durchläuft, fällt die Qualität des Materials von Charge zu Charge zum Teil sehr unterschiedlich aus. Es soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie Defekte im Ausgangsmaterial oder Polierfehler die ISD-Qualität beeinflussen können.



Bild 4-1 Vergleich gewachsener ISD-Strukturen auf Substraten aus zwei verschiedenen Hastelloychargen.

In Bild 4-1 sind ISD-Strukturen zu sehen, die auf zwei verschiedenen Hastelloychargen aufgebracht wurden. Die in-plane Halbwertsbreiten betragen für diese beiden Proben 12,0° für das linke bzw. 12,5° für das rechte Substrat. Die Differenz in der FWHM beruht auf dem vermehrten Auftreten von Fehlwachstum, das in REM-Aufnahmen durch rosettenförmig gewachsene ISD-"Blumen" bestätigt wird. Dies konnte auf eine unterschiedliche Qualität der verwendeten Hastelloy-Chargen zurückgeführt werden.

Bild 4-3 zeigt ein weiteres Beispiel solcher Ausblühungen. In diesem Fall konnte die Entstehung dieses Fehlwachstums näher untersucht werden. In folgender Abbildung ist eine solche ISD-"Blume" im Querschnitt gezeigt.



Bild 4-2 Querschnitt von einer für ISD typischen blumenförmigen Ausscheidung.

Bild 4-2 legt die Vermutung nahe, dass das Wachstum der Störung lokal beginnt. Die Höhe der Blume, im Vergleich zur umgebenden ISD-Schicht, deutet auf eine Überhöhung des Metallsubstrates an dieser Stelle hin. Dieser Höhenvorteil bedeutet eine größere Ausbeute an Bedampfungsmaterial und daher ein bevorzugtes MgO-Wachstum beim ISD-Prozess.

Um diese Vermutung zu verifizieren und auf dem Substrat vorhandene Keime für Fehlorientierungen freizulegen, wurde die ISD-Schicht von einer Probe mit vielen derartigen Ausscheidungen in Zitronensäure abgeätzt. Bei diesem Substrat wurde mit einer Korundpolierpaste mechanisch poliert und anschließend eine 3µm dicke ISD-Schicht abgeschieden.

In Bild 4-3 sind die REM-Aufnahmen dargestellt, welche vor und nach dem Abätzen der ISD-Schicht aufgenommen wurden. Zudem ist eine exakte Überlagerung beider Aufnahmen in Falschfarbendarstellung abgebildet. Zu erkennen sind 300 – 400 nm große Körner, die sich auf der plan polierten Hastelloyoberfläche befinden. Deutlich sieht man, dass jedes einzelne Korn als Keim für eine Ausblühung dient.

Als Ursache für die freigelegten, punktförmigen Ausscheidungen in Bild 4-3 lassen sich in EDX-Spektren Rückstände an Korundpolierpaste aus der mechanischen Politur festmachen. Diese werden, wie die REM-Aufnahmen vermuten lassen, an Korngrenzen oberflächlich in das Substrat eingearbeitet. Für homogene Polierergebnisse werden derzeit etwa 5 μ m bei der mechanischen Vorpolitur abgetragen. Um blumenförmige ISD-Ausscheidungen zu vermeiden, die im ISD-MgO bei variierender Qualität des Ausgangsmaterials oder durch Poliermittelreste auftreten, ist es ausreichend, bei der darauf folgenden Elektropolitur maximal weitere 5 μ m abzutragen [53].



Bild 4-3 oben: ISD-Film mit blumenartigen Ausscheidungen mitte: Keime für Fehlwachstum, freigelegt durch Abätzen der MgO-Schicht. unten: Die Überlagerung zeigt:Jede Ausscheidung auf dem Hastelloy führt zu einer ISD-"Blume".

4.2 ISD-Puffer

Zur Herstellung biaxial texturierter ISD-MgO-Schichten hoher Qualität auf großen Aufdampfflächen spielen mehrere Beschichtungsparameter eine wichtige Rolle: Außer Wasserpartialdruck und Substrattemperatur haben vor allem Sauerstoffangebot, Depositionsrate und -winkel großen Einfluss auf die Ausbildung der Textur. Im kontinuierlichen Prozess (reel to reel) durchläuft jeder Punkt des Bandes den gesamten Aufdampfbereich entlang aller Wicklerbahnen. Wie hoch die tolerierbaren Schwankungen in der deponierten Materialmenge, der Orientierung des Substrates zur Quelle und des Sauerstoffangebots sein dürfen, sind Fragestellungen, die in diesem Kapitel genauer betrachtet werden.

4.2.1 Sauerstoffangebot

Als O₂-Zufuhr für die ISD-Beschichtung dient eine Sauerstoffdusche, bestehend aus zwei gelöcherten Cu-Rohren, welche links und rechts neben dem Aufdampfbereich unter der ISD-Bandfördereinheit angebracht wurden (siehe Bild 2-2). Positionierung und Dimensionierung der Sauerstoffdusche wurden mit Hilfe einer Berechnung der Druckverteilung in der Substratebene bei gegebener Düsenanordnung optimiert. Die Ergebnisse der Rechnung wurden mit Experimenten verglichen. In Bild 4-4 ist ein Ausschnitt der Sauerstoffdusche zu sehen. Der Aufdampfbereich ist durch zwei Blenden auf eine Breite von 9,5 cm eingeschränkt. Die O₂-Düsen im Cu-Rohr sind durch grüne Kreise markiert.



Bild 4-4 Schematischer Ausschnitt aus den geometrischen Gegebenheiten der ISD-Sauerstoffdusche

Die *x-y*-Ebene in Bild 4-4 beschreibt die Substratebene. Der Vektor \vec{a} gibt die Symmetrieachse der Düsen vor, welche unter den darüber laufenden Bändern liegen. \vec{h} ist der lotrechte Abstand der Düse zur Substratebene. Die Richtungsverteilung der Düse wird als rotationssymmetrisch angenommen, d.h. nur vom Winkel θ abhängig.

Um in jedem Punkt $\vec{r} = (x, y)$ den Sauerstoffdruck zu berechnen, wird zunächst die Flussdichte einer einzelnen Düse betrachtet. Der Zusammenhang des Flusses *q* aus der Düse mit der Flussdichte *j* lautet wie folgt:

$$q = \int_{Halbraum} j \cdot r^2 \cdot 2\pi \sin \theta d\theta \qquad (4.1)$$

Mit einer winkelabhängigen Verteilungsfunktion lässt sich die Stromdichte schreiben als: $j = j_0 \cdot f(\theta)$. Aus dem Gesamtfluss j_0 folgt eine Normierung für $f(\theta)$:

$$\int_{Halbraum} f(\theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta \equiv 1$$
(4.2)

Mit (4.1) und (4.2) folgt:

$$j_0 = \frac{q}{r^2}$$
 (4.3)

Unter Berücksichtigung des Einfallswinkels β (siehe Bild 4-4) erhält man so für die Stromdichte auf der Substratfläche folgenden Ausdruck:

$$j = \frac{q}{r^2} \cdot f(\theta) \cdot \cos \beta \tag{4.4}$$

Dabei bestimmt sich der Winkel β aus $\cos\beta = h/r$ und das Quadrat des Abstandes zu $r^2 = x^2 + y^2 + h^2$.

Die Winkelabhängigkeit der Abstrahlung $f(\theta)$ aus einer einzelnen Düse lässt sich für den Fall der Strömung durch zylindrische Röhren mit Dayton [73] berechnen. Die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen im Hochvakuum ist wesentlich größer als die Abmessungen der Düse. Molekularströmung durch die Düsenöffnung verursacht, je nach Verhältnis der Düsenlänge L zum Düsendurchmesser d, ein gerichtetes Abstrahlverhalten der Düse.



Bild 4-5 Molekularströmung durch zylinderförmige Düsen: Gezeigt ist die Intensitätsverteilung (J) der durchtretenden und reflektierten Teilchen für zwei unterschiedliche Verhältnisse von Länge (L) zu Durchmesser (d) der Düse (aus [73]). In der rechten Abb. eingezeichnet ist die Verteilungsfunktion $f(\theta)$ als Näherung für J.

Bild 4-5 zeigt beispielhaft für zwei verschiedene Düsen die Intensitätsverteilung *J* für die durchtretenden und reflektierten Teilchen [73]. Als Näherung für die Intensitätsverteilung wird die Verteilungsfunktion $f(\theta) = const \cdot cos^n$ verwendet (Bild 4-5, rechts). Für die verwendeten Düsenverhältnisse von $L/d \le 5$ beschreibt diese Vereinfachung das Abstrahlverhalten ausreichend gut. In Tabelle 3 sind für unterschiedliche Verhältnisse für L/d die entsprechenden Exponenten *n* der Kosinusverteilung aufgeführt.

Tabelle 3Richtwirkung der Düsen: Exponenten n der cosⁿ-Verteilung für verschiedene Aspektverhältnisse.Die Werte wurden durch Anpassen der Funktion an die in [73] berechneten Daten gewonnen.

=	
Verhältnis L/d	Exponent <i>n</i>
0,5	2,5
1	4
2	8
5	35

Zusammen mit Gleichung (4.2) erhält man für die Verteilungsfunktion $f(\theta)$ folgenden Ausdruck:

$$f(\theta) = \frac{n+1}{2\pi} \cdot \cos^n \theta \tag{4.5}$$

 $\cos(\theta)$ berechnet sich über das Skalarprodukt der Vektoren $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ h \end{pmatrix}$ und $\vec{a} = \begin{pmatrix} h \cdot \tan \alpha \\ 0 \\ h \end{pmatrix}$:

$$\cos\theta = \frac{\vec{a}\cdot\vec{r}}{a\cdot r} = \frac{x\tan\alpha + h}{r\sqrt{1 + \tan^2\alpha}}$$
(4.6)

Gleichungen (4.5) und (4.6) eingesetzt in (2.1) ergibt für die Flussdichte j folgenden Ausdruck:

$$j = q \cdot \frac{n+1}{2\pi} \cdot \left(\frac{x \tan \alpha + h}{r\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}}\right)^n \cdot \frac{h}{r^3}$$
(4.7)

Für die Flussdichte gilt weiterhin: $j_{pV} = \frac{p \cdot \overline{c}}{4}$, wobei $\overline{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}}$ die mittlere

Geschwindigkeit der Maxwellverteilung ist. Damit lässt sich die Druckverteilung einer einzelnen Düse an jedem Ort \vec{r} des Substrates angeben:

$$p(\vec{r}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi \cdot kT}} q_{pV} \cdot (n+1) \cdot \left(\frac{x \tan \alpha + h}{r\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}}\right)^n \cdot \frac{h}{r^3}$$
(4.8)

Der Fluss *q* ist dabei als *pV*-Stromstärke definiert: $q_{pV} = (pV)/t$. Bei der Berechnung des ortsabhängigen Druckes in der Aufdampfebene muss der Beitrag aller Düsen am jeweiligen Ort aufsummiert und der Hintergrunddruck der Anlage mit berücksichtigt werden:

$$p_{theo}(\vec{r}) = \sum_{Dilsen} p_i(\vec{r}) + p_{H \text{ int } ergrund}$$
(4.9)

Die Sauerstoffdusche besteht aus zwei Rohren à vierzehn Düsen, mit einem Rohrinnendurchmesser von 2,7 cm, einer Wandstärke (=Düsenlänge) L = 1,5 mm und Bohrungen mit d = 0,6 mm. Der Druckabfall innerhalb des Cu-Rohres zwischen erster und letzter Düsenbohrung kann, mit Berechnungen aus Wutz [74], für die verwendete Anordnung vernachlässigt werden. Der eingelassene Sauerstofffluss verteilt sich bei einem Druckabfall innerhalb des Rohres von etwa 0,1 % gleichmäßig auf alle 28 Düsen.



Bild 4-6 Schemazeichnung des Aufbaus des Manometers (aus [75])

Um die theoretische Druckverteilung aus Gleichung (4.9) im Aufdampfbereich experimentell zu überprüfen, wurde ein handelsübliches Ionisationsmanometer (Ionivac) [75] der Firma Leybold verwendet.

Befestigt an einem Metallband im Wickler, lässt sich das Ionivac entlang einer Bahn in der Substratebene verschieben. Man erhält eine ortsaufgelöste Druckmessung. Im Falle des hier verwendeten Glühkathoden-Ionisationsmanometers wurde der im Bild 4-6 gezeigte Glaskolben für die Druckmessung entfernt, wodurch die Ortsauflösung vom Durchmesser des zylinderförmigen Ionenkollektors (1 cm) bestimmt wurde.

Aufgrund der Röhrengeometrie des Ionivacs trägt der Sauerstoff aus den Düsen, im Vergleich zum Hintergrund, nur zur Hälfte zum gemessenen Druck bei. Denn die Restgasteilchen können durch beide Öffnungen den Messbereich erreichen, wohingegen der "Düsen-Sauerstoff" nur von einer Seite in die Messröhre gelangt. Bei der Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Druckverteilung muss somit die Summe der Drücke der einzelnen Düsen nur zur Hälfte einbezogen werden. Damit ergibt sich aus Gleichung (4.9):

$$p_{korr}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{D\bar{u}sen} p_i(\vec{r}) + p_{H \text{ int } ergrund}$$
(4.10)

In Bild 4-7 ist die gemessene sowie die entsprechenden, nach Gleichungen (4.9) und (4.10) berechneten Druckverteilungen bei einem Gesamtfluss aus der Sauerstoffdusche von 10 sccm/min dargestellt. Der Hintergrunddruck der Anlage betrug während der Messung $8,3\cdot10^{-5}$ mbar, der Sauerstoffauslasswinkel $\alpha = 52^{\circ}$ und der lotrechte Abstand zwischen Düsen- und Substratebene h = 28 mm. Der Exponent n in Formel (4.8) wurde als Variable belassen und ergab für n = 3,5 die beste Übereinstimmung mit den Messdaten.

Der Druckverlauf zwischen zwei Düsen kann als Druckprofil entlang einer Bahn im Aufdampfbereich angesehen werden. Dabei ist das Druckprofil für alle Bahnen auch für die Außenbahnen im Bandförderer repräsentativ, da sich außerhalb des Aufdampfbereiches Sauerstoffdüsen befinden.



Bild 4-7 Vergleich der gemessenen (blau) und der mit n=3,5 berechneten Druckverteilungen entlang einer Bahn im Substratbereich. Rot zeigt die Ionivac-Geometrie berücksichtigte und schwarz gestrichelt die theoretische Druckverteilung am Substrat.

Die offensichtliche Druckvariation am Substrat in Bild 4-7 von etwa 20% hat auf die Texturqualität, solange im Minimum ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, keinen merklichen Einfluss.

Das Absacken der gemessenen Werte der linken Hälfte des "Höckerprofils" in Bild 4-7 ist auf eine einseitige Verdrehung des Messaufbaus beim Verfahren des Ionivacs zurückzuführen. Dies führte dazu, dass sich die Öffnung des Ionisationsmanometers leicht von der Düse wegneigte und so nicht den vollen Sauerstofffluss aus dieser aufgefangen hat.

Das Aspektverhältnis der Düsen beträgt L/d = 2,5. Nach Werten aus Tabelle 3 sollte dieses Verhältnis eigentlich ein Exponent *n* von ca. 10 für die Richtungsverteilung der Düse ergeben. Die Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Druckverteilung beim weit geringeren Wert von n = 3,5 lässt sich mit der Ausbildung einer geringeren effektiven Düsenlänge erklären.

Für den verwendeten Fluss von 10 sccm/min ergibt sich im Cu-Rohr vor den Düsen ein Druck von 0,30 mbar. Das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zu den Düsenabmessungen ist dann nicht mehr groß genug um innerhalb der Düse eine freie Ausbreitung der Gasteilchen zu garantieren. Interessant ist nun der Punkt innerhalb der Düse, bei dem der Druck soweit abgefallen ist, dass die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ausreicht um die Düse ohne weiteren Stoß zu verlassen. Die effektive Düsenlänge reicht also von der Düsenöffnung bis zu dem Punkt innerhalb der Düse, an dem noch Molekularströmung vorherrscht.

Zur Abschätzung der *effektiven Düsenlänge* wird das Abklingen eines Teilchenflusses aufgrund von Streuung an den vorhandenen Gasteilchen in der Düse untersucht. Ausgehend von der Differentialgleichung für den Partikelstrom j(x)

$$\frac{dj}{dx} = -c \cdot p(x) \cdot j(x) \tag{4.11}$$

kann das Verhalten berechnet werden. p(x) beschreibt dabei den Druckabfall in einer Düse.

Um die Konstante *c* abzuschätzen wird zunächst der Fall p = const. betrachtet. Durch Trennung der Variablen ergibt sich als Lösung von Gleichung (4.11): $j(x) = j_0 \cdot e^{-c \cdot p \cdot x}$. Über die Definition der mittleren freien Weglänge *l*

$$j = \frac{j_0}{e} \quad \Leftrightarrow \quad x = l \tag{4.12}$$

erhält man $c^{-1} = p \cdot l \stackrel{f i r 0_2}{=} 6,42 \cdot 10^{-5} \, m \, mbar$ [76].

Für den Druckabfall innerhalb der Düse wird in erster Näherung ein lineares Verhalten angenommen. Das bedeutet: $p(x) = \alpha \cdot x \text{ mit } \alpha = 0,2 \text{ mbar/mm}$ für die verwendete Anordnung. Die Lösung von Gleichung (4.11) wird wiederum über Trennung der Variablen erhalten und lautet:

$$j(x) = j_0 \cdot e^{-c \cdot \alpha \frac{x^2}{2}}$$
(4.13)

Über Gleichung (4.13) lässt sich eine mittlere Eindringtiefe λ definieren. Diese entspricht der effektiven Düsenlänge, welche zur Berechnung des Verhältnisses L_{eff}/d benötigt wird. Es gilt:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{c \cdot \alpha}} \tag{4.14}$$

Damit erhält man eine effektive Düsenlänge von $\lambda = L_{eff} = 0.8$ mm und damit $L_{eff}/d = 1.3$. Für dieses Verhältnis ist ein Exponent von $n_{eff} \approx 4.5$ zu erwarten, was mit der Beobachtung von n = 3.5 schon eher zusammen passt.

Mit den Formeln (4.8) und (4.10) steht ein Instrument zur Verfügung um Parameter, wie Sauerstofffluss, Dimensionierung und Positionierung der O_2 -Düsen, auch für andere Aufdampfflächen anzupassen.

4.2.2 Abstrahlcharakteristik

Die mögliche Größe des Aufdampfbereiches wird neben dem O₂-Angebot auch durch das Abstrahlverhalten des Elektronenstrahlverdampfers beeinflusst. Bei kontinuierlichem Beschichtungsprozess muss gewährleistet sein, dass an keinem Ort im Aufdampfbereich die effektive Aufdampfrate zu klein wird. Zudem sollte für eine effektive Selektion, durch Abschattung von Wachstumssäulen, die Verkippung des Substrats im Bezug zur Quelle nicht zu gering sein.

Zur Bestimmung der Abstrahlcharakteristik der MgO-Quelle wurde ein Hastelloyband stationär mit ISD-MgO beschichtet. Die jeweiligen Dicken der Schichten wurden mittels Bruchkantenaufnahmen im REM bestimmt. In Bild 4-8 ist schematisch die Substratfläche in Bezug zur Verdampferquelle gezeigt. Von den insgesamt zehn Bahnen im ISD-Wickler wurden für dieses Experiment acht Bahnen (Nr.2 bis Nr.9) verwendet. Der Aufdampfbereich ist um den Winkel $\alpha = 25^{\circ}$ gegenüber der Horizontalen geneigt. Das abdampfende MgO ist in Form einer Plasmakeule qualitativ dargestellt.



Bild 4-8 Schema der geometrischen Verhältnisse in der Aufdampfanlage. Die rechte Abbildung zeigt die Verhältnisse entlang und die linke Abbildung quer zu acht Bahnen im ISD-Wickler.

Die Verdampfungsquelle steht mittig unter dem Aufdampfbereich in einem Abstand von $r_0 = 37$ cm. Die Winkelvariation entlang der Bahn genau über der Quelle (obige rechte Abb.) beträgt [-7,3°;7,3°]. Senkrecht dazu (obige linke Abb.) beträgt die Variation auf den acht Bahnen [-6,0°;7,2°].

Vor dem Blick auf die Messergebnisse folgt eine theoretische Betrachtung der erwarteten Schichtdickenverteilung am Substrat. Für die an einem Punkt auf dem Substrat ankommende effektive Rate R_{eff} gilt nach geometrischer Betrachtung:

$$R_{eff}(\theta) \propto \left(\frac{r_0}{r(\theta)}\right)^2 \cdot I(\theta) \cdot \cos(\theta + \alpha)$$
(4.15)

Die Definitionen der einzelnen Größen sind Bild 4-8 zu entnehmen. Die Aufdampfrate ist dabei abhängig vom Winkel θ , vom Depositionswinkel α und vom Abstand $r(\theta)$. Den Faktor $\cos(\theta + \alpha)$ in Formel (4.15) erhält man aufgrund der um α geneigten Substratebene.

Der vom Verdampfer ausgehende Dampfstrom wird durch die Dampfstromdichteverteilung $I(\theta)$ charakterisiert. Das Abstrahlverhalten der Quelle kann mit

$$I(\theta) = \cos^{n}(\theta) \tag{4.16}$$

beschrieben werden [77] und wäre im Fall einer ebenen Quellfläche mit n = 1 ein einfacher Kosinus. Eine sich ändernde Form der Quellenoberfläche von konvex zu konkav hat eine Erhöhung der Richtwirkung zur Folge [78], wie in Bild 4-9 mit den Abbildungen a) und b) veranschaulicht wird.



Bild 4-9 a) und b) zeigen das Abstrahlverhalten im Elektronenstrahlverdampfer in Abhängigkeit von der Form der abdampfenden Fläche. c):Bei hohen Aufdampfraten bildet sich eine Dampfwolke aus und kann als Ort der Quelle angesehen werden (aus [79])

Bei hohen Verdampfungsraten bildet sich direkt über der abdampfenden Oberfläche eine Dampfwolke aus (Bild 4-9, rechts). Die Form der Quellenoberfläche verliert an Relevanz, da durch Stöße der Dampfteilchen untereinander nicht mehr die direkt abdampfende Fläche, sondern der Ort innerhalb der Dampfwolke als Quelle aufgefasst werden kann [77], [78]. In diesem Fall wäre, ähnlich der konvexen Quellfläche, nur eine geringe und im Falle von Kugelsymmetrie mit n = 0 keine Richtwirkung der Dampfstromdichteverteilung zu erwarten. Für das Abstrahlverhalten der MgO-Quelle beim ISD-Prozess wird zunächst der Exponent in Gleichung (4.16) als Fitparameter belassen, und erst nach dem Vergleich mit gemessenen Schichtdickeverteilungen werden konkrete Aussagen dazu getroffen.

Für die deponierte MgO-Materialmenge *entlang einer Bahn* $R_{eff}^{"}$ (Bild 4-8, rechte Abb.) erhält man mit Gleichungen (4.15) und (4.16) für $\alpha = 0^{\circ}$ und $\cos(\theta) = r_0/r(\theta)$ folgenden Ausdruck:

$$R_{eff}^{\prime\prime}(\theta) \propto \cos^{3+n_{\prime\prime}}(\theta) \tag{4.17}$$

Für das Verhalten *quer zu den Substraten* R_{eff}^{\perp} (Bild 4-8, links) sind die geometrischen Gegebenheiten wie folgt:

$$r(\theta) = \frac{x}{\cos(\theta + \alpha)} = r_0 \cdot \frac{\cos(\alpha)}{\cos(\theta + \alpha)}$$
(4.18)

Mit den Gleichungen (4.15), (4.16) und (4.18) erhält man schließlich für die effektive Aufdampfrate quer zu den Bändern den Ausdruck:

$$\frac{R_{eff}^{\perp}(\theta) \propto \frac{\cos^{3}(\theta + \alpha)}{\cos^{2}(\alpha)} \cdot \cos^{n_{\perp}}(\theta)}{(4.19)}$$

In Bild 4-10 sind die Ergebnisse aus Gleichung (4.19) mit $\alpha = 25^{\circ}$ sowie Gleichung (4.17) mit je zwei Werten für n_{\perp} und $n_{\prime\prime}$ ersichtlich. Zudem sind die Messwerte der Schichtdickenverteilung eingetragen. Die mittlere Depositionsrate auf dem Substrat lag hier bei 2,5 nm/s.



Bild 4-10 Gemessene Schichtdicken sowie Ergebnisse aus Gleichung (4.19) und (4.17), sowohl entlang der Bahn direkt über der Quelle $R^{//}$ sowie quer zu den Bahnen R^{\perp} bei im Mittel 2,5 nm/s. Die blauen, gestrichelten Kurven zeigen für n = 1 das Verhalten einer ebenen Fläche als Quelle und die roten Linien das angefittete Ergebnis mit n = 7,5.

Deutlich ist in Bild 4-10 zu erkennen, dass die blaue gestrichelte Linie, welche für das Abstrahlverhalten einer ebenen Fläche steht, für $R_{eff}^{\prime\prime}$ nur unzureichend mit den gemessenen

Schichtdicken übereinstimmt. Die beste Übereinstimmung für den Schichtdickenverlauf entlang einer Bahn im Wickler $R_{eff}^{"}$ wird bei $n_{!!} = 7,5 \pm 0,5$ erzielt.

Quer zu den Bahnen dominiert, wegen der verkippten Substratebene, der 1/r²-Abstandseffekt im Schichtdickenverlauf, weshalb der Wert des Exponenten n_{\perp} nicht so exakt angegeben werden kann. Das Anfitten aufgrund der Lage der Messpunkte auf der Flanke der Kurve, lässt als Lösung alle Werte im Bereich von $n_{\perp} \in [2;6]$ zu. Das bedeutet: $n_{\parallel} > n_{\perp} \ge 2$ und lässt ein anisotropes Abstrahlverhalten der Quelle vermuten.

Zunächst die Frage nach der starken Abweichung von n = 1, was für eine ebene Fläche als Quelle zu erwarten wäre. Als dominierenden Einfluss auf die Richtwirkung der Dampfverteilung wird hier die hohe Verdampfungsrate ausgemacht. Beim MgO-Verdampfungsprozess lässt sich direkt über der abdampfenden Fläche, bei Aufdampfraten von über 1,5 nm/s, die Ausbildung eines Plasmas in typischer Flammfarbe des Targetmaterials beobachten. Hierbei kann es sich jedoch nicht um eine, wie in Bild 4-9 gezeigte Dampfwolke handeln, da durch Streuung der Dampfteilchen untereinander die Richtwirkung eher abgeschwächt als verstärkt würde.

Die Form der beobachteten Plasmakeule lässt vermuten, dass ein Dampfstrahl ausgebildet wird, der zu dieser Richtwirkung führt (Bild 4-11). Die Höhe und die Breite des Dampfstrahles nehmen leicht mit der Aufdampfratenhöhe zu. Die zum Leuchten angeregten Mg-Ionen, die beim Dissoziieren von MgO entstehen, werden durch das Magnetfeld der e-Kanone leicht abgelenkt, wodurch die Krümmung der Plasmakeule zustande kommt.



Bild 4-11 Seitenansicht der Plasmakeule, die sich über der abdampfenden Fläche im Elektronenstrahlverdampfer beim ISD-Prozess ausbildet (Depositionsrate: ca. 2,5 nm/s). Links: Das Negativ zeigt deutlich die Größe der Plasmakeule. Rechts: Das Positiv

Bei Hochratenverdampfungen von relativ kleiner Quellfläche kann nach Groves [79] ein Dampfstrahl entstehen. Dieser kann beim so genannten *Directed Vapor Deposition* (DVD) [80] durch einen Gasjet, als Träger des Metalldampfes, von der Quelle bis zum Substrat (30 cm) aufrechterhalten werden. Dadurch wird eine extrem hohe Richtwirkung mit einer hohen Materialausbeute erzielt.

Der ISD-Verdampfungsprozess ist generell mit dem DVD-Verfahren nicht vergleichbar, da andere Hintergrunddrücke herrschen. Dennoch scheinen beim ISD-Prozess die Druckbedingungen für eine Dampfstrahlbildung in der direkten Umgebung der abdampfenden Fläche erfüllt zu sein. Eine lokale Druckerhöhung im Quellbereich wird durch abdampfendes Material und freiwerdender Sauerstoff gegeben sein. Das Ausbilden des Plasmas ist bereits ein Indiz für diese lokale Drucküberhöhung. Der Druck, den abdampfendes Material auf eine imaginäre Fläche direkt über der Quelle ausübt, kann aus der Massenflussdichte *M* und der idealen Gasgleichung abgeschätzt werden:

$$M = m_{MgO} \cdot \frac{c}{4} \cdot n \quad \stackrel{p=nkT}{\Rightarrow} \quad p = M \cdot \sqrt{2\pi \cdot \frac{kT}{m_{MgO}}} \tag{4.20}$$

Dabei wurde die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung verwendet. Die Massenflussdichte M ist gleich der abgestrahlten Masse pro Fläche und Zeit. Bei Aufdampfraten am Substrat zwischen 2 und 6 nm/s werden 4 bis 13 mg/s an MgO, von einer Fläche von etwa 1 bis 3 cm², verdampft. Eingesetzt in Gleichung (4.20), zusammen mit der Masse eines MgO-Moleküls $m_{MgO} = 40,3 \cdot u$ und der Quelltemperatur von ca. 2100 K, erhält man einen Dampfdruck direkt über der Quelle von etwa 0,6 mbar. Diese Druckerhöhung hat aufgrund des geringen Hintergrunddruckes nur in der Nähe der MgO-Quelle bestand, weshalb der Dampfstrahl nur eine kurze Strecke von etwa 3 cm aufrechterhalten bleibt (Bild 4-11).

Bleibt noch die beobachtete Richtungsabhängigkeit in der Dampfcharakteristik (Bild 4-10) mit $n_{\perp} < n_{//}$ zu klären. Hier wird der Einfluss der Oberflächenform der abdampfenden Fläche auf die Verdampfungscharakteristik beobachtet. Das MgO-Granulat, welches durch das Verdampfen dem Tiegel entweicht, wird beim Tiegeldrehen durch Material aus dem Vorratstrichter wieder ersetzt. Als stationärer Zustand stellt sich beim Nachfördern jedoch keine glatte Fläche ein, sondern es bildet sich ein leichter Graben aus. Eine konkave Verdampferfläche bewirkt, ähnlich einer Düsenrichtwirkung, einen stärkeren Abfall der Dampfstromdichte bei zunehmendem Winkel θ [78]. Durch diese anisotrope Form der Quellenoberfläche wird das anisotrope Verhalten in der Dampfstromdichteverteilung beobachtet.

Messungen der Schichtdickeverteilung für andere Depositionsraten als 2,5 nm/s stehen für eine abschließende Beurteilung des Exponenten der MgO-Dampfstromdichteverteilung noch aus. Dass für eine kontinuierliche Beschichtung, bei der das Band durch den gesamten Beschichtungsbereich bewegt wird, die Ratenvariation nicht hinderlich ist, kann im Kapitel 4.2.4 mit dem Erreichen hoher Texturgüten indirekt gezeigt werden.

4.2.3 Der ISD-Texturwinkel β

Um Auswirkungen der in Bild 4-8 dargestellten Variation des Depositionswinkels im Aufdampfbereich auf die ISD-Struktur zu untersuchen, wurden Proben aus statischer ISD-Beschichtung mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Dabei ist für eine objektive Vergleichbarkeit sehr hilfreich, dass bei einer einzigen statischen Beschichtung der Substrate im Bandförderer viele verschiedene Depositionswinkel gleichzeitig zur Verfügung stehen.

Der Zusammenhang zwischen dem Depositionswinkel α und dem erzielten ISD-Texturwinkel β ist in Bild 4-12 gezeigt. Jeder Messpunkt entspricht dabei einer der zehn Bahnen im ISD-Bandförderer.



Bild 4-12 Abhängigkeit des ISD-Texturwinkels vom Depositionswinkel.

Für den betrachteten Bereich des Depositionswinkels ist zwischen α und β ein lineares Verhalten erkennbar. Der gewünschte Texturwinkel der MgO-Orientierung kann demnach, z.B. für statische ISD-Waferbeschichtungen, gezielt eingestellt werden. Der erzielte ISD-Texturwinkel, im Falle der Variation des Depositionswinkels bei dynamischer Beschichtung, wird in Abschnitt 4.2.4 betrachtet.



Bild 4-13 Aufgetragen sind die in-plane und out-of-plane Orientierung von statisch im Bandförderer hergestelltem ISD gegenüber dem Depositionswinkel α.

Bei zu geringen Depositionswinkeln wird das Selektionsverfahren, welches auf gegenseitiger Abschattung von Wachstumssäulen beruht, zu ineffektiv. Bild 4-13 zeigt die erzielten FWHM für ISD-MgO in Abhängigkeit vom ISD-Texturwinkel.

Für ISD-MgO (aus statischer Deposition) mit Texturwinkeln unterhalb 20° steigt die in-plane Halbwertsbreite $\Delta \phi$ stark an (Bild 4-13). Die out-of-plane Halbwertsbreite bleibt fast unverändert.

Die Zunahme der in-plane FWHM hat in der darauf abgeschiedenen HTS-Schicht größere Korngrenzwinkel und damit eine geringere kritische Stromdichte zur Folge. Die HTS-Schichten übernehmen die Strukturqualität, die von der ISD-Oberfläche vorgegeben wird. Dabei fällt die in-plane Halbwertsbreite der ReBCO-Schicht wegen der Schichtdickenabhängigkeit der XRD-Messung im Vergleich zur ISD-Schicht niedriger aus (siehe Abschnitt 3.2). Für ISD-Texturwinkel $\beta \in [20^\circ; 25^\circ]$ liegt die Differenz der in-plane Halbwertsbreiten von ISD zu ReBCO bei: $\delta(\Delta \phi) = (4 \pm 1)^\circ$.

Neben der Güte der MgO-Orientierung spielt auch die Größe der strukturellen Einheiten der ISD-Oberfläche eine wichtige Rolle, welche neben der in-plane Orientierung ebenso vom ISD-Texturwinkel abhängt. Bei größeren Depositionswinkeln erhält man, entsprechend Bild 4-12, größere Texturwinkel und die schindelförmigen Stirnflächen der Wachstumssäulen werden kleiner [12]. Im folgenden Diagramm sind die kritischen Stromdichten (normiert auf die Maximalwerte der hier untersuchten Proben) für SmBCO und DyBCO auf statisch hergestelltem ISD-MgO unter variierendem Texturwinkel dargestellt. Die offenen Symbole markieren die Proben mit hohen Halbwertsbreiten bei zu niedrigen Depositionswinkeln (vgl. mit Bild 4-13) und dem daraus folgenden Abfall der Supraleiterqualität.



Bild 4-14 Induktiv ermitteltes jc für DyBCO und SmBCO bei variierendem ISD-Texturwinkel

Der Effekt der ISD-Schichtdickenvariation bei verschiedenen Depositionswinkeln aufgrund sich ändernder Distanz zur Quelle kann hier vernachlässigt werden. Für diese Serie wurden im Minimum über vier Mikrometer ISD-MgO abgeschieden, also im Bereich der Sättigung im j_c , wie später gezeigt wird (Bild 4-18).

Deutlich zu erkennen, sowohl für die obige DyBCO-Serie als auch für die beiden SmBCO-Serien, die Abnahme im j_c bei zu hohem ISD-Texturwinkel. Kleiner werdende ISD-Stirnflächen bei steilerem Depositionswinkel erhöht die Anzahl der Korngrenzen. Dies erklärt die Abnahme im j_c für $\beta > 24^\circ$. Trotz beider Effekte, den zu geringen Halbwertsbreiten bei zu flachem Texturwinkel und den zu kleinen strukturellen Einheiten bei zu großen Texturwinkeln, stellt sich ein relativ breites Plateau mit homogener kritischer Stromdichte ein. Ob sich bei dynamischer ISD-Beschichtung der erzielte Texturwinkel β reproduzierbar in diesem Bereich von $21^\circ - 24^\circ$ platzieren lässt, wird die Beschreibung der ISD-Wachstumsphasen für den dynamischen Beschichtungsprozess im anschließenden Abschnitt zeigen.

4.2.4 Dynamische ISD-Beschichtung

Im dynamischen ISD-Beschichtungsprozess, bei dem das Metallband alle Bahnen im Bandförderer durchläuft, ändert sich der Depositionswinkel auf 10 Bahnen, à 9,5 cm Länge, von anfangs 33° bis zu 17° auf der letzten Bahn. Unter Berücksichtigung der Abstrahlcharakteristik ändert sich, bei einer mittleren Aufdampfrate von 4 nm/s, die Depositionsrate dabei von 3 nm/s zu 5 nm/s. Bild 4-15 zeigt die Polfigur einer im kontinuierlichen Prozess hergestellten 3 μ m dicken ISD-Schicht.



Bild 4-15 Polfigur einer im kontinuierlichen Prozess hergestellten ISD-Schicht

Beim Betrachten der ISD-Polfigur, dem erzielten ISD-Texturwinkel und der sich einstellenden supraleitenden Eigenschaften der darauf abgeschiedenen HTS-Schichten, fiel auf, dass sich drei Wachstumsphasen ausgedrückt in gewachsener MgO-Schichtdicke ausmachen lassen, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird:

- Phase I: Ankeimung und Texturverdrehung
- Phase II: ISD-Texturwinkel
- Phase III: Texturgüte

Phase I: Ankeimung und Texturverdrehung

In Bild 4-15 ist zu erkennen, dass die ISD-Struktur relativ zur Substratkante verdreht aufwächst. Messungen dieser Texturverdrehungen für diese Probe ergaben einen Winkel von 9°. Vergleicht man dies mit Röntgenergebnissen aus statischer Beschichtung, wird der Grund für die Texturverdrehung deutlich.

Allein durch die geometrischen Gegebenheiten zwischen Substratebene und e-gun (siehe Bild 4-8) erhält man, je nach Substratposition, eine andere Ausrichtung der ISD-Textur zum Substrat. In Bild 4-16 sind REM-Aufnahmen und Polfiguren von der Ein- und Auslaufposition der ersten Bahn im Wickler für statisch hergestelltes ISD-MgO gezeigt. Die REM-Aufnahmen wurden an der Probenkante ausgerichtet und zeigen so qualitativ eine Verdrehung der Textur bereits an. Die in Bild 4-16 links gezeigte ISD-Schicht weist eine Verdrehung der Textur um etwa +11° auf, die Probe rechts eine Verdrehung um -9°.

Die Länge einer Bahn beträgt 9,5 cm. Eine Texturverdrehung von $+9^{\circ}$ bei dynamischer ISD-Beschichtung bedeutet, dass die Ausrichtung der Textur zur Unterlage nach dem Einlaufen in den Aufdampfbereich bei Position 2 cm fixiert sein muss. Bei einer Bandfördergeschwindigkeit von 0,13 cm/s entspricht das einer MgO-Schichtdicke von maximal 60 nm.



Bild 4-16 REM-Aufnahmen und dazugehörige Polfiguren statisch hergestellter ISD-Proben. Die Probe links entspricht der Position 0,5 cm und rechts der Position 9 cm auf Bahn Nr.1 im ISD-Wickler.

Diese Verdrehung der Textur relativ zur Bandkante führt zu Einbußen im kritischen Strom in Richtung des Bandleiters. Denn, wie in Abschnitt 1.2.4 gezeigt, wird bei ISD-Proben eine Anisotropie im Wert der kritischen Stromstärke in Bezug zur ISD-Textur erzielt. Mittels partieller Abschattung der für das Metallband ersten Bahn im Wickler kann der Verdrehungswinkel jedoch gezielt reduziert werden.

Phase II: ISD-Texturwinkel

Aus der Polfigur in Bild 4-15, einer typischen ISD-Probe aus dynamischer ISD-Beschichtung, wurde ein Texturwinkel von $\beta = 23^{\circ}$ ermittelt. Dieser lässt sich auf unter 1° genau reproduzieren und könnte bei Bedarf über die Verkippung des ISD-Wicklers korrigiert werden. Das bedeutet, der ISD-Texturwinkel kann auch bei der dynamischen ISD-Beschichtung gut in das Plateau für hohe kritische Stromdichten (siehe Bild 4-14) platziert werden.

Ausgehend von steileren (33°) hin zu flacheren (17°) Depositionswinkeln bedeutet dies, im Vergleich mit Ergebnissen aus statischer Beschichtung in Bild 4-12, dass der Texturwinkel bereits nach vier von zehn Bahnen, also nach etwa 1 μ m Schichtdicke ausgebildet sein muss. Bruchkantenaufnahmen bestätigen, wie in Bild 4-17 zu sehen ist, dass bis etwa 1/3 der ISD-Schichtdicke⁷ die Säulenrichtung variiert und dann bei einem konstanten Wert bleibt. Damit kann die Aufdampfrichtung nach und nach zu geringeren Winkeln geneigt werden, was durch den Aufbau des ISD-Bandwicklers unvermeidlich ist.



Bild 4-17 Typischer ISD-Puffer im Querschnitt. Die Neigung der ISD-Säulen ändert sich und bleibt nach etwa einem Drittel der Gesamtschichtdicke bei konstantem Wert.

Phase III: Texturgüte

Die letzten $2-3 \mu m$ der ISD-Schichtdicke werden zur weiteren Selektion der Wachstumssäulen benötigt, was sich vor allem in der in-plane Orientierung und der Größe (001)-Stirnflächen der ISD-Säulen bemerkbar macht. Jedoch können ISD-Halbwertsbreiten aufgrund einer Mittelung über die Schichtdicke bei der Röntgenstrukturuntersuchung (Abschnitt 3.2) nicht als Maß für die Texturentwicklung herangezogen werden. Die dritte und letzte ISD-Wachstumsphase kann über die Qualität der später folgenden HTS-Schicht beurteilt werden. Die letzte Wachstumsphase gilt daher bei der ISD-Schichtdicke als abgeschlossen, wenn ein Optimum in den supraleitenden Eigenschaften der ReBCO-Schichten erreicht wird.

Zur Bestimmung dieser minimal notwendigen ISD-Schichtdicke wurde auf zwei Metallbändern, auf jeweils einer Länge von ca. 10 cm, ein Gradient in der ISD-Schicht erzeugt und anschließend mit Standardbeschichtungen (400 nm MgO-Versiegelungsschicht und 750 nm Supraleiter) weiter prozessiert. Bild 4-18 zeigt jeweils das ermittelte I_c dieser beiden Proben aufgetragen über die ISD-Schichtdicke.

 $^{^7}$ bezogen auf eine typische Enddicke der ISD-Schicht von 3,0 bis 3,5 μ m.



Bild 4-18 Induktiv ermitteltes I_cfür zwei 10cm-Bandleiter mit ISD-Gradient von etwa 1-5µm Schichtdicke

Die beiden Proben wurden in verschiedenen YBCO-Beschichtungen hergestellt, womit das unterschiedliche Niveau im erzielten I_c zu erklären ist. Ab einer Schichtdicke von über 4 μ m ISD-MgO ist eine Sättigung, vor allem im Verlauf der blauen Kurve erkennbar. Bei einer Optimierung der Pufferbeschichtung auf hohe Prozessgeschwindigkeiten wird man eine Reduzierung des kritischen Stromes um etwa 10 % in Kauf nehmen, wenn man dafür nur 3 μ m statt 4 μ m ISD abscheiden muss.

Insgesamt lieferte die kontinuierliche ISD-Bandbeschichtung auf Bandlängen von bis zu 40 m in-plane MgO-Halbwertsbreiten reproduzierbar⁸ von $\Delta \phi = 10,5^{\circ} - 11,5^{\circ}$. HTS-Filme, auf derartigen dynamisch hergestellten ISD-Puffern, zeigten durchweg hohe kritische Stromdichten von bis zu 2,5 MA/cm² (siehe Kap. 5.1.2).

4.2.5 Erhöhung der Depositionsrate

Eine Erhöhung der Aufdampfrate⁹ von anfangs 2,3 nm/s auf 4,1 nm/s lieferte, auf vergleichbarem Substratmaterial mit vergleichbaren ISD-Schichtdicken, eine beachtliche Verbesserung der in-plane Halbwertsbreiten von 12° auf 11°. Der Grund dafür liegt in einer effektiveren Selektion durch die Erhöhung der MgO-Abscheiderate. Noch höheren Raten stehen die Erwärmung des Substrats, Instabilitäten der Verdampfung sowie eine ungenügende Sauerstoffzufuhr entgegen. In den nächsten Abschnitten wird diskutiert, warum diese Probleme eine maximale Rate von gegenwärtig etwa 6 nm/s zulassen.

4.2.5.1 Substraterwärmung

Für höhere Aufdampfraten wird eine entsprechend höhere Strahlleistung zum MgO-Verdampfen benötigt. Folgendes Diagramm zeigt die Aufheizung des Substrates für zwei Aufdampfraten bei statischer Deposition.

 $^{^8}$ für 3 μm dickes ISD-MgO bei einer MgO-Aufdampfrate von 4 nm/s

⁹ Aufdampfraten für ISD-MgO beziehen sich auf eine Distanz zwischen Quelle und Substrat von 37cm.



Bild 4-19 T-Entwicklung am Substrat beim ISD-Prozess gemessen mit einem Typ-K Thermoelement bei zwei verschiedenen Aufdampfraten.

Bei 2,3 nm/s steigt die Substrattemperatur innerhalb drei Minuten von 25 °C auf 90 °C an und bleibt dann auf einem Niveau von 100 °C. Bei 4,1 nm/s werden 90 °C bereits nach 90 Sekunden erreicht. Die Substrattemperatur steigt im statischen Prozess bei dieser Rate weiter auf über 150 °C an. Im dynamischen Prozess wird dem Metallband die deponierte Wärmemenge vor dem Einlauf in die nächste Beschichtungsbahn am Kühlblock der ISD-Anlage (siehe Bild 2-2) wieder entzogen. Stärkeres Aufheizen des Substrates bei höheren Aufdampfraten kann gleicher Endschichtdicke durch bei die höhere Bandfördergeschwindigkeiten kompensiert werden. Für 2,3 nm/s als auch 4,1 nm/s erwärmt sich das Band im dynamischen Prozess auf nicht mehr als 90 °C.

4.2.5.2 Targetmaterial

Weiteres Erhöhen der Verdampfungsraten auf über 4 nm/s ist nur mit einem Wechsel zu gröberem Targetmaterial möglich. MgO-Granulat mit 1 – 3 mm Körnung führt dazu, dass ab 5 nm/s zu viele Körner pro Zeit aus dem Tiegel entweichen. Kleine leichte MgO-Körner, aus oberer Lage im Tiegel, werden durch darunter befindliches abdampfendes MgO-Granulat aus dem Tiegel befördert. Diese, als *Funkensprühen* bezeichneten Ereignisse, nehmen mit der Erhöhung der Aufdampfrate an Häufigkeit zu. Treffer von glühenden MgO-Körnern auf dem Metallband verursachen lokal Defekte im Bereich von ca. 1 mm im Durchmesser. Fehlwachstum im ISD ist an diesen Stellen die Folge. Mit MgO-Pulver der Körnung: 0,5 - 1,0 mm ist kontinuierliches Verdampfen aus diesem Grund nur für Aufdampfraten von weniger als 0,5 nm/s möglich.

Des Weiteren legt sich beim ISD-Prozess MgO-Staub aus der Verdampfungszone auf sämtliche Oberflächen im Quellbereich, wie auch auf HV-Zuleitungen. Aufladungseffekte können von Zeit zu Zeit zu Durchschlägen auf die HV-Leitungen führen. Dadurch sind die nötige Stabilität des Emissionsstromes sowie eine konstante Aufdampfrate, während und einige Sekunden nach einem HV-Überschlag, nicht gegeben.

Für Hochratenbeschichtungen (>5 nm/s) wird MgO-Granulat mit einer Körnung von 3 – 6 mm im Durchmesser verwendet. Dieses Granulat erlaubt Depositionsraten von mehr als 10 nm/s ohne störendes Funkensprühen oder HV-Überschlägen. Mit dem gröberen Granulat wird die maximal mögliche Aufdampfrate allerdings durch den Sauerstoffbedarf begrenzt.

Mit der in Bild 4-7 gezeigten Sauerstoffverteilung am Substrat (O₂-Fluß = 10 sccm/min) wurde mit 1 – 3 mm und mit 3 – 6 mm MgO-Granulat bei einer Aufdampfrate von jeweils 5,6 nm/s ISD hergestellt. Aus der Beschichtung mit 1 – 3 mm Granulat wurde eine von Funkensprühen unversehrte Position auf dem Substrat charakterisiert.



Bild 4-20 Jeweils zwei Oberflächenaufnahmen von 3 μm dickem ISD bei gleichem O₂-Angebot und einer Aufdampfrate von 5,6 nm/s, aber unterschiedlichem MgO-Granulat. links: 1-3 mm, rechts: 3-6 mm Körnung.

Die REM-Aufnahme der ISD-Oberfläche rechts in Bild 4-20 zeigt ein deutliches Fehlwachstum (schwarze Bereiche) für das gröbere Granulat als Target. Obwohl XRD-Untersuchungen kaum Unterschiede in den Halbwertsbreiten zeigten, ist die Folge des Fehlwachstums eine Einbusse in der kritischen Stromdichte von 50 %. Die in der REM-Aufnahme strukturlosen schwarzen Bereiche treten bei zu großen Diffusionslängen auf, das heißt, bei zu geringem Sauerstoffangebot oder zu hoher Substrattemperatur.

Mit dem gröberen Granulat als Target ist für gleichhohe Aufdampfraten eine um 40 % höhere Strahlleistung erforderlich, was ein schnelleres Aufheizen des Bandes bedeutet. Ein Grund für diesen Unterschied in der notwendigen Strahlleistung, liegt am Verhältnis von Volumen zur Oberfläche der MgO-Körner. Die kristallinen MgO-Körner sind quasi transparent. Geheizt werden sie oberflächlich mit gewisser Eindringtiefe durch auftreffende Elektronen. Die Abgabe von Wärmestrahlung kann aufgrund der Transparenz auch aus dem Inneren der MgO-Körner erfolgen. Bei gröberem Granulat gibt es mehr Wärmeabstrahlung, die es durch eine Erhöhung der Strahlleistung zu kompensieren gilt.

Die erforderliche Strahlleistung beim Granulatwechsel erhöhte sich zusätzlich, da die abdampfende Fläche vergrößert werden musste. Die quaderförmigen MgO-Körner ordnen sich beim Fördern aus dem Nachfülltrichter nicht planparallel zur Tiegeloberfläche. Die Folge wäre, bei einer zu geringen Abdampffläche, eine zu große Variation der Depositionsrichtung. Insgesamt erhält man bei gröberem Granulat verstärkt Substraterwärmung, die nicht mehr allein durch schnelleres Bandfördern kompensiert werden kann.

4.2.5.3 Sauerstoffpartialdruck

Die erhöhte Diffusionslänge, durch eine höhere Substrattemperatur bei gröberem MgO-Granulat, wird über die Sauerstoffzufuhr kompensiert. Das Erhöhen des Sauerstoffflusses durch die Sauerstoffdusche ist wegen Streuung des nur geringfügig schwereren MgO an O_2 nur bedingt möglich. Jedoch konnte mit einem deutlichen Zuwachs an Saugleistung des Vakuumpumpensystems, von nominell 2700 l/s auf 4200 l/s, der Sauerstofffluss von 10 auf 15 sccm/min angehoben und gleichzeitig der Hintergrunddruck bei 7,0·10⁻⁵ mbar gehalten werden. Ergänzend wurde die Ausbeute aus der O_2 -Dusche verbessert. Ein mehr als Verdoppeln der Anzahl der Düsen bei gleichzeitiger Vergrößerung der Düsendurchmesser bewirkt bei höheren Flüssen (15 sccm/min) eine effektive Düsenlänge von 1,0 mm und daher eine verbesserte Richtwirkung der O_2 -Dusche.

So ist es gelungen, bei der Verwendung von 3 – 6 mm MgO-Granulat, hochwertiges ISD mit Aufdampfraten bis zu 6,2 nm/s herzustellen. Ein Qualitätsgewinn beim Übergang von 4 nm/s auf 6 nm/s kann wegen verschiedener Hastelloy-Chargen nicht quantifiziert werden. Bei Aufdampfraten von 7 nm/s zeigten sich wieder Ausscheidungen bedingt durch Sauerstoffmangel, weshalb vorerst 6,2 nm/s als obere Grenze akzeptiert wurde. Während dieser Arbeit konnte zur kontinuierlichen Herstellung von 3 µm dickem ISD-MgO die Prozessgeschwindigkeit, durch die Erhöhung der Aufdampfrate von 2,3 auf 6,2 nm/s und der Aufdampffläche auf 95 cm², von anfangs 2,1 auf 7,0 m/h mehr als verdreifacht werden.

4.3 MgO-Versiegelung und HTS-Keimschicht

Wie bei allen kontinuierlichen Prozessschritten gilt das Interesse, eine hohe Güte in möglichst kurzer Prozesszeit zu erzielen. Um die Herstellungsdauer der beiden Zwischenschichten zu verkürzen, werden in 4.3.1 und 4.3.3 jeweils die minimal notwendigen Schichtdicken ermittelt. Die Aufdampfraten am Substrat können aufgrund der erforderlich hohen Diffusionslänge beider Prozesse nicht beliebig erhöht werden. Sie liegen standardmäßig, sowohl für die Versiegelungs- als auch für die Keimschicht, im Bereich von 0,2 nm/s.

Bei mehreren Experimenten hat sich gezeigt, dass ein Qualitätsgewinn in den supraleitenden Eigenschaften zu erzielen ist, wenn die HTS-Keimschicht unmittelbar nach der Herstellung der Versiegelungsschicht abgeschieden wird, ohne zwischendurch das Vakuum zu brechen. Dieses so genannte *in-situ* Herstellungsverfahren wird in Abschnitt 4.3.2 betrachtet.

4.3.1 Schichtdicke der MgO-Versiegelung

Für die MgO-Versiegelung wurde keine explizite Serie zur notwendigen Mindestdicke hergestellt, es können jedoch anhand vieler Beschichtungen über einen großen Zeitraum Aussagen dazu gemacht werden. Folgende Abbildung zeigt die erreichte kritische Stromdichte, aufgetragen gegenüber der Dicke der jeweiligen MgO-Versiegelungsschicht für verschiedene ISD-Proben. Fehlerbalken zeigen die Abweichung vom Mittelwert, wenn mehrere Proben vorlagen oder längere Bandstücke gemessen wurden.



Bild 4-21 Kritische Stromdichte ISD-gepufferter HTS-Proben mit verschieden dicker MgO-Versiegelungsschicht. Derzeit werden 200 nm als Standarddicke verwendet.

Anfangs lag die Schichtdicke der Versiegelung bei etwa 400 - 500 nm. Ein Minimum in der notwenigen Schichtdicke konnte, trotz einer deutlichen Reduzierung, noch nicht ausgemacht werden. Um eine ausreichende Dichtigkeit des Puffers und damit eine Barriere gegen Interdiffusion zu erreichen, muss die Deckschicht geschlossen über die ISD-Schicht gewachsen sein. Die Höhe der ISD-Schindeln ist dabei der ausschlaggebende Faktor hinsichtlich der notwendigen Schichtdicke. AFM-Aufnahmen, entsprechend Bild 1-9, ergeben eine mittlere Stufenhöhe der ISD-Terrassen von etwa 60 bis 80 nm. Um eine diffusionsdichte Versiegelungsschicht zu erhalten, sollte die Schichtdicke mindestens das Doppelte dieser Stufenhöhe betragen. Da jedoch auch für Unregelmäßigkeiten in der Aufdampfrate oder beim Bandtransport genügend Spielraum eingeplant werden muss, werden derzeit 200 nm als Standardschichtdicke für die MgO-Versiegelung auf langen Bändern gewählt. Deshalb werden bei dieser Schichtdicke auch die Höchstwerte im j_c erzielt (Bild 4-21), da in diese Werte alle neueren Prozessverbesserungen mit eingehen.

4.3.2 Vergleich ex-situ / in-situ

Die Abscheidung einer in-situ aufgewachsenen ReBCO-Keimschicht, direkt im Anschluss an die Herstellung der MgO-Versiegelung, macht sich in einer deutlichen Verbesserung der HTS-Strukturqualität und damit in den supraleitenden Eigenschaften bemerkbar. Bild 4-22 zeigt in der oberen Reihe zwei verschiedene (103)-Polfiguren von 600 nm dickem YBCO auf ISD-Kleinproben aus einer Temperaturserie der Versiegelungsschicht [10]. Die MgO-Versiegelung dieser Proben wurde vor der Abscheidung des Supraleiters belüftet (ex-situ). Die besten Ergebnisse mit dem geringsten Anteil an Fehlorientierungen zeigten sich in dieser ex-situ Serie bei Temperaturen von etwa 730°C.

Im Vergleich dazu ist unten, in derselben Abbildung, eine (103)-Polfigur von einem 500 nm dicken YBCO-Film gezeigt. Als Substrat diente eine ISD-Hastelloyprobe, die in-situ mit MgO-Versiegelung und 150 nm dicker HTS-Keimschicht versehen wurde. Die Temperatur beim Versiegelungsprozess lag hier bei (710 \pm 10)°C. Der Vergleich von Substrattemperaturen verschiedener Aufdampfanlagen ist fehlerbehaftet, da Temperaturfühler sich nur unterschiedlich gut angekoppelt lassen. Die Fehlerangabe mit \pm 10°C erscheint hier als realistisch.



 Bild 4-22 Oben: YBCO(103)-Polfiguren von 600nm dicken Filmen, ex-situ hergestellt bei zwei verschiedenen Deckschichttemperaturen (aus[10]).
 Unten: YBCO(103)-Polfigur eines 500nm dicken Films mit in-situ gedampfter Deck- und 150nm dicker Keimschicht.

Im Vergleich zu den ex-situ hergestellten Filmen, zeigt die Polfigur der in-situ Probe deutlich weniger Bereiche mit Fehlwachstum. Ebenso erkennbar, dass die in-situ Probe geringere Halbwertsbreiten ausweisen wird. Der Grund für diese Strukturverbesserung ist im Einfluss von Umwelteinflüssen auf MgO-Substratflächen zu suchen.

MgO-Oberflächen zeigen an Luft eine starke Chemisorption von Wasser und Kohlendioxid unter Bildung von Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat [81], [82]. Die Kontaminationsschicht kann durch Tempern im Vakuum bei Temperaturen von 700 °C in der "Vorheizzone", dem Bereich vor dem Einlaufen in den Aufdampfbereich, desorbiert werden. Dekorationsexperimente zeigten jedoch, dass die aus der Reaktion mit Wasser entstandenen punktförmigen Defekte irreversibel sind [83].

Bei der Abscheidung der MgO-Versiegelungsschicht auf ISD-MgO können derartige Defekte anscheinend überwachsen werden, oder sie richten keinen merklichen Schaden für das ReBCO-Wachstum an. Denn das Belüften der ISD-MgO-Schicht vor dem Abscheiden der Versiegelung beeinträchtigt die Strukturqualität nicht. Dies hatten Versuche in anderen Anlagen am Lehrstuhl gezeigt [10]. Wird hingegen die MgO-Versiegelungsschicht vor der Abscheidung des HTS belüftet, beeinflusst oben genannte Defektbildung die, wie in Kapitel 4.4 gezeigt, empfindliche HTS-Ankeimphase.

Unterschiede im Wachstum, *mit* und *ohne* HTS-Keimschicht, sind bereits in Oberflächenund Querschnittsaufnahmen im REM zu erkennen (Bild 4-23). Das Wachstum wird ganz ohne in-situ Keimschicht sehr inhomogen. Die Schindelstruktur der ISD-Oberfläche geht gänzlich verloren, wie die oberen beiden REM-Bilder zeigen.



Bild 4-23 HTS-Schicht in Draufsicht und Querschnitt. obere Reihe: <u>ohne</u> in-situ Keimschicht, untere Reihe: <u>mit</u> 190 nm in-situ Keimschicht

4.3.3 Keimschichtdicke

Besonders deutlich wird die Verbesserung der Strukturqualität für das in-situ Verfahren bei der Betrachtung von Dickenserien der HTS-Keimschicht. Dazu wurden zwei ISD-Bänder mit einer Versiegelungsschicht versehen. Bei der unmittelbar anschließenden in-situ YBCO-Beschichtung wurden die Bänder in den Wickler hinein und in die entgegengesetzte Richtung wieder heraus gespult. Eine unterschiedlich lange Verweildauer im Bedampfungsbereich führte dabei zu einer Variation der Keimschichtdicke von 0 bis 200 nm.

Für die weitere Prozessierung wurde eines der beiden Bänder zerschnitten und Kurzproben unterschiedlicher Keimschichtdicke in einer Drehtelleranlage [55] mit etwa 500 nm ReBCO beschichtet. Das zweite Band konnte komplett dynamisch mit 1 μ m DyBCO beschichtet und im Hall-Scanner vermessen werden. In Bild 4-24 sind die Sprungtemperaturen T_c für die Kurzproben mit zwei verschiedenen Re-123-Verbindungen gezeigt. Der Anstieg der T_c -Werte mit der Schichtdicke ist mit dem Effekt des thermisch aktivierten Phasenschlupfs (TAPS) zu erklären [84], angedeutet durch die schwarze Linie im Diagramm für Y-123. Für Nd-123 ist dieser Verlauf nicht eingetragen, da sich die Materialien für Keim- und HTS-Schicht unterscheiden.



Bild 4-24 T_c in Abhängigkeit von der Supraleiterdicke mit unterschiedlich dicker YBCO-Keimschicht, rote Quadrate zeigen das Verhalten der Keimschicht, Dreiecke markieren die erreichten Sprungtemperaturen der "aufgedickten", verschieden dicken Keimschichten

Es zeigt sich, dass jeweils die Proben ganz ohne Keimschicht eine deutlich geringere Sprungtemperatur aufweisen und aus dem erwarteten T_c -Verlauf heraus fallen. Auch scheint dieser "in-situ Effekt" nicht von der Seltenen Erde abhängig zu sein, da sowohl Y als auch Nd ohne Keimschicht einen Einbruch im T_c aufweisen. Bereits eine 50 nm dicke Keimschicht ist hier ausreichend um keine Einbuße der supraleitenden Eigenschaften zu riskieren.

Das ISD-Band, welches komplett mit 1 μ m DyBCO aufgedickt wurde, hat aufgrund der Wicklerdimensionierung beim Keimschichtprozess 65 cm lange Bereiche mit konstanter Keimschichtdicke (0 – 190 nm) und solche Bereiche mit einer auf 20 cm Länge ansteigenden Dicke. Anfang und Ende dieser Abschnitte wurden zur eindeutigen Identifizierung durch Querkratzer markiert. In Bild 4-25 ist der aus Hallmessungen gewonnene I_c-Verlauf gezeigt. Zudem ist das zugehörige "Treppenprofil" der in-situ Keimschichtdicke eingetragen.



Bild 4-25 Hall-Scan eines HTS-Bandes mit zunehmender Keimschichtdicke. Eingezeichnet, sowohl das ermittelte Ic sowie die entsprechende Dicke der Keimschicht.

Die regelmäßigen, tiefen Einbrüche im kritischen Strom I_c, am Anfang und Ende der Bereiche konstanter Schichtdicke, werden durch die zur Identifikation notwendigen Markierungskratzer hervorgerufen (Bild 4-25). Die übrigen Schwankungen sind auf Kratzer und Inhomogenitäten im Band zurück zuführen. Das Niveau des kritischen Stromes liegt im Bereich 6 – 10 m, also einer Keimschicht von über 120 nm, im Mittel bei 90A. Ein deutlicher Abfall des kritischen Stromes stellt sich unter 120 nm Keimschichtdicke ein. Nimmt die Dicke weiter ab, so ist unter ca. 70 nm kein kritischer Strom mehr messbar. Bei zu geringer Keimschichtdicke wird diese durchlässig und bietet keinen wirksamen Schutz mehr gegen Umwelteinflüsse.

Der Unterschied zwischen den ermittelten minimal notwendigen Keimschichtdicken von 50 nm und 120 nm in Bild 4-24 und Bild 4-25 kann damit erklärt werden, dass beide Dickenserien in verschiedenen Beschichtungsprozessen auf unterschiedlichen ISD-Puffern abgeschieden wurden. Unterschiedliche Prozessparameter, wie Substrattemperatur und Aufdampfrate, oder auch Unterschiede in der ISD-Texturqualität können eine verschieden dicke in-situ Keimschicht als Schutz der Versiegelung bedingen. Um auch bei unvorhergesehenen Prozessschwankungen bei Langzeitbeschichtungen Toleranzen in der erzielten Schichtdicke zu haben, wird standardmäßig eine Mindestdicke der HTS-Keimschicht von 150 nm anvisiert.

4.4 Quantitatives ReBCO-Verdampfen

4.4.1 Statische Beschichtung

Auf ISD-Bändern aus kontinuierlicher Herstellung wurden die Versiegelungsschicht und die in-situ gewachsene Keimschicht zunächst *statisch* abgeschieden um die Qualität des ISD-Puffers zu verifizieren und das Quantitative Verdampfen von ReBCO zu erproben. Dazu wurde auf 20 cm langen ISD-Bändern die MgO-Versiegelung abgeschieden und im Anschluss ReBCO im Elektronenstrahlverdampfer quantitativ verdampft. Folgendes Diagramm zeigt den Verlauf der kritischen Stromstärke für drei typische ISD-gepufferte HTS-Bandstücke aus verschiedenen statischen Beschichtungschargen.



Bild 4-26 Hall-Scan von drei typischen 20 cm langen HTS-Bandleitern, welche statisch im Wickler in unterschiedlichen Runs mit Versiegelung, Keimschicht versehen und anschließend auf 1 µm YBCO aufgedickt wurden.

Im I_c-Verlauf sind die drei 20 cm langen Proben zu erkennen, welche aneinandergeschweißt im Hall-Scanner vermessen wurden. Alle drei Proben haben in diesem Fall eine YBCO-Schichtdicke von etwa 1 μ m. Bei der Umrechnung vom kritischen Strom zur Stromdichte wurde, wegen einer Abschattung der Bandkanten bei statischer HTS-Beschichtung, eine Breite der HTS-Schicht von 8 mm berücksichtigt.

Für die in Bild 4-26 gezeigten Bänder liegt die kritische Stromdichte für YBCO im Bereich von 1,5 bis 2,0 MA/cm². Ergebnisse vom gezielten Anstreben von Rekordwerten auf 1 – 3 cm langen ISD-Proben mit unterschiedlichen Re-123 Verbindungen, sind in Kapitel 5.1.2 in Tabelle 5 gelistet. Wobei die in obiger Abbildung gemessenen j_c -Werte den dort gelisteten Rekordwerten für YBCO auf ISD sehr nahe kommen.

Die hohe Reproduzierbarkeit dieser guten Ergebnisse auf 20 cm langen Bandstücken, hatte das Quantitative ReBCO-Verdampfen auf ISD-gepufferten Substraten zur Herstellung hochwertiger HTS-Schichten qualifiziert. Jedoch erwies sich die Herstellung der HTS-Keimschicht durch Quantitatives Verdampfen auf bewegten ISD-Bändern im kontinuierlichen Prozess anfangs als nicht so unproblematisch. Bevor jedoch auf die dynamische HTS-Beschichtung langer Bänder genauer eingegangen wird, folgt zum Verständnis des Quantitativen YBCO-Verdampfens eine Betrachtung der Abläufe bei diesem Verdampfungsprozess.

4.4.2 Das "Quantitative Verdampfen" im Detail

Die Hauptanforderung beim Quantitativen YBCO-Verdampfen im Elektronenstrahlverdampfer ist, bedingt durch die Fraktionierung des Aufdampfgutes, die Erlangung eines stationären Zustandes in der Zusammensetzung der evaporierten Targetkomponenten.

Über Beschaffenheit die des Targetmaterials Brennfleckbereich beim im Verdampfungsprozess sich die Abläufe des Ouantitativen Verdampfens lassen charakterisieren und die Fraktionierung des Targetmaterials beobachten. Ein abruptes Ausschalten der e-gun gestattet eine Momentaufnahme des Quellbereichs im Verdampfertiegel. Eine derartige Momentaufnahme vom Verdampfungsvorgang, mit DyBCO-Pulver der Körnung 300 – 500 µm als Target, ist in Bild 4-27 dargestellt.

Das Pulver wird ausgehend von Phase a), dem frischen DyBCO-Pulver, in den Phasen b) und c) verdampft, bis ab Phase d) so gut wie keine Pulverrückstände mehr vorliegen. Die rote Linie kennzeichnet den Haupteinwirkort des Elektronenstrahls (Trapezform). Bei typischen Tiegeldrehgeschwindigkeiten, von 30 min pro Umdrehung, befindet sich ein Punkt auf dem Cu-Tiegel etwa 45 sec im Strahlbereich.



Bild 4-27 Brennfleckbereich auf der Tiegeloberfläche nach Schnellabschaltung der e-gun. Eine etwa 10 mm breite Pulverspur der Körnung 300 – 500 µm wurde in den Strahlbereich gefördert. Eingezeichnet sind die Verdampfungsbereiche beim Quantitativen Verdampfen von a) dem Ausgangspulver bis d) dem quasi rückstandsfreien Cu-Tiegel. Rot, Trapez: e-Strahlbereich.

Der eigentliche Verdampfungsprozess beginnt aber schon außerhalb des Brennfleckes im Bereich b). Dieser wird über Wärmestrahlung von weißglühend verdampfendem Material aus Bereich c) erhitzt. Das Material ist größtenteils nach der Hälfte des Brennfleckbereiches verdampft. Um stets eine rückstandsfreie Tiegeloberfläche zu erreichen wird dieser scheinbar zu große Brennfleckbereich gewählt.

Die sich bereits optisch in Form, Größe und Farbe unterscheidenden Rückstände auf der Tiegeloberfläche aus den Bereichen a) – c) wurden im REM (Bild 4-28) betrachtet. EDX-Spektren (Bild 4-29) lassen Aussagen über die Zusammensetzung dieser Rückstände zu.

Anfangs schmilzt im Bereich b) das DyBCO-Pulver und fließt auf dem gekühlten Cu-Tiegel bei schlechter Benetzung zu Tropfen zusammen. Diese DyBCO-Tropfen sind in den Dimensionen, wie die REM-Aufnahmen in Bild 4-28 zeigen, bis zu dreimal so groß, wie das Ausgangspulver. Das DyBCO fraktioniert aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke, und aus dem Oxidverbund dampfen zunächst BaO und Cu etwa zeitgleich ab. Das EDX-Spektrum dieser Rückstände zeigt als hauptsächliche Bestandteile Ba, Cu und O. BaO und Cu evaporieren oberflächlich von den Targettropfen in Bereich b). Das Dy-Oxid bleibt im Inneren dieser Tropfen und damit der EDX-Messung verborgen.

Erst nachdem BaO und Cu komplett verdampft sind, bleiben am Anfang von Bereich c) vom ursprünglichen DyBCO-Pulver nur das Dy-Oxid-Skelett in Form von weißlich, porösen Dy-Oxid-Körnern übrig (Bild 4-27). Beim Eintritt in den trapezförmigen Haupteinwirkort des Elektronenstrahls schmilzt auch das übrig gebliebene Dy-Oxid zu Tropfen zusammen und verdampft. Diese Dy-Oxid-Tropfen aus Bereich c) wurden wieder im REM vermessen und im EDX auch als Dy-Oxid identifiziert.



Dy₂O₃ <0,5 mm

Bild 4-28 REM-Aufnahmen von Rückständen im Brennfleckbereich bei Schnellabschaltung der e-gun. oben: Ausgangspulver DyBCO mitte: Pulver schmilzt und fließt zusammen, BaO und Cu dampfen ab, unten: Dy-Oxid (geringster Dampfdruck) bleibt übrig, schmilzt und verdampft zuletzt.



Bild 4-29 EDX-Spektren im Vergleich: gelbe Fläche zeigt die Zusammensetzung vom DyBCO-Pulver im Bereich a); rote Linie zeigt Tiegelbereich b); schwarz gestrichelt zeigt Tiegelbereich c).

Es bilden sich mit den Bereichen b) und c) in Bild 4-27 zwei getrennte Verdampfungszonen aus, von denen anzunehmen ist, dass sie sich neben der jeweiligen Zusammensetzung auch in der Abstrahlcharakteristik unterscheiden. Schwankungen beim Abdampfen aus der einen oder anderen Phase führen zur Schwankung der Dampfzusammensetzung, also zu Stöchiometriestörungen am Substrat und sind daher zu vermeiden.

Der Bereich d) in Bild 4-27 wird als quasi rückstandsfrei bezeichnet. Von den etwa 500 µm großen Dy-Oxid-Kügelchen aus Bereich c) bleibt etwa 10-20 µm feiner "Staub" mit gutem thermischen Kontakt zum gekühlten Cu-Tiegel übrig. Diese feinen Rückstände sind im kontinuierlichen Prozess auch nach mehreren Tiegelumdrehungen unbedenklich, da sich bereits nach einer Tiegelumdrehung ein stationärer Zustand in der Größe und Häufigkeit der zurückbleibenden Rückstände einstellt. Lediglich bei Kurzzeitbeschichtungen muss der saubere Cu-Tiegel durch das Vordampfen von einer Tiegelumdrehung in den stationären einem gesäuberten Tiegel Zustand gebracht werden, da von eine andere Filmzusammensetzung erzielt würde.

4.4.3 Dynamische Beschichtung

4.4.3.1 Stöchiometrieschwankungen

Die *dynamische* Herstellung der HTS-Keimschicht durch Quantitatives Verdampfen zeigte im erzielten I_c -Verlauf anfangs ein unbefriedigend niedriges Niveau und eine sehr inhomogene Charakteristik. Folgende Abbildung zeigt den Hall-Scan eines 3 m langen ISDgepufferten Bandleiters. Die 400 nm dicke DyBCO-Schicht stammt aus anfänglicher HTS-Herstellung im Elektronenstrahlverdampfer.



Bild 4-30 Hall-Scan eines 3m langen ISD-Bandes mit 400nm DyBCO, aus anfänglicher Herstellung der Supraleiter mit Elektronenstrahlverdampfer und 1,5 mm hohen DyBCO-Spur als Target. Häufige Nulleinbrüche lassen keinen supraleitenden Stromfluss "end to end" zu.

Alle 30-50 cm lässt sich ein starker Einbruch im I_c ausmachen. Optisch zeichnen sich an diesen Positionen 0,5-1,0 cm breite, matte Querstreifen vom sonst perfekt spiegelnden HTS-Film ab. Dies deutet auf eine hohe Anzahl von Streuzentren hin, was in REM-Aufnahmen mit einer hohen Anzahl an Fehlorientierungen korreliert.

Da zahlreiche statische Beschichtungen keine dieser Querstreifen mit Einbrüchen im I_c zur Folge hatten (siehe Bild 4-26) und die Querstreifen scharfe örtliche Begrenzungen aufwiesen, wurde die Ursache in *Stöchiometrieschwankungen* während der Ankeimphase des Supraleiters vermutet. Heteroepitaxie benötigt gerade in der HTS-Ankeimphase die passende Dampfzusammensetzung um Fehlwachstum zu vermeiden. Ist erst einmal der Bandleiter mit einer HTS-Keimschicht versehen, können die Stöchiometrieschwankungen beim homoepitaktischen Wachstum weiterer HTS-Schichten toleriert werden.

Aufgrund der Ausdehnung und Häufigkeit der Querstreifen auf den Bändern und bekannter Bandtransportgeschwindigkeit, handelt es sich bei diesen Störungen um 5-10 Sekunden andauernde Ereignisse, die nur etwa alle 5 min auftreten. Da die Schwankungen selten sind, fallen sie normalerweise nicht in die Ankeimphase der statischen Beschichtung von Kurzproben und sind dort unschädlich. Beim kontinuierlichen Bandtransport jedoch, läuft ständig unbeschichtetes Band neu in die Bedampfungszone ein. An dieser Einlaufstelle muss also ständig der Film neu ankeimen. Tritt nun eine zeitlich begrenzte Schwankung der Stöchiometrie auf, so führt sie an der Einlaufstelle zur Epitaxiestörung und damit zu einem örtlich begrenzten Einbruch des kritischen Stromes.

4.4.3.2 hohe / flache Pulverspur als Target

Als Ursache für diese Stöchiometrieschwankungen konnte die Materialmenge ausgemacht werden, die auf der Tiegeloberfläche in den Einwirkort des Elektronenstrahles gefördert wird. Verschiedene Einstellungen der Aufdampfratenhöhe über unterschiedliche Drehgeschwindigkeiten des Verdampfertiegels, zeigten jedoch durchgängig Querstreifenmuster an Fehlorientierungen auf den HTS-Oberflächen.

Das Problem liegt vielmehr an der Höhe der Pulverspur, die über die Position des Trichterstutzens zur Tiegeloberfläche bestimmt wird. Folgende Abbildung zeigt den Verdampfungsbereich für verschieden hohe Pulverspuren.



Bild 4-31 Momentaufnahme im Verdampfungsbereich mit links: einer 1,5 mm hohen DyBCO-Spur und rechts: einer 0,8 mm flachen DyBCO-Spur als Target.

Für die linke Aufnahme wurde eine mehrlagige, 1,5 mm hohe und 15 mm breite Pulverspur nachgefördert. Die rechte Aufnahme zeigt den Brennfleckbereich mit einer ein- bis zweilagigen, 0,8 mm hohen und 10 mm breiten Pulverspur. Dabei handelt es sich in beiden Fällen um DyBCO-Pulver mit einer Körnung von 0,3 bis 0,5 mm.

Trotz optischer Unterschiede lassen sich in beiden Abbildungen die in Abschnitt 4.4.2 genannten Phasen des Verdampfungsprozesses erkennen. Die Unterschiede liegen vor allem in der Anzahl und der Größe der ausgebildeten "Tropfen" auf dem Cu-Tiegel. Mit der hohen Pulverspur (Bild 4-31, links) führen Schwankungen, beim Zusammenfließen in den Phasen b) und c) des Verdampfungsprozesses, zu größeren Ratenschwankungen als bei flacher Pulverspur. Denn bei der flachen Pulverspur als Target gibt es eine größere Anzahl an Verdampfungszentren, die zudem deutlich kleiner in den Dimensionen ausfallen. Folglich ändert sich bei der flacheren Spur die Anzahl der Miniquellen sowie das Verhältnis an Ba/Cu- zu Dy-Quellen nicht so stark wie bei der hohen Pulverspur als Target, und Schwankungen der Dampfzusammensetzung sollten geringer ausfallen.

Dieser Unterschied wird bereits in dem detektierten Cu-AAS-Signal der Ratenmessung deutlich, welches sowohl für die hohe als auch für die flache Spur bei Verdampfungsversuchen aufgenommen wurde (Bild 4-32). Mit der AAS kann nur das atomar abdampfende Cu registriert werden. Es fehlt zwar der Vergleich zu Dy- und Ba-Ratenänderungen, jedoch bewirkt eine Reduzierung der Stöchiometrieschwankung auch die Stabilisierung der Einzelrate, wie das Cu-Signal der AAS in folgendem Graph zeigt. Aufgetragen wurde die Änderung des Cu-Signals der AAS von dem Mittelwert. Wobei eine Änderung in den positiven Bereich einer Ratenerhöhung entspricht.



Bild 4-32 Dargestellt ist die Änderung Cu-AAS vom Mittelwert in % für zwei verschieden hohe Pulverspuren als Target im Verdampfertiegel.

Die Höhe der Schwankung des gemessenen Cu-Signals der AAS liegt für die flache Pulverspur als Target im Bereich von maximal ± 25 % und konnte, gegenüber der hohen Spur als Target, etwa halbiert werden. Zudem sind Unterschiede in der Periodizität der Signalschwankungen zu erkennen. Statische Beschichtungen lieferten mit beiden Spurhöhen als Target im Ergebnis Supraleiter mit vergleichbar guten Werten für die kritische Stromdichte. Der Hall-Scan in Bild 4-30 entspricht einer Beschichtung mit einer hohen DyBCO-Pulverspur als Target. Folgender Hall-Scan zeigt das Ergebnis der Reduzierung der Stöchiometrieschwankungen. Insgesamt wurde bei diesem Band, mit einer flachen DyBCO-Spur als Target, 1,8 µm DyBCO auf einer Länge von 4 m abgeschieden.



Bild 4-33 Hall-Scan: Ic- und j_c- Verteilung entlang eines 4m langen ISD-Bandes mit einer 1,8 μm dicken DyBCO-Schicht neuerer Herstellung und 0,8 mm flachen DyBCO-Spur als Target. Auf der kompletten Länge über 1,1 MA/cm² im Maximum etwa 2,2 MA/cm².

Dieses HTS-Band zeigt auf der ganzen Länge eine kritische Stromdichte $j_c \ge 1,1$ MA/cm², entsprechend $I_c \ge 195$ A. Die Maxima im j_c -Verlauf erreichen zudem hohes Kurzprobenniveau. Folgende Abbildung zeigt die resistive I_c -Messung. Diese verifiziert, mit $I_c^{res} = 195$ A, das Minimum in obigem Hall-Scan. Damit ist mit ISD-gepufferten ReBCO-Bandleitern der Bereich von 200 A und mehr erreicht, wie Ergebnisse auf der 10m-Skala in Kapitel 5.2 bestätigen.



Bild 4-34 Resistive I_c-Messung eines 4m langen ISD-gepufferten HTS-Bandleiters. Schwarz gestrichelte Linie markiert bei erkennbarem Spannungsanstieg die kritische Stromstärke.

Mit der flachen Pulverspur gibt es im detektierten Cu-AAS Signal immer noch eine Schwankung in der Spitze um ± 25 % (Bild 4-32), jedoch sind im Hall-Scan vom "4 m"-Band keine starken Einbrüche in der kritischen Stromstärke mehr vorhanden. Sehr deutlich lässt sich die Verbesserung, sowohl in der Homogenität als auch im erzielten Niveau, beim Vergleich der beiden Hall-Scans in Bild 4-30 und Bild 4-33 ausmachen.

Die erreichbare kritische Stromstärke "end to end" wird in erster Linie nicht mehr durch Stöchiometrieschwankungen beim Quantitativen Verdampfen, sondern durch Defekte mechanischen Ursprungs bestimmt, wie in Abschnitt 5.2 deutlich wird. Es folgt dennoch ein kurzer Abschnitt, in dem Alternativen zum Cu-Tiegel als Unterlage im Elektronenstrahlverdampfer bezüglich der Ratenstabilität untersucht werden.

4.4.3.3 Tiegeleinsätze

Tiegeleinsätze, entkoppelt vom gekühlten Cu-Tiegel, heizen sich sehr stark auf und bilden so eine Art Vorheizzone vor dem eigentlichen Brennfleckbereich. Ein Verbacken des Pulvers in der Vorheizzone liefert den Übergang von Multiquellen zu einem kontinuierlichen Verdampfungsbereich. Dadurch soll ein Zusammenfließen von Targetmaterial unterbunden und Stöchiometrieschwankungen noch weiter reduziert werden.

Als Material der Tiegeleinsätze wurden je ein Millimeter starkes Tantal- und Wolframblech verwendet. Glaskohle unterschiedlicher Dicke hielt den mechanischen Beanspruchungen aufgrund der hohen Temperaturgradienten nicht stand und kommt so wegen Rissbildung nicht in Frage.

Folgende Abbildung zeigt eine Momentaufnahme des Verdampfungsbereichs mit Ta-Blech als Tiegelunterlage. Grün/gelb erkennt man den Bereich der Vorheizzone, wo sich das DyBCO-Granulat zu einer Einheit verbäckt. Den Beginn des Bereiches hoher e-Strahlleistung erkennt man am Farbübergang zu weiß.



Bild 4-35 Aufnahme vom Verdampfungsbereich. Ta bildet die Unterlage. An der Grünfärbung erkennt man die Vorheizzone.

Das Zusammenfließen des ReBCO-Pulvers ist zwar unterbunden, jedoch bilden sich, wie in Bild 4-35 deutlich erkennbar ist, verschieden große Cu-farbene Kügelchen aus. Bereits in der Schmelze auf dem Ta-Blech scheint sich Cu aus dem Oxidverbund gelöst zu haben. Schwankungen der detektierten Cu-Rate mit der AAS waren mit Ta und W als Unterlage ebenso hoch, wie für die Kombination aus flacher Pulverspur und Cu-Tiegel.

8		<i>y</i> 0 1		0					
Ausgewählte Daten (°C)	Y	Y_2O_3	Ba	BaO	Cu	Та	Ta_2O_5	W	WO ₃
Schmelztemperatur	1522	2410	725	1923	1083	2996	1870	3410	1470
Siedetemperatur	3340	4300	1640	~2000	2570	5400	-	5660	1850
T bei 10 ⁻⁴ mbar ¹⁰	1350	~2000	515	1265	1020	2600	1920	2750	980

Tabelle 4Ausgewählte Daten für die Targetkomponenten und Tiegelmaterialien (aus [85])

¹⁰ Temperatur bei einem Dampfdruck von 10⁻⁴ mbar.

Des Weiteren findet im Brennfleckbereich in der etwa 10⁻⁴ mbar "Sauerstoffatmosphäre" eine Oxidbildung dieser Tiegeleinsätze statt. Nach Tabelle 4 verdampfen bei 10⁻⁴ mbar Oxide von Tantal und Wolfram bereits bei Temperaturen, die unter der für Yttriumoxid liegen. Da jeweils Ta und W in EDX-Untersuchungen in den HTS-Filmen nachgewiesen werden konnte, sind sie als Tiegelmaterial wegen des Mitverdampfens ungeeignet.

Für das Quantitative ReBCO-Verdampfen hat sich, nach den Ergebnissen im Abschnitt 4.4.3, eine flache DyBCO-Spur mit im Idealfall nur einer Kornlage zur Materialnachförderung bewährt, welche von einem gekühlten Kupfertiegel thermisch verdampft wird. Für eine Steigerung der HTS-Aufdampfrate wird beim Quantitativen Verdampfen die Breite der Pulverspur im Verdampfertiegel erhöht. Bei Bändern, welche bereits eine HTS-Keimschicht besitzen, kann eine gegenüber der Keimschichtherstellung höhere Aufdampfrate toleriert werden [35]. Bisher konnte ein rückstandsfreies Verdampfen des Targetmaterials und zugleich HTS-Wachstum mit YBCO-Aufdampfraten von bis zu 1,0 nm/s realisiert werden.
5 HTS-Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die erreichten Texturgüten und HTS-Eigenschaften nach Optimierung und Stabilisierung aller Prozessparameter bei der ISD-, Versiegelungs- und HTS-Herstellung gezeigt. Dabei wird auf verschiedene Re-123 Verbindungen, das Verhalten bei hohen HTS-Schichtdicken und das Verhalten im Magnetfeld eingegangen. Natürlich darf in diesem Kapitel ein j_c -Scan des bisher längsten ISD-HTS-Bandleiters nicht fehlen.

5.1 ReBCO-Kurzproben

5.1.1 Texturqualität

Durch Qualitätsverbesserungen des ISD-Puffers durch Ratenstabilisierung und -erhöhung sind sehr gute Halbwertsbreiten und somit hohe kritische Stromdichten der darauf abgeschiedenen HTS-Schichten möglich. Die (103)-Polfigur einer DyBCO-Probe in folgender Abbildung macht den hohen Grad der Texturqualität der supraleitenden Schichten auf ISD-gepufferten Material deutlich. Diese Probe besteht aus einer 200 nm dicken DyBCO-Keimschicht, 400 nm MgO-Versiegelung und 3,3 µm ISD-MgO auf Hastelloy.



Bild 5-1 (103) –Polfigur einer 200 nm dicken DyBCO-Keimschicht auf 400 nm Versiegelung und 3,3 μm dicker ISD-Schicht.

Besonders bemerkenswert an der Polfigur ist der verschwindend geringe Untergrund, was ein Wachstum quasi frei von Fehlorientierungen bescheinigt. Für diese 200 nm dicke DyBCO-Schicht betragen die Halbwertsbreiten: $\Delta \varphi = 6,5^{\circ}$ und $\Delta \chi = 2,9^{\circ}$. Der zugehörige ISD-Texturwinkel beträgt 23,3°. Mit diesen Halbwertsbreiten wurden hohe *j_c*-Werte im Bereich von 2,3 bis 2,5 MA/cm² mit Dy und Sm hergestellt (siehe Tabelle 5). Insgesamt liegen die in-plane Halbwertsbreiten für ReBCO-Schichten reproduzierbar zwischen 6° und 7°.

5.1.2 Wahl der Seltenen Erde

Bei der Wahl der Seltenen Erde in der ReBCO-Verbindung gibt es einige Entscheidungshilfen. Mit zunehmenden Ionenradius der Seltenen Erde steigt auch die Sprungtemperatur der entsprechenden Supraleiterverbindung [15] und daher wohl auch die kritische Stromdichte bei 77 K. Untersuchungen in [86], [87] zeigen, dass sich mit Neodym, gegenüber Yttrium, der Sauerstoffbedarf während der HTS-Herstellung senken lässt. Dies bietet in erster Linie einen prozesstechnischen Vorteil: Bei geringerem Sauerstoffpartialdruck in der Sauerstofftasche (Bild 2-6) muss ein geringerer Druckunterschied zwischen dem Hintergrunddruck und der Sauerstoffdose aufrechterhalten werden.

Filme mit Neodym lassen bei der Herstellung nur geringe Schwankungen in der Filmzusammensetzung zu [10]. Aufgrund dieser erschwerten Reproduzierbarkeit beim NdBCO-Herstellungsprozess, konnten Filme mit Nd noch nicht genügend optimiert werden, obwohl NdBCO die höchste Sprungtemperatur (95,6 K) hat und somit bei 77 K die höchste kritische Stromdichte erwarten lässt.

Insgesamt konnte die Qualität der supraleitenden Eigenschaften bei fast allen verwendeten Re-123-Verbindungen erheblich gesteigert werden (Tabelle 5). So galten auf ISD-gepuffertem Substrat für YBCO am Lehrstuhl lange Zeit 0,8 MA/cm² als erreichbarer Höchstwert [88]. Dieser konnte, trotz der erhöhten Anforderung an homogene Prozessbedingungen bei dynamischer ISD-Beschichtung, auf über 2 MA/cm² gesteigert werden. Der Qualitätsgewinn ist erstens, in der Verbesserung der ISD-Halbwertsbreiten begründet und zweitens, auf die Reduzierung des Fehlwachstums mit Hilfe der in-situ Abscheidung von MgO-Versiegelungs- und HTS-Keimschicht zurück zuführen.

Folgende Tabelle enthält die auf ISD-Kurzproben bisher maximal erreichten Werte der kritischen Stromdichte (resistiv gemessen). Auf kontinuierlich hergestelltem ISD-Puffer wurden die MgO-Versiegelung, Keim- und HTS-Schichten teils statisch, teils dynamisch hergestellt. Bemerkenswert dabei ist, dass sämtliche ISD-Puffer hierbei aus kontinuierlichen MgO-Beschichtungen stammen. Die Schichtdicke des Supraleiters liegt jeweils zwischen 600 nm bis 800 nm. Für Dy-123 ist die zugehörige j_c -Messkurve in Kapitel 3.3 ersichtlich. Dy+Sm-123, in der letzten Spalte von Tabelle 5, steht für 700 nm Sm-123, welches auf eine 200 nm Dy-123-Keimschicht abgeschieden wurde.

Re-123 auf ISD	j_c^{max} (MA/cm ²)
Y -123	2,1
Dy-123	2,5
Sm-123	2,3
Nd-123	~1,8
Dy+Sm-123	2,3

Tabelle 5Aufgelistet sind die maximal erreichten kritischen Stromdichten für ISD-gupufferte Re-123 Filme,
gemessen bei 77k im Eigenfeld. Die HTS-Schichtdicken der versch. Re-123 Verbindungen lagen im
Bereich zwischen 600nm und 800nm.

Derzeit werden für Dy-123 auf ISD-Puffer, mit $j_c^{max} = 2,5$ MA/cm², die höchsten kritischen Stromdichten erzielt. Die besten Ergebnisse, bezüglich der Halbwertsbreiten für ISD-gepufferte Substrate, konnte mit Dy+Sm-123, einer 700 nm dicken SmBCO-Schicht erreicht werden, welche auf einer 200 nm dicken DyBCO-Keimschicht abgeschieden wurde. Folgende Abbildung zeigt die (103)-Polfigur dieser Doppel-HTS-Schicht auf ISD-Substrat.



Bild 5-2 (103) –*Polfigur einer Dy+Sm-123 Schicht, bestehend aus 700 nm SmBCO, auf 200 nm DyBCO, ISD-gepuffert.*

Die zugehörigen Halbwertsbreiten¹¹ der Dy+Sm-123 Probe betragen $\Delta \varphi = 5,5^{\circ}$ und $\Delta \chi = 2,5^{\circ}$. Eine Verbesserung der kritischen Stromdichte gegenüber Dy-123 und Sm-123 war jedoch nicht zu verzeichnen (siehe Tabelle 5), was an einer noch nicht ganz optimierten SmBCO-Zusammensetzung liegen kann. Es ist durchaus vorstellbar, dass zunächst als Keimschicht eine Re-123 Verbindung gewählt wird, welche große Toleranzen bei Stöchiometrievariationen und eine geringe Ausscheidungsbildung im Ankeimstadium zulässt. Auf diese fehlorientierungsarme Unterlage können dann weitere HTS-Lagen mit einer Seltenen Erdverbindung mit größerem Ionenradius für hohe kritische Stromdichten gewählt werden.

5.1.3 Verhalten im Magnetfeld

Für technische Anwendungen ist die kritische Stromdichte im Magnetfeld von entscheidender Bedeutung. Folgende Abbildung zeigt, für Dy-123 auf ISD-MgO, qualitativ den Verlauf der kritischen Stromdichte in Abhängigkeit vom extern angelegten \vec{B} -Feld, welches parallel B^{//} und senkrecht zur Probenoberfläche B[⊥] ausgerichtet war. Die Messung erfolgte bei 70,5 K.

¹¹ Der ISD-Texturwinkel für die Sm+Dy-123 Probe beträgt 23,0°.



Bild 5-3 *Magnetfeldabhängige Messung der kritischen Stromdichte eines* 500 nm dicken DyBCO-Filmes auf ISD-MgO bei (70,5 \pm 0,4) K. B-Feld parallel sowie senkrecht zur Substratebene ausgerichtet.

Prinzipiell würde man aufgrund des Fluss-Pinnings an CuO₂-Ebenen der HTS für B^{//} höhere Werte im j_c erwarten als für B[⊥]. Betrachtet man die kritische Stromdichte, bei einer Variation des Winkels des angelegten Magnetfeldes, wird der Grund für das in obigem Graph ersichtliche Verhalten mit $j_c(B^{\perp}) \ge j_c(B^{//})$ deutlich. Folgende Abbildung zeigt dazu die kritische Stromdichte einer vergleichbaren DyBCO-Schicht auf ISD-MgO, gemessen bei 69 K und 1T. Dabei wurde die Position der Probe relativ zum \vec{B} -Feld variiert. $\varphi = 0^{\circ}$ entspricht einem Feld parallel zur Substratoberfläche (B^{//}). Zur Übersicht wurde im Graph eine Skizze integriert, welche die Richtung vom \vec{B} -Feld in Abhängigkeit von φ zeigt. Der blaue Pfeil darin markiert die Richtung der j_c -Messung.



Bild 5-4 Messung der kritischen Stromdichte eines 500 nm dicken DyBCO-Filmes auf ISD-MgO bei (69,0 ±0,4)K, in Abhängigkeit des Winkels des angelegten Magnetfeldes der Stärke von 1T. 90° entspricht eine Ausrichtung senkrecht zur Substratebene.

Deutlich zu erkennen in Bild 5-4 sind zwei Maxima in der kritischen Stromdichte: bei $\varphi = 90^{\circ}$ und bei $\varphi \approx -20^{\circ}$. In diesen Bereichen sind höhere kritische Ströme durch stärkeres Fluss-Pinning vorhanden. Zum einen findet Pinning an den CuO₂-Ebenen statt (intrinsic pinning). Bei ISD-gepufferten Proben führt die Verkippung dieser Ebenen dazu, dass das Maximum nicht bei einer \vec{B} -Feldrichtung parallel zur Substratoberfläche, sondern entsprechend der Verkippung um etwa 20° versetzt zu finden ist. Bedingt durch das Stufenflusswachstum gibt es im HTS-Film zusätzliche Pinning-Zentren. Senkrecht zur Probenoberfläche bei $\varphi = 90^{\circ}$ entsteht ein (recht breites) Maximum aufgrund des Fluss-Pinnings an Stapelfehlordnungen. Diese entstehen, wie in Abschnitt 1.2.4 dargestellt, beim HTS-Wachstum auf der gestuften ISD-Oberfläche. Aus der Verschiebung des intrinsischen Peaks folgt das beobachtete Verhalten: $j_c(B^{\perp}) \ge j_c(B^{\prime\prime})$.

Den geringsten kritischen Strom, gleichbedeutend mit weniger starkem Fluss-Pinning, misst man bei $\varphi \approx +16^{\circ}$. Prinzipiell ist ein homogen hohes j_c -Niveau bei variierender Richtung des \vec{B} -Feldes wünschenswert, jedoch wäre dazu eine ebenso homogene Verteilung an Pinning-Zentren im Supraleiter erforderlich.

Der Vergleich verschiedener Seltener Erden sowie temperatur- und winkelabhängige Messungen der kritischen Stromdichte im Magnetfeld wurden in [89] untersucht. Neuere Messungen im Magnetfeld der ReBCO-Filme auf ISD-MgO mit kritischen Stromdichten von über 2,0 MA/cm² (77 K, 0 T) stehen noch aus.

5.1.4 Hohe HTS-Schichtdicken

Für die Anwendungen der HTS-Bandleiter in Hochfeldmagneten wird eine möglichst große technische Stromdichte (engineering critical current density j_E) angestrebt. Sie ist definiert als kritischer Strom, bezogen auf den Gesamtquerschnitt des Leiters einschließlich Substrat und Isolierung. Diese Größe ist maßgeblich für die mit einer Spule von vorgegebenen Abmessungen erreichbare Feldstärke. Da die Supraleiterschicht nur einen geringen Teil des Gesamtquerschnittes ausmacht kann j_E erhöht werden, indem die Schichtdicke vergrößert wird. Folgende Abbildung zeigt, sowohl den kritischen Strom als auch die kritische Stromdichte für DyBCO auf ISD-MgO mit zunehmender Dicke des Supraleiters (aus [90]).



Bild 5-5 Auf die Breite des supraleitenden Bandes bezogene kritische Stromstärke (blau) und kritische Stromdichte (rot) als Funktion der Schichtdicke (aus [90]).

Zum Zeitpunkt dieser Schichtdickenserie war die kritische Stromdichte von DyBCO auf ISD-MgO insgesamt noch nicht so hoch wie jetzt. Aber es ist deutlich zu erkennen, dass bis 3 μ m Dicke die Stromdichte noch nicht stark abgenommen hat.

Auch Ergebnisse mit dicken SmBCO-Filmen bestätigen dieses Resultat. Erste Beschichtungsergebnisse zeigen, dass für 2,0 µm SmBCO-Dicke die kritische Stromdichte mit 2,3 MA/cm² noch genau so hoch ist, wie für 700 nm Filmdicke.

Bei ReBCO auf Einkristallen (EK) und IBAD-gepufferten Substraten hatten wir die Erfahrung gemacht, dass mit zunehmender Schichtdicke die Fehlordnung der Kristallstruktur zu- und dadurch die kritische Stromdichte abnimmt. Folgende Abbildungen zeigen typische Oberflächenaufnahmen von 700 nm dicken SmBCO-Filmen hoher Güte auf MgO-Einkristall und ISD-MgO gleicher HTS-Zusammensetzung.



Bild 5-6 Der Vergleich der Oberflächenmorphologie für 700 nm SmBCO auf MgO-EK und ISD-MgO.

Der Grund für das Absinken im j_c für dicke HTS-Filme auf glatten Substraten ist im Diffusionsverhalten der Schichtkonstituenten zu suchen. Beim HTS-Film auf der Einkristallprobe sind große, runde Ausscheidungen zu erkennen, welche über EDX-Spektren als stark kupferhaltig ausgemacht werden. Überschüssiges Cu diffundiert auf der Einkristalloberfläche und lagert sich vornehmlich an Keimen von Cu-Oxidausscheidungen an, welche mit zunehmender Schichtdicke zu großen Ausscheidungen anwachsen.

Auf ISD-MgO Oberflächen ist das Einzugsgebiet zur Bildung von Cu-Oxid-Ausscheidungen durch die Terrassenstruktur nur eingeschränkt möglich. Das bedeutet, überschüssiges Cu wird nur auf den (001)-ISD-Stirnflächen diffundieren können. Die ISD-Probe und die EK-Probe in Bild 5-6 wurden in demselben Beschichtungsprozess mit SmBCO versehen und haben daher die gleiche Filmzusammensetzung. Die ISD-Probe weist jedoch viel kleinere Ausscheidungen auf. Der Cu-Überschuss wird sich beim Diffundieren über eine ISD-Terrassenkante und beim Erreichen von Antiphasengrenzen vornehmlich an diesen Potentialmulden anlagern.

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt bei glatten Probenoberflächen die Anzahl und Größe der Ausscheidungen zu und zerklüften die Supraleiter-Oberfläche. Dadurch haben die obersten Schichten keinen Zusammenhang und können nicht mehr zum Stromtransport beitragen. Die HTS-Oberfläche auf ISD-Substrat zeigt auch bei hohen Schichtdicken keinen Zuwachs in der Anzahl oder Größe der Ausscheidungen. Lediglich die strukturellen Einheiten werden größer. Sogar die dem Film aufgeprägte Terrassenstruktur ist bei großen Schichtdicken noch erkennbar (siehe dazu Bild 1-7).

5.2 ReBCO coated conductor

ISD-Beschichtungen erfolgen auf poliertem Hastelloyband mit einer Länge von 40 m. Zur weiteren Prozessierung werden ISD-Bänder unterschiedlicher Länge verwendet. Fertige ISD-HTS-Bänder haben derzeit eine Länge von 6 m bis 12 m. Bild 5-7 zeigt das zurzeit beste Ergebnis für ein langes ISD-gepuffertes Supraleiterband der 2ten Generation. In diesem Fall wurden, auf einer Länge von 10 m, eine 1,8 μ m dicke DyBCO-Schicht abgeschieden. Die Dicke der ISD-Pufferschicht beträgt hier 3,3 μ m. Dargestellt im folgenden Graphen ist die ortsaufgelöste Messung der kritischen Stromstärke, welche mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Hall-Scanner durchgeführt wurde.



Bild 5-7 Hall-Scan eines 10 m langen und 1 cm breiten ISD-Bandleiters mit 1,8 µm dicker DyBCO-Schicht.

Im Mittel liegt das erzielte Niveau im kritischen Strom bei 330 A. Begrenzende Einbrüche, wie zum Beispiel bei den Positionen 1,5 m und 8,5 m, lassen sich optisch als mechanische Deformation ausmachen. Über die Bandlänge von 0,5 bis 9 m beträgt die resistiv gemessene kritische Stromstärke $I_c = 200$ A und bestätigt das lokale Minimum im Hall-Scan bei 8,5 m. Damit konnte gezeigt werden, dass sich mit der kontinuierlichen (reel-to-reel) Prozessierung sämtlicher Beschichtungsprozesse ISD-HTS-Bandleiter mit hoher kritischer Stromtragfähigkeit herstellen lassen.

Anfängliche, in Kapitel 4.4.3 gezeigte, lokale Nulleinbrüche im I_c konnten behoben werden, da das Quantitative ReBCO-Verdampfen mit einem Elektronenstrahlverdampfer besser verstanden wurde. Verbleibende Einbrüche in der kritischen Stromdichte um etwa 30 % sind mechanischer Herkunft und lassen sich auf lokale Defekte und Kratzer zurückführen (Bild 5-8). Da das Handling der Bänder nicht unter Reinraumbedingungen erfolgt, sind bis zum gewissen Grad Defekte durch Staub, welcher beim Umspulen auf die Bänder gelangt, unvermeidbar. Im Gebiet der Kratzer mit 10 – 20 µm Breite und einer Länge von 1 – 2 mm ist, wie unten in den REM-Aufnahmen sichtbar, das Wachstum gestört. Dort entstehen Barrieren für den Stromtransport.



Bild 5-8 Oberflächenaufnahme einer ISD-gepufferten DyBCO-Probe. Kratzer durch Staub verursachen Fehlwachstum und Einbrüche im j_{o} je nach Kratzerlänge und Häufigkeit.

Die Anwendung der Metallbänder als Strombegrenzer (FCL) erfordert eine möglichst homogene Stromtragfähigkeit über die gesamte Länge des Bandes. Für hohe Schaltleistungen muss an möglichst vielen Stellen des Bandleiters zur gleichen Zeit ein Schaltvorgang erfolgen.

Für Magnetspulen sind HTS-Bandleiter mit einem I_c-Verlauf wie in Bild 5-7 bereits gut geeignet. Eine Magnetspule kann mit dem Strom betrieben werden, der an der Stelle des Minimums im I_c fließen kann. Folgende Tabelle fasst die bisher erzielten Bestwerte im I_c von ISD-HTS-Bändern unterschiedlicher Länge zusammen. Dabei handelt es sich um 1,5-2,0 µm dicke DyBCO-Schichten auf ISD-gepuffertem Hastelloyband.

		5	0			
 Länge	Filmdicke	I _c gemittelt	Streuung σ	Max I _c	Min I _c	-
 (m)	(µm)	(A)	(A)	(A)	(A)	
 1	2,0	422	47	486	227	
4	1,8	335	32	398	195	
10	1,8	331	25	382	155	

 Tabelle 6
 Erzielter kritischer Strom auf unterschiedlichen Bandlängen

Das Hochskalieren der Länge der Bandleiter von 4 auf 10 m hatte keine Qualitätseinbußen zur Folge. Da sich zudem die Bedingungen beim Herstellungsprozess für noch höhere Bandlängen nicht ändern, sind vergleichbar gute Ergebnisse auch beim Übergang zu Bandleitern >10 m zu erwarten.

Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus HTS-Filmen auf ISD-gepufferten Metallbändern für die Herstellung hochqualitativer Supraleiterbänder der 2ten Generation sehr gut geeignet ist.

Das dafür entwickelte Herstellungsverfahren zeichnet sich durch eine kontinuierliche Prozessierung der jeweiligen Bandführung und Quellennachfüllung aus, wodurch bereits jetzt anlagentechnisch die Herstellung von 50 m langen ISD-gepufferten HTS-Bandlleitern möglich ist.

Die kontinuierliche Verdampfungstechnik für die Puffer- und die HTS-Herstellung wurde durch thermisches Elektronenstrahlverdampfen mit rotierbarem Verdampfertiegel und Vorratstrichter zur Quellennachfüllung realisiert. Eine "reel to reel" Bandführung sowie die Ausnützung einer möglichst großen Aufdampffläche wurden mit einem dafür entwickelten Bandförderapperat umgesetzt.

Für die großflächige ISD-Beschichtung wurde die Sauerstoffzuführung optimiert, die Abstrahlcharakteristik und die daraus folgende Schichtdickenverteilung in der Substratebene untersucht. Im Ergebnis konnte eine Aufdampffläche von 100 cm² und mittlere Aufdampfrate von bis zu 6 nm/s genutzt werden. Dadurch ist es möglich sieben Metern Metallband in einer Stunde mit ISD-Puffer zu versehen.

Eine Stabilisierung und zugleich Erhöhung der ISD-Aufdampfrate steigerte die ISD-Pufferqualität, wodurch auf langen Metallbändern (40 m) hochqualitative ISD-Puffer hergestellt wurden. Die darauf abgeschiedenen Supraleiterschichten zeigten reproduzierbar sehr hohe kritische Stromdichten von bis zu 2,5 MA/cm² und sehr hohe Stromtragfähigkeiten mit bis zu 500 A für 10 mm breite Bänder. Dabei liegen die Texturgüten dieser HTS-Schichten, ausgedrückt durch die ReBCO-Halbwertsbreiten, in-plane bei 6° bis 7° und out of plane bei etwa 3°. Ein Qualitätsgewinn, der zu dieser sehr guten HTS-Struktur beigetragen hat, konnte durch die direkt hintereinander ablaufende Herstellung von MgO-Versiegelungsund HTS-Keimschicht erreicht werden.

Beim Quantitativen ReBCO-Verdampfen wurde der Verdampfungsvorgang untersucht, wodurch die kontinuierliche Materialzufuhr gezielt angepasst werden konnte. Eine Stabilisierung des Aufdampfprozesses konnte so erreicht werden und äußerte sich in einer deutlichen Homogenisierung des Verlaufes der kritischen Stromdichte auf langen Bandleitern. Der derzeit längste ISD-gepufferte HTS-Bandleiter trägt auf einer Länge von 10 m einen kritischen Strom von 200 A.

Das gezeigte Herstellungsverfahren kann unmittelbar zur kommerziellen Produktion eingesetzt werden. Zu lösende Aufgabenstellungen liegen in der Handhabung der Bandleiter, damit mechanische Defekte im HTS-Film, verursacht durch Staub, reduziert werden. Bei einer industriellen Umsetzung wäre dieses Problem durch reinraumnahe Bedingungen weitestgehend behoben. Zusammen mit den Ergebnissen für dicke HTS-Filme auf ISD-Substrat sollten sich auch auf sehr langen ISD-HTS-Bandleitern (>10 m) Stromtragfähigkeiten von bis zu 500 A für 10 mm breite Bänder erzielen lassen.

Literaturverzeichnis

- [1] BEDNORZ, J. G.; MUELLER, K. A.: Possible high Tc superconductivity in the bariumlanthanum-copper-oxygen system. Z. Phys. B, Vol. 64 (1986), 189
- WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W.: Superconductivity at 93 K in a New Mixed-phase Yb-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. Phys. Rev. Lett., 58 (1987), 908-910
- [3] GRUNDMANN, J.; LINDMAYER, M.: *Hochtemperatur-Supraleiter in Betriebsmitteln der elektrischen Energietechnik – Stand der Forschung.* ETG-Tagung: Technische Innovationen in Verteilungsnetzen, Würzburg (2005)
- [4] USOSKIN, A.; FREYHARDT, H.C.; ISSAEV, A.; DZICK, J.; KNOKE, J.; OOMEN, M.P.; LEGHISSA, M.; NEUMUELLER, H.-W.: Large area YBCO-coated stainless steel tapes with high critical currents. IEEE Trans. Appl. Supercond., 13 No. 2 (2003), 2452 -2457
- [5] WATANABE, T.; IWAI, H.; MUROGA, T.; MIYATA, S.; YAMADA, Y.; SHIOHARA, Y.: Advances in coated conductor development at SRL-Nagoya Coated Conductor Center. Vol. 412-414, No. 2 (2004), 819-823
- [6] DE BOER, B.; REGER, N.; FERNANDEZ G.-R., L.; EICKEMEYER, J.; HOLZAPFEL, B.; SCHULTZ, L.; PRUSSEIT, W.; BERBERICH, P.: *Biaxially textured Ni-alloy tapes as* substrates for buffer and YBCO film growth. Physica C, 351 No. 1 (2001), 38 - 41
- [7] OSWALD, B; BEST, K.-J.; MAIER, T.; SOELL, M; FREYHARDT, H. C.: Conceptual design of a SC HTS linear motor. Supercond. Sci. Technol., 17 (2004), 445-449
- [8] GOUGE, M. J.; LUE, J. W.; DEMKO, J. A.; DUCKWORTH, R. C.; FISHER, P. W.; DAUMLING, M.; LINDSAY, D. T.; RODEN, M. L.; TOLBERT, J. C.: *Testing of a 1-m HTS Cable Made from YBCO Tapes*. Presented at CEC-ICMC, Anchorage (2003)
- CHE'ROSE, S.: Schaltversuche an YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Dünnschichten auf technischen Substraten. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2002)
- [10] METZGER, R.: Biaxial texturierte Pufferschicht für das epitaktische Wachstum von Hochtemperatur-Supraleitern auf technischen Substraten. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2003)
- [11] BALACHANDRAN, U; MA, B.; LI, M.; FISHER, B. L.; KORITALA, R. E.; MILLER, D. J.; DORRIS, S. E.: Development of coated conductors by inclined substrate deposition. Physica C, Vol. 392-396 (2003), 806-814
- [12] BAUER, M.: Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschichent auf technischen Substraten. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (1998)
- [13] LÜMKEMANN, A.: Entwicklung neuer Techniken zur YBCO-Beschichtung im Dauerbetrieb. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2002)
- [14] HOFFMANN, CH.: YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr großen Flächen. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2003)

- [15] LIN, J. G.; HUANG, C. Y.; XUE, Y. Y.; CHU, C. W.; CAO, X. W.; HO, J. C.: Origin of the R-ion effect on T_c in RBa₂Cu₃O₇. Phys. Rev. B 51 (1995), 12900–12903
- [16] JORGENSEN, J. D.; SHAKED, H.; HINKS, D. G.; DABROWSKI, B.; VEAL, B. W.;
 PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTREE, G. W.; KWOK, W. K.; NUNEZ, L. H.;
 CLAUS, H.: Oxygen vacancy ordering and superconductivity in YBa₂Cu₃O_{7-x}. Physica C, 143-155 (1998), 578
- [17] FUCHS, A.; PRUSSEIT, W.; BERBERICH, P.; KINDER, H.: *High-precision penetrationdepth measurement of YBa*₂Cu₃O_{7-δ}as a function of oxygen content. Phys. Rev. B, Vol. 53, No. 22 (1996), 14745-14748
- [18] ZHENG, D. N.; CAMPBELL, A. M.; JOHNSON, J. D.; COOPER, J. R.; BLUNT, F. J.; PORCH, A.; FREEMAN, P. A.: Magnetic susceptibilities, critical fields, and critical currents of Co- and Zn-doped YBa₂Cu₃O₇. Phys. Rev. B, 49 (1994), 1417–1426
- [19] SORLEY, S. M.; CAMPION, R. P.; KING, P. J.: Growth and characterization of (110) oriented YBa₂Cu₃O_x superconducting thin films. Inst. Phys. Conf. Ser. 158 (1997), 249-252
- [20] DIMOS, D.; CHAUDHARI, P.; MANNHART, J.: Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-x} bicrystals. Phys. Rev. B, Vol. 41 (1990), 4038
- [21] GROSS, R.; MAYER, B.: Transport processes and noise in YBa₂Cu₃O_{7-δ} grain boundary junctions. Physica C, Vol. 180 (1991), 235-242
- [22] HILGENKAMP, H.; MANNHART, J.: *Grain Boundaries in High-Tc Superconductors*. Rev. of Mod. Phys., 74 (2002), 485
- [23] Hastelloy C276® -Heat Resisting Alloy- Material Information, [online]. (05.2005), erhältlich im Internet unter http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/Hastelloy C276.HTML
- [24] ZILBAUER, T.: *ReBCO-Dünnschichten auf technischen Metallsubstraten für Hochfrequenz-Anwendungen*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2004)
- [25] SIGL; G., Dissertation (in Vorbereitung), Technische Universität München, Fakultät für Physik, (2005)
- [26] BAUER, M.; SCHWACHULLA, J.; FURTNER, S.; BERBERICH, P.; KINDER, H.: Deposition of YSZ, CeO₂ and MgO on amorphous and polycristalline substrates. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 158 (1997), 1077-1080
- [27] YADAVALLI, S.; YANG, M. H.; FLYNN, C. P.: Low-temperature growth of MgO by molecular-beam epitaxy. Phys. Rev. B, Vol. 41 (1990), 7961–7963
- [28] CHAMBERS, S. A.; TRAN, T. T.; HILEMAN, T. A.: Molecular beam homoepitaxial growth of MgO(001). J. Mat. Res., Vol. 9 (1994), 2944
- [29] BAUER, M; BAUDENBACHER, F.; KINDER, H.: Strain relaxation and formation of screw dislocations in YBCO films on MgO substrates. Physica C, Vol. 246 (1995), 113-118
- [30] METZGER, R.; BAUER, M.; NUMSSEN, K.; SEMERAD, R.; BERBERICH, P.; KINDER, H.: Superconducting tapes using ISD buffer layers produced by evaporation of MgO or reactive evaporation of magnesium. IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 11, No. 1 (2001), 2826 - 2829

- [31] XIAO, G.; STREITZ, F. H.; GAVRIN, A.; DU, Y. W.; CHIEN, C. L.: Effect of transitionmetal elements on the superconductivity of Y-Ba-Cu-O. Phys. Rev. B, 35 (1987), 8782–8784
- [32] TARASCON, J. M.; BARBOUX, P.; MICELI, P. F.; GREENE, L. H.; HULL, G. W.: Structural and physical properties of the metal (M) substituted YBa₂Cu_{3-x}M_xO_{7-y} perovskite. Phys. Rev. B, 37 (1988), 7458–7469
- [33] SCHWACHULLA, J.: *Biaxiale Texturierung von Pufferschichten durch Schrägbedampfen.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, (1997)
- [34] SIGL, G.: *Passivierung von HTS-Filmen für Hochfrequenzanwendungen*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2002)
- [35] NUMSSEN, K.; KINDER, H.: Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht. Deutsches Patent, No.: DE 10248962 A1 (2004)
- [36] WANG, T.; DUAN, X.; HU, W.; LIU, W.; LI, L.; PENG, W.; CHEN, Y.: Electron microscopy of step-flow grown c-axis YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films on vicinal substrates. Supercond. Sci. Technol., 15 (2002), 1199-1202
- [37] HAAGE, T.; ZEGENHAGEN, J.; LI, J. Q.; HABERMEIER, H.-U.; CARDONA, M.; JOOSS, CH.; WARTHMANN, R.; FORKL, A.; KRONMÜLLER, H.: Transport properties and flux pinning by self-organization in YBa₂Cu₃O_{7-δ} films on vicinal SrTiO₃ (001). Phys. Rev. B, 56 (1997), 8404-8418
- [38] JOOSS, CH.: persönliche Mitteilungen.
- [39] FEENSTRA, R.; CHRISTEN, D. K.; KLABUNDE, C. E.; BUDAI, J. D.: *Role of oxygen* vacancies in the flux-pinning mechanism, and hole-doping lattice disorder in high-current-density YBa₂Cu₃O_{7-x} films. Phys. Rev. B, 45 (1992), 7555-7558
- [40] GIAPINTZAKIS, J.; LEE, W. C.; RICE, J. P.; GINSBERG, D. M.; ROBERTSON, I. M.; WHEELER, R.; KIRK, M. A.; RUAULT, M.-O.: Production and identification of fluxpinning defects by electron irradiation in YBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals. Phys. Rev. B, 45 (1992), 10677–10683
- [41] MÜLLER, K.-H.; NIKOLO, M.; DRIVER, R.: *Flux pinning at grain boundaries in Bi-*(*Pb*)-*Sr*-*Ca*-*Cu*-*O ceramic superconductors*. Phys. Rev. B, 43 (1991), 7976–7979
- [42] KINDER, H.: Supraleitung und Tieftemperaturphysik. Vorlesungsskript, [online] (3.2005), erhältlich im Internet unter <u>http://www1.physik.tumuenchen.de/lehrstuehle/E10</u>
- [43] TACHIKI, M.; TAKAHASHI, S.: Anisotropy of critical current in layered oxide superconductors. Solid State Commun., Vol. 72, No. 11 (1989),1083-1086
- [44] YAMADA, H.; YAMASAKI, H.; DEVELOS-BAGARINAO, K.; NAKAGAWA, Y.; MAWATARI, Y.; NIE, J. C.; OBARA, H.; KOSAKA, S.: *Flux pinning properties of c-axis correlated pinning centres in PLD-YBCO films*. Supercond. Sci. Technol., Vol. 17 (2004), 25-29
- [45] LOWNDES, D. H.; CHRISTEN, D. K.; KLABUNDE, C. E.; WANG, Z. L.; KROEGER, D. M.; BUDAI, J. D.; SHEN ZHU; NORTON, D. P.: Strong, Asymmetric Flux Pinning by Miscut-Growth-Initiated Columnar Defects in Epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-x} Films. Phys. Rev. Lett., Vol. 74 (1995), 2355-2358

- [46] JOOSS, CH.; WARTHMANN, R.; KRONMÜLLER, H.: Pinning mechanism of vortices at antiphase boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-delta}. Phys. Rev. B, Vol. 61 (2000), 12433–12446
- [47] ABELMANN, L.; LODDER, C.: *Oblique evaporation and surface diffusion*. Thin Solid Films, Vol. 305 (1997), 1-21
- [48] STERNGLASS, E. J.: *Backscattering of kilovolt electrons from solids*. Phy. Rev., Vol 95 (1954), 345
- [49] SOMMERKAMP, P.: Elektronen-Rückstreumessungen an Ta und Ni, ein Beitrag zur Leistungsbilanz des Elektronenstrahlschmelzens. Z. angew. Phys. 28 (1970), 220-232
- [50] REICHELT, W.: Produktion und Kondensation von Metalldämpfen in großen Mengen. Angew. Chemie 87, 7 (1975), 239-243
- [51] SCHMATZ, U.; HOFFMANN, CH.; METZGER, R.; BAUER, M.; BERBERICH, P.; KINDER. H.: YBCO tapecoating by thermal reactive Co-Evaporation. Inst. Phys. Conf. Ser., No. 167 (2000), 435 - 438
- [52] SUGANO, M.; OSAMURA, K.; PRUSSEIT, W.; SEMERAD, R.; ITOH, K.; KIYOSHI, T.: Intrinsic strain effect on critical current and its reversibility for YBCO coated conductors with different buffer layers. Supercond. Sci. Technol., 18 (2005), 369-372
- [53] SIGL, G.: persönliche Mitteilungen.
- [54] HAMMOND, R. H.; BORMANN, R.: Correlation Between In Situ Growth Conditions of YBCO Thin Films and the Thermodynamic Stability Criteria. Physica C, 162-164 (1989), 703-704
- [55] BERBERICH, P.; UTZ, B.; PRUSSEIT, W.; KINDER, H.: *Homogeneous High Quality YBa*₂*Cu*₃*O*₇ *Films on 3" and 4" Substrates.* Physica C, 219 (1994), 497-504
- [56] KINDER, H.; BERBERICH, P.; PRUSSEIT, W.; RIEDER-ZECHA, S.; SEMERAD, R.; UTZ, B.: YBCO Film Deposition on Very Large Areas Up to 20x20 cm². Physica C vol. 282 -287 (1997), 107 - 110
- [57] HANDKE, J.: *Herstellung langer ReBCO-Bandleiter mit ISD-Puffer*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, (2004)
- [58] HOFFMANN, CH.; LÜMKEMANN, A.; SCHMATZ, U.; BAUER, M.; METZGER, R.; BERBERICH, P., KINDER, H.: YBCO Deposition of Large Moving Plates for Continuous Processing. IEEE trans. Appl. Supercond., 13 No. 2 (2003), 2879 - 2881.
- [59] RIEDER-ZECHA, S.: Herstellung von YBCO-Dünnschichten durch thermisches Verdampfen unter produktionsnahen Bedingugnen. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (1996)
- [60] YAMAMOTO, K.; LAIRSON, B. M.; BRAVMAN, J. C.; GEBALLE, T. H.: Oxidation kinetics of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films in the presence of atomic oxygen and molecular oxygen by in-situ resistivity measurements. J. of Appl. Phys., Volume 69, No. 10 (1991) 7189-7201
- [61] YAMASAKI, H.; FURUSE, M.; NAKAGAWA, Y.: *High-power-density fault-current limiting devices using superconducting YBa*₂Cu₃O₇ *films and high-resistivity alloy shunt layers*. Appl. Phys. Lett., Volume 85, No. 19 (2004), 4427-4429
- [62] SEMERAD, R.: *Großflächige Dünnschichten aus YBa*₂*Cu*₃*O_x und homologen Verbindungen Herstellung, Charakterisierung und Anwendung.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (1999)

- [63] CAI, C.; HOLZAPFEL, B.; HÄNISCH, J.; FERNÁNDEZ, L.; SCHULTZ, L.: *High critical current density and its field dependence in mixed rare earth (Nd,Eu,Gd)Ba*₂*Cu*₃*O*₇₋*s thin films*. Appl. Phys. Lett., 84 No. 3 (2004), 377 379
- [64] UTZ, B.; RIEDER-ZECHA, S.; KINDER, H.: Continuous YBa2Cu3O7-δ film deposition by optically controlled reactive thermal co-evaporation. IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 7, No. 2 (1997), 1181 - 1184
- [65] MIEDL, S.: *Regelung der Barium-Aufdampfrate durch Atomabsorptionsspektroskopie.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, (1999)
- [66] BAUDENBACHER, F.; HIRATA, K.; BERBERICH, P.; KINDER, H.; ASSMANN, W.; LANG, H. P.: *Extremely smooth YBCO-films on MgO with high critical current densities*. Physica C, Vol. 185-189, Part 4 (1991), 2177-2178
- [67] FASSEL, V. A.: Quantitative Element Analysis by Plasma Emission Spectroscopy. Science 202 (1978), 183
- [68] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München Wien, (1999)
- [69] WIESMANN, J.: Wachstum von biaxial texturierten YSZ-Dünnfilmen mittels ionenstrahlunterstützter Deposition. Universität Göttingen, Dissertation, (1998)
- [70] THARMANN, R.: Entwicklung eines kontinuierlichen, kontaktlosen Verfahrens zur Charakterisierung langer HTSL-Bänder durch Hall-Sondenmessung. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2002)
- [71] STARK, S. J.: Charakterisierung von Leiterbändern aus RBa₂Cu₃O₇-Dünnschichten durch fortlaufende Hallsondenmessung. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, (2003)
- [72] FURTNER, S.; NEMETSCHEK, R.; SEMERAD, R.; SIGL, G.; PRUSSEIT, W.: Reel-to-reel critical current measurement of coated conductors. Supercond. Sci. Technol., 17, S. 281-284 (2004)
- [73] DAYTON, B. B.: *Gas flow patterns at entrance and exit of cylindrical tubes*. In: Vac. Symp. Trans., London: Pergamon Press, (1956), 5-11
- [74] WUTZ, M.; ADAM, H.; WALCHER, W.: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*.
 3. Auflage, Braunschweig/Wiesbaden; Friedr. Vieweg&Sohn, (1986), 123
- [75] EDELMANN, C.: Vakuumphysik: Grundlagen, Vakuumerzeugung und -messung, Anwendungen. Heidelberg: Spektrum Verlag, (1998), 266
- [76] LIDE, D. R. (HRSG.): *Handbook of chemistry and physics*. 79. Auflage, London: CRC Press, (1913-1995)
- [77] KIENEL, G.; RÖLL, K.: Vakuumbeschichtungen 2. VDI Verlag (1995)
- [78] BUNSHAH, R. F.: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2nd ed. Noyes Publications, Park Ridge, NJ. (1994)
- [79] GROVES, J. F.: *Directed Vapor Deposition*. University of Virginia, Ph.D. Dissertation, (1998)

- [80] GROVES, J. F.; MATTAUSCH, G.; MORGNER, H.; HASS, D. D.; WADLEY, H. N. G.: Directed Vapor Deposition: Low Vacuum Mat. Proc. Tech.. Bakish 2000, [online] erhältlich im Internet unter: http://www.directedvapor.com/Bakish2000 Groves Virginia.pdf
- [81] BRUSDEYLINS, G.; DOAK, R. B.; SKOFRONICK, J. G.; TOENNIES, J. P.: Elastic and inelastic scattering of He atoms from the (001) crystal surface of MgO. Surf. Sci. Vol. 128 (1983), 191-206
- [82] REFSON, K.; WOGELIUS, A.; FRASER, D. G.: *Water chemisorption and reconstruction* of MgO surface. Phys. Rev. B Vol. 52 (1995), 10823-10826
- [83] DURIEZ, C.; CHAPON, C.; HENRY, C. R.; RICKARD, J. M.: Structural characterization of MgO(100) surfaces. Surf. Sci. Vol. 230 (1990), 123-136
- [84] GROSS, R.; CHAUDHARI, P.; DIMOS, D.; GUPTA, A.; KOREN, G.: Thermally Activated Phase Slippage in High-T_c Grain-Boundary Josephson Junctions. Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 228-231
- [85] SPD-Katalog, Materials Research GmbH München (1981)
- [86] CANTONI, C.; NORTON, D. P.; KROEGER, D. M.; PARANTHAMAN, M..; CHRISTEN, D. K.; VEREBELYI, D.; FEENSTRA, R.; LEE, D. F.; SPECHT, E. D.; BOFFA, V.; PACE, S.: Phase stability for the in situ growth of Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y films using pulsed-laser deposition. Appl. Phys. Lett. Vol. 74, No. 1 (1999), 96-98
- [87] FREY, T.: Oxidationsverhalten von RE123-Supraleitern mit Zeit- und Ortsauflösung. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2005)
- [88] BAUER, M.; SEMERAD, R.; KINDER, H: YBCO films on metal substrates with biaxially aligned MgO buffer layers. IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 9, No. 2 (1999), 1502-1505
- [89] WESTPHAL, W.: Magnetfeldabhängige Charakterisierung von RBA₂Cu₃O_{7-δ}-Dünnschichten auf technischen Substraten. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2003)
- [90] PRUSSEIT, W.; NEMETSCHEK, R.; HOFFMANN, C.; SEMERAD, R.; SIGL, G.; LÜMKEMANN, A.; HANDKE, J.; NUMSSEN, K.; KINDER, H.: Continuous Coated Conductor Fabrication by Evaporation. Presented at MRS Fall Metting, Boston, MA (2003)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Helmut Kinder für die Vergabe dieses vielschichtigen Themas und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Dr. Paul Berberich für die immer vorhandene Hilfsbereitschaft sowie den vielen anregenden Diskussionen.

Den Diplomanden Jörg Handke und Stephan Joseph Stark für den engagierten Einsatz bei den Entwicklungs- und Aufbauphasen der Beschichtungsanlagen.

Georg Sigl für die gute Zusammenarbeit und das Bereitstellen von aufsummiert über 1 km poliertem Metallband, dass für die Prozessentwicklung und –optimierung als Trägermaterial der Dünnschichten Verwendung fand.

Dr. Markus Bauer und Dr. Ulrich Schmatz für die Einarbeitung in das Business der Bandbeschichtung sowie Dr. Ralf Metzger für die Einweihung in die Kunst der ISD-Herstellung.

Dr. Paul Berberich, Dr. Kai Numssen und Dr. Robert Semerad für die HTS-Beschichtung vieler Kurzprobenserien, wodurch immer ein schnelles Feedback des Entwicklungsstandes der ISD-Puffer gegeben war.

Dr. Christian Hoffmann, Dr. Ralf Nemetschek und Stefan Furtner (von der Fa. THEVA Dünnschichttechnik GmbH) für die Unterstützung bei der HTS-Abscheidung auf langen ISD-Bändern sowie die Charakterisierung derer im Hall-Scanner.

Den Werkstudenten Ulrich Stöberl und Robert Ritz für zahlreiche REM-Aufnahmen, T_c- und j_c -Messungen.

Dem Kristalllabor des Physik Departments für viele Röntgenstrukturuntersuchungen.

Thomas Rapp und Thomas Neukel für die Herstellung der Anlagensteuerungen und der Lösungsfindung bei auftauchenden Fragestellungen elektronischer Art.

Dem Werkstatt-Team mit Heinz Singer, Stefan Lichtenauer, Hubert Derzbach und Herbert Hetzl für die präzise Anfertigung mechanischer Komponenten.

Roswita Hoppen für den reibungsfreien Ablauf aller Verwaltungsangelegenheiten.

Allen Mitarbeitern vom Lehrstuhl E10 für die angenehme Arbeitsatmosphäre.