

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Natural Sciences

# Industrielle Herstellungsverfahren für Hochtemperatur-Supraleiter basierte Bandleiter der 2. Generation

Alexei Troshyn

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Natural Sciences der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Zacharias  
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Rudolf Gross  
2. Prof. Dr. Bernhard Holzapfel

Die Dissertation wurde am 19.08.2022 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die TUM School of Natural Sciences am 24.11.2022 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik</b>	<b>5</b>
2.1	Hochtemperatur-Supraleiter . . . . .	5
2.2	Herstellungstechnologie für 2G HTS Bandleiter . . . . .	6
2.3	Fertigungsprozess der 2G HTS Bandleiter bei THEVA . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Experimentelle und analytische Methoden</b>	<b>11</b>
3.1	Beschreibung der Beschichtungsanlagen . . . . .	11
3.1.1	Depositionsanlage mit Sauerstoffhintergrunddruck (HTS-V-cc) . . .	11
3.1.2	Anlage mit der Sauerstoffdose (HTS-IV) . . . . .	16
3.1.3	Produktionsanlage (SL1B) . . . . .	17
3.1.4	Depositionsanlage für das Flüssigkeit-assistierte Wachstum (SL0C)	19
3.2	Charakterisierung . . . . .	21
3.2.1	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy . . . . .	21
3.2.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	21
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	23
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	23
3.2.5	Induktive Messung der kritischen Parameter . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Grenzen der Wachstumsparameter von REBCO-Schichten durch EB-PVD mit Sauerstoffhintergrunddruck</b>	<b>25</b>
4.1	Einleitung . . . . .	25
4.2	Literaturüberblick . . . . .	26
4.2.1	Wachstumsparameter der REBCO-Schichten aus der Gasphase . . .	26
4.2.2	Wachstum der REBCO-Schichten mit EB-PVD auf ISD-MgO ba- sierte Pufferschichten . . . . .	27
4.2.3	Verhalten im Magnetfeld. Einfluss der Kristalldefekte auf die kriti- sche Stromdichte . . . . .	29
4.3	Heteroepitaktisches Wachstum der REBCO-Schichten . . . . .	30
4.3.1	Sauerstoffdruck und Substrattemperatur . . . . .	30
4.3.2	Abscheiderate . . . . .	34
4.3.3	Schichtstöchiometrie . . . . .	34
4.3.4	Stöchiometrieübertrag . . . . .	36
4.4	Homoepitaktisches Wachstum der REBCO-Schichten . . . . .	37
4.4.1	Sauerstoffdruck und Substrattemperatur . . . . .	38
4.4.2	Abscheiderate . . . . .	41
4.5	Zusammenfassung . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Statische LaMnO<sub>3</sub>-Beschichtung</b>	<b>47</b>
5.1	Auswahl der Pufferschicht . . . . .	47

5.2	Optimierung der Beschichtungsparameter der $\text{LaMnO}_3$ Schicht . . . . .	49
5.2.1	Abscheiderate . . . . .	50
5.2.2	Stöchiometrie des Granulats . . . . .	51
5.2.3	Temperatur . . . . .	52
5.2.4	Sauerstoffdruck . . . . .	56
5.2.5	Schichtdicke . . . . .	58
5.2.6	Verteilung der Dicke und Stöchiometrie über eine große Beschichtungsfläche . . . . .	60
5.3	Zusammenfassung . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Kontinuierliche <math>\text{LaMnO}_3</math>-Beschichtung auf langen beweglichen Bändern</b>	<b>65</b>
6.1	Optimierung der Granulatspur . . . . .	65
6.1.1	Der Mechanismus der Bildung großer Schmelztropfen . . . . .	66
6.1.2	Die Geometrie der Granulatspur . . . . .	67
6.1.3	Partikelgrößenverteilung . . . . .	69
6.1.4	Die Drehgeschwindigkeit des Tiegels . . . . .	70
6.1.5	Granulatgewicht . . . . .	71
6.2	$\text{LaMnO}_3$ -Beschichtung auf statischen Bändern . . . . .	73
6.2.1	Abscheiderate und Schichtdicke . . . . .	73
6.2.2	Stöchiometrie . . . . .	74
6.3	$\text{LaMnO}_3$ -Beschichtung auf beweglichen Bändern . . . . .	76
6.3.1	Ein Beispiel für eine erfolgreiche LMO-Beschichtung . . . . .	77
6.3.2	Probleme und ihre Beseitigung bei der LMO-Dauerbeschichtung . . . . .	78
6.4	DyBCO-Beschichtung auf langen Bänder mit LMO-Pufferschichten . . . . .	79
6.5	Zusammenfassung . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Flüssigkeit-assistiertes Wachstum der GdBCO-Schichten</b>	<b>81</b>
7.1	Literaturübersicht . . . . .	81
7.1.1	Prinzip des Flüssigkeit-assistierten Wachstums von REBCO . . . . .	81
7.1.2	YBCO Stabilitätsdiagramm . . . . .	83
7.1.3	Prozessablauf . . . . .	85
7.1.4	Übersättigung . . . . .	86
7.1.5	Zusammensetzung . . . . .	87
7.2	Flüssigkeit-assistiertes Wachstum von GdBCO auf metallischen Substraten . . . . .	88
7.2.1	GdBCO-Wachstum auf IBAD-basierten Pufferschichten . . . . .	89
7.3	Zusammenfassung . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
	<b>Liste der Publikationen</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>115</b>

# 1 Einleitung

Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in Kupferoxidverbindungen führte von Mitte der 1980-er Jahre bis Ende der 1990-er Jahre zu erheblichen Forschungsaktivitäten zu diesem Thema. Dies führte einerseits zum Aufbau von umfangreichem Grundwissen über diese Materialien und andererseits zur Entwicklung verschiedener darauf basierender Anwendungsmöglichkeiten. Stromkabel, Strombegrenzer und Elektromotoren wurden, unter Verwendung von überwiegend  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (BSCCO) Leitern, in Japan, Europa und den USA gebaut [1]. Als Folge dieser Technologieentwicklung ist aber schnell klar geworden, dass der BSCCO-basierte Leiter hohe Kosten hat und nicht die erforderlichen Eigenschaften für die Anwendung in selbst moderaten Magnetfeldern bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff aufweist [2]. Eine mögliche billigere Alternative wären Hochtemperatur-Supraleiter (HTS) auf Basis von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Verbindungen (REBCO, RE ist die verwendete seltene Erde, RE = Y, Gd, Dy, ...). Darüber hinaus wurden mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) basierten Leitern Magnetspulen mit einem maximalen Feld von 45,5 T realisiert, dem weltweit stärksten kontinuierlichen Magnetfeld, das bisher mit Supraleitern erzeugt wurde [3].

Derzeit zielen die Bemühungen von Forschern darauf ab, einen kommerziell attraktiven technischen Leiter auf REBCO-Basis herzustellen. Diese Leiter werden auch *Coated Conductors* (CC) oder HTS Bandleiter der 2. Generation (2G HTS) benannt. Stand 2016 gab es weltweit etwa 15 Start-up-Unternehmen, die diese CC entwickelt haben [4]. Sie verwenden verschiedene Technologien für den Aufbau der biaxialen Substrattextur, die für das epitaktische Wachstum von REBCO mit einer hohen Stromtragfähigkeit erforderlich ist, sowie verschiedene Verfahren für die REBCO-Herstellung (siehe Kapitel 2). Unabhängig von der verwendeten Technologie, liegen die aktuellen Kosten der HTS-Bandleiter bei allen konkurrierenden Firmen in der Größenordnung von  $150 \text{ €}/(\text{kA}\cdot\text{m})^1$  [5]. Aufgrund dieser hohen Kosten besteht zurzeit eine geringe Nachfrage nach *Coated Conductors*, die im Wesentlichen auf wissenschaftliche Projekte für die Demonstration der Technologie begrenzt ist [6].

Es wird heute angenommen, dass für die großtechnische Anwendung der HTS-Bandleiter ein Preis von  $50 \text{ €}/(\text{kA}\cdot\text{m})$  nicht überschritten werden sollte [7, 8]. Nach verschiedenen Schätzungen ist es möglich, einen Preis von weniger als  $10 \text{ €}/(\text{kA}\cdot\text{m})$  für einen 4 mm breiten Draht zu erreichen [9]. In dieser Hinsicht ist die Reduzierung der Herstellungskosten das Hauptziel der Firmen in der Branche. Die Herstellungskosten werden durch das Verhältnis aller Ausgaben zu Performance, Durchsatz und Ausbeute in der Produktion bestimmt<sup>2</sup>. Die Ausbeute ist als die Gesamtlänge des hergestellten defektfreien Bandes nach dem Prozess geteilt durch die Gesamtlänge des eingesetzten Rohmaterials vor dem

---

<sup>1</sup>Falls 1 m Bandleiter einen Strom von  $500 \text{ A} = 0,5 \text{ kA}$  trägt, beträgt die Leitfähigkeit  $0,5 \text{ kA}$  pro Meter  $(0,5 \text{ kA}\cdot\text{m})$ . Der Preis von  $75 \text{ €}$  pro 1 m Bandleiter ist äquivalent  $\frac{75 \text{ €}}{0,5 \text{ kA}\cdot\text{m}} = 150 \frac{\text{€}}{\text{kA}\cdot\text{m}}$

<sup>2</sup>

$$\frac{\text{€}}{\text{kA}\cdot\text{m}} = \frac{\text{alle Ausgaben (Gehälter, Miete, Kosten der Rohstoffe...)}}{\text{Durchsatz} \cdot \text{Ausbeute} \cdot \text{Performance}}$$

Prozess definiert. Bei der Herstellung mit mehreren aufeinanderfolgenden Schritten sinkt die Gesamtausbeute mit der Anzahl der Prozesse, da sie aus dem Produkt der Ausbeuten der einzelnen Prozesse berechnet wird und kein Prozess eine 100 %-ige Ausbeute aufweist [10]. Der Durchsatz ist definiert als die Länge des Kabels, das über einen bestimmten Zeitraum in der Produktion hergestellt wird. Der Durchsatz wird normalerweise in km/Jahr gemessen und durch die lineare Bandgeschwindigkeit des langsamsten Prozesses der Produktionskette bestimmt. Die Performance des HTS-Bandleiters ist als der minimale kritische Strom ( $I_c$ ) definiert, welcher von der Anwendung abhängig ist. Beispielsweise sind für die Anwendungen in Stromkabeln der  $I_c$  Wert bei 77 K im Nullfeld maßgebend, für Hochfeldmagnete sind aber Temperaturen unter 30 K und Magnetfelder von mehr als 10 T von Interesse. Bei der Entwicklung werden hauptsächlich die kritische Stromdichte ( $J_c$ ) und die technische kritische Stromdichte ( $J_e$ ) zur Bezeichnung der Performance von Bandleitern verwendet.  $J_c$  ist gleich dem Verhältnis des kritischen Stroms zur Querschnittsfläche des HTS-Films. Die kritische Stromdichte hängt im Gegensatz zu  $I_c$  nicht von der Probengröße ab, was beim Vergleich von Schichten unterschiedlicher Dicke praktisch ist.  $J_e$  ist das Verhältnis von der kritischen Stromstärke zur Leiterquerschnittsfläche. Je größer die technische Stromdichte, desto höhere Magnetfelder können in Spulen gleicher Geometrie erzielt werden.

Die Reduzierung der Herstellungskosten wird überwiegend durch eine Optimierung der Produktionstechnologien erreicht. In Rahmen dieser Arbeit werden die Technologieprozesse der Firma THEVA verbessert, da die Forschung von diesem Unternehmen finanziert wurde. THEVA ist dank ihrer Patente die einzige Firma weltweit, die für die Erzeugung der biaxialen Textur das sogenannte *Inclined Substrate Deposition* (ISD) Verfahren verwendet - die Abscheidung von MgO unter einem Winkel auf einem Metallsubstrat [11]. Die Architektur der Pufferschichten auf ISD-MgO Basis besteht im Vergleich zu Wettbewerbern aus weniger Schichten (siehe Abschnitt 2.2). In der Folge ist der ISD-MgO-basierte Puffer der kostengünstigste im Wettbewerb. Der langsamste und damit kostenintensivste Prozessschritt bei THEVA ist die Herstellung der supraleitenden Filme mit Hilfe von hetero- und homoepitaktischen Wachstum von GdBCO Schichten. Die entsprechenden Prozesse werden KEIM-GdBCO und DICK-GdBCO genannt (siehe Abschnitt 2.3).

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die aktuelle HTS-Beschichtungsprozesse zu verbessern und ein alternatives Verfahren für das Wachstum von GdBCO-Schichten auf ISD-basierten Pufferschichten zu untersuchen. Die Entwicklung soll das Potential zur Reduzierung der Herstellungskosten haben.

Die größte Herausforderung bei der HTS-Abscheidung stellt die Bereitstellung von Sauerstoff im Hochvakuum dar. Bei THEVA kommt dazu eine relativ aufwendige mechanische Konstruktion, die sogenannte Sauerstoffdose, zum Einsatz. Die Sauerstoffdose ist ein Rohr mit Verstärkungsrippen, das sich beim Beschichtungsprozess in der Nähe des Bandoberfläche bewegt und eine lokale Erhöhung des Sauerstoffdrucks für die Oxidation der adsorbierten Partikel gewährleistet (siehe Abschnitt 3.1.3). Aufgrund der von der O<sub>2</sub>-Dose verursachten technischen Schwierigkeiten muss der Beschichtungsprozess unterbrochen werden, was zu einer Reduzierung der Ausbeute führt. Darüber hinaus bedeckt die Sauerstoffdose 25 % der Beschichtungsfläche, womit der Durchsatz verringert wird. Somit ist eine zentrale Aufgabe dieser Arbeit die Untersuchung der grundlegenden Möglichkeit und der Grenzen des REBCO-Wachstums ohne Verwendung der Sauerstoffdose (siehe Kapitel 4).

Die DICK-GdBCO Beschichtung ist aufgrund der niedrige Bandgeschwindigkeit die langsamste im gesamten Fertigungsprozess und damit der Engpass in der Produktionsli-

nie von THEVA. Für eine mögliche Durchsatzsteigerung wird im Rahmen dieser Arbeit die Idee umgesetzt, die kostengünstige MgO-Pufferarchitektur von THEVA mit dem einzigartigen REBCO Wachstumsverfahren von der Firma SuNAM zu kombinieren (siehe Kapitel 7). Dabei werden beim sogenannten Flüssigkeit-assistierten Wachstum (FAW) texturierte GdBCO-Filme aus einer Schmelze erzeugt wobei ca. 5-fach höhere Bandgeschwindigkeit im Vergleich zur aktuellen DICK-GdBCO Beschichtung ohne jegliche Keimschicht erreicht werden kann [12]. Da das Flüssigkeit-assistierte Wachstum in einer Vakuumkammer angewandt wird, die teilweise mit den vorhandenen Vakuumkammern bei THEVA kompatibel ist, ist diese Herangehensweise für THEVA besonders attraktiv.

Vorversuche zum Flüssigkeit-assistierte Wachstum von GdBCO Filmen haben gezeigt, dass eine zusätzliche Pufferschicht zwischen MgO und REBCO erforderlich ist. Als solche Schicht wurde  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) gewählt, dessen Abscheidung mit einer Elektronenkanone auf ISD-MgO-basierte Pufferschichten ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wurde. Darüber hinaus wurde die LMO-Beschichtung auf bewegliche Bänder in der Produktionsanlage von THEVA getestet (siehe Kapitel 6).

Die Herstellung der LMO Pufferschicht kann für das standard-KEIM-GdBCO Prozess im Fall der GdBCO-Abscheidung mit einer Elektronenkanone auf dem LMO einen Vorteil haben. Das heteroepitaktische Wachstum von GdBCO direkt auf einer MgO-Unterlage ist sehr empfindlich gegenüber den Abscheidungsparameter. Der Grund dafür liegt vermutlich in der großen Gitterfehlانpassung von ca. 8 % zwischen MgO und GdBCO. Beim Wachstum von GdBCO auf einer LMO-Schicht, tritt eine Gitterfehlانpassung von ca. 0,5 % auf, dadurch besteht das Potential für die Vergrößerung der Fenster von GdBCO-Wachstumsparameter und die Erhöhung der kritischen Strom. Dieses Thema wird auch in Rahmen dieser Arbeit behandelt (siehe Kapitel 5).





# 2 Stand der Wissenschaft und Technik

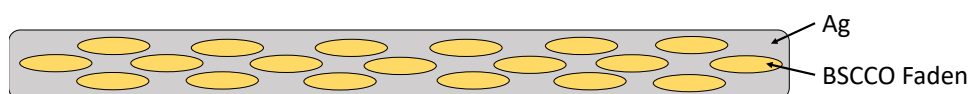
## 2.1 Hochtemperatur-Supraleiter

Supraleiter sind Materialien, bei denen unter der sogenannten Sprungtemperatur ( $T_c$ ) der Widerstandswert stark auf einen unmeßbar kleinen Wert abfällt. Der Begriff „Hochtemperatur-Supraleiter“ wird hauptsächlich für Kupferoxidverbindungen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  verwendet. Ihr  $T_c$  überschreitet im Gegensatz zu allen anderen bekannten Supraleitern den Siedepunkt von flüssigem Stickstoff (77 K) unter Standarddruck. Dies ermöglicht die Verwendung von billigem und relativ leicht verfügbarem flüssigem Stickstoff anstelle von teurem Helium für eine Kühlung supraleitender Systeme.

Um HTS Materialien in der Energietechnik verwenden zu können, müssen sie als Kabel verfügbar sein. Da es sich dabei um relativ spröde Keramikverbindungen handelt, mussten für ihre Herstellung zunächst spezielle Verfahren entwickelt werden. Die Entwicklung wurde erheblich dadurch erschwert, dass diese Keramiken kristallographisch orientiert sein müssen, um hohe Werte des kritischen Stroms zu erreichen. Dies ist auf die stark anisotropen Eigenschaften der Supraleiterverbindungen zurückzuführen. HTS haben eine viel höhere Leitfähigkeit parallel zu den Kupfer-Sauerstoff Ebenen (parallel zu der kristallographischen  $ab$ -Ebene) als in senkrechter Richtung (entlang der  $c$ -Achse des Gitters). Des Weiteren ist eine schmale Winkelverteilung zwischen den  $ab$ -orientierten Bereichen notwendig, da die kritische Stromdichte durch große Korngrenzwinkel stark reduziert wird [13, 14]. Aufgrund der strukturellen Merkmale von BSCCO und YBCO werden verschiedene Verfahren verwendet, um sehr gut texturierte Schichten auf technischen Substraten wie Metallbändern herzustellen.

Beim sogenannten HTS der 1. Generation, der von BSCCO repräsentiert wird, wird BSCCO-Pulver in ein Silberrohr gefüllt, das dann durch Walzen und Tempern zu einem dünnen flachen Draht geformt wird, der normalerweise 4 mm breit ist (siehe Abb. 2.1). Bei richtiger Prozesskontrolle hat das Material eine ausreichende Textur. Die Herstellungskosten für diese Technologie sind jedoch durch den hohen Silbergehalt bestimmt und können daher langfristig nicht das für einen breiten Anwendungsbereich erforderliche Preisniveau erreichen [2]. Aus diesem Grund werden diese Bandleiter derzeit weltweit nur von den japanischen Unternehmen Sumitomo und InnoST in China hergestellt.

Auf der Suche nach einer Methode, bei der auf den hohen Silbergehalt verzichtet werden kann, wurde ein zweites Herstellungsverfahren entwickelt, bei dem orientierte REBCO-



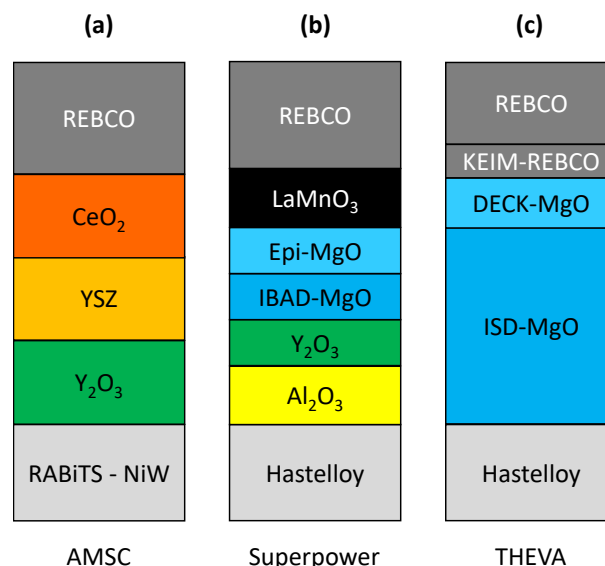
**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung des Querschnitts eines HTS-Bandleiters der 1. Generation (auf Basis von Abb. in [2]).

Dünnschichten mit extrem hoher Stromtragfähigkeit auf flexible Metallbänder mit einer Dicke von bis zu  $100\ \mu\text{m}$  aufgebracht werden. Sie werden als supraleitende Leiter der 2. Generation oder *Coated Conductors* bezeichnet. Mit diesem Verfahren können die hohen Kosten für den Silberanteil vermieden und im Prinzip sehr niedrige Produktionskosten erzielt werden.

## 2.2 Herstellungstechnologie für 2G HTS Bandleiter

Die weltweit entwickelten Herstellungstechnologien für 2G HTS Bandleiter variieren erheblich im Detail. Dies wird in Abb. 2.2 gezeigt, wo der schematische Aufbau der Lagenstruktur abgebildet ist. Sowohl die Schichtarchitektur als auch die verwendeten Herstellungsverfahren für die Einzellagen sind unterschiedlich.

Die Firmen AMSC und Deutsche Nanoschicht verwenden ein Substrat aus einer Nickel-Wolfram-Legierung, das in speziellen Walz- und Temperschritten texturiert wird. Diese Substrate werden RABiTS (*Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate*) genannt [15]. Darauf werden drei Pufferschichten abgeschieden, die als Diffusionsbarriere dienen und die Textur des Substrats auf den Supraleiter übertragen (Abb. 2.2). REBCO-Filme werden durch eine chemische Abscheidung aus der Lösung (eng. *Chemical Solution Deposition* (CSD)) hergestellt. Lange HTS Bandleiter mit einer kritischen Stromdichte von bis zu  $3\ \text{MA}/\text{cm}^2$  (bei 77 K im Nullfeld) können mit Hilfe des CSD-Verfahrens hergestellt werden. Die Dicke der supraleitenden Schicht und damit die Stromtragfähigkeit ist jedoch aufgrund der Besonderheit dieses chemischen Verfahrens begrenzt [16]. Bei der Beschichtung von RABiTS-Substraten mit REBCO-Filmen auf RABiTS-Substraten mit anderen Verfahren, beispielsweise mit *Pulsed Laser Deposition* (PLD), sind die maximale Stromwerte kleiner als beim REBCO-Schichten auf IBAD-Unterlagen (siehe unten) [17]. Darüber hinaus weist das RABiTS-Substrat keine hohe mechanische Festigkeit auf und ist ferromagnetisch, was bei Wechselstrom zu erhöhten Energieverlusten für die Ummagnetisierung führt [18].



**Abb. 2.2:** Bandstruktur von HTS Bandleiter der 2. Generation (nicht maßstabgetreu). Sie werden von folgenden Firmen verwendet (a) AMSC, (b) Superpower, (c) THEVA. (RABiTS = *Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate*)

Andere Unternehmen verwenden daher eine unmagnetische und nicht strukturierte Unterlage aus Edelstahl oder die Ni-basierte Legierung Hastelloy C276, die dann mit texturierten Pufferschichten beschichtet wird. In Abb. 2.2 (b) ist die Schichtstruktur gezeigt, die von den meisten Unternehmen weltweit verwendet wird [4]. In diesem Fall erfolgt die zweiachsige Texturierung der MgO-Pufferschicht mit dem sogenannten IBAD-Verfahren. Die bevorzugte Orientierung der MgO-Pufferschicht tritt während ihrer Herstellung aufgrund des Substratbeschusses durch einen unter einem Winkel ausgerichteten Strahl aus Argonionen auf. Die gerichtete Argonionen unterdrücken das Wachstum von Fehlorientierungen. Auf IBAD-MgO basierende Puffer werden erfolgreich für das epitaktische Wachstum von REBCO mit verschiedenen Methoden verwendet, einschließlich *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) [19], PLD [20], *Reactive Co-Evaporation* (RCE) [21], und *Reactive Co-Evaporation by Deposition and Reaction* (RCE-DR) [12]. Die auf IBAD-MgO basierende Schichtarchitektur ermöglicht die Erzeugung hochwertiger Filme und eine hohe Stromtragfähigkeit. Es ist jedoch eine große Anzahl von Pufferschichten erforderlich, die als Diffusionsbarriere sowie für die Erzeugung und Vermittlung der Textur dienen. Durch die hohe Anzahl von Pufferschichten steigen die Prozessrisiken und Herstellungskosten.

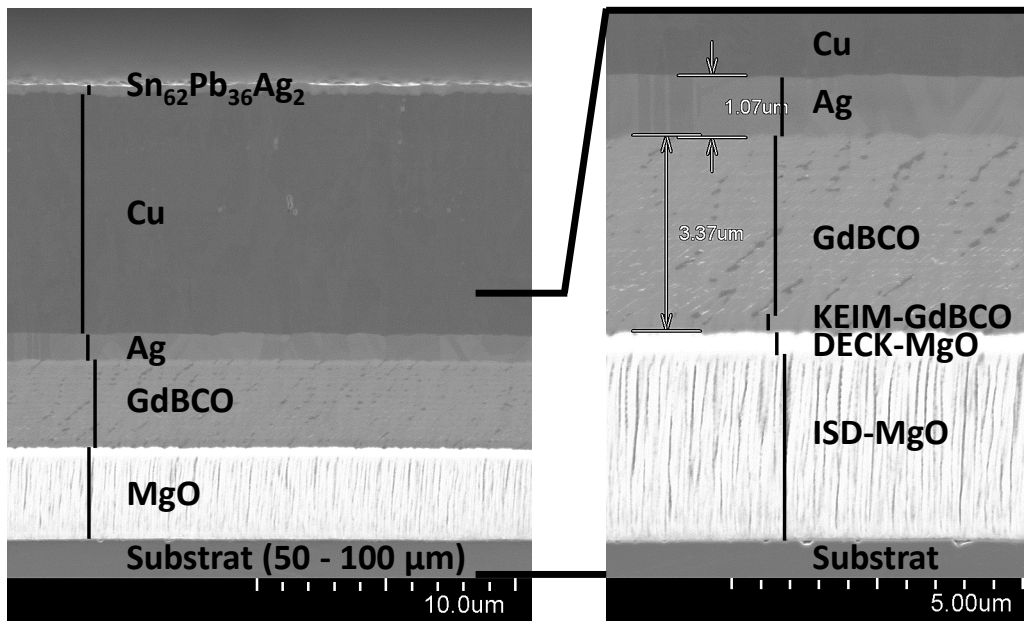
Die Firma THEVA verwendet ein sehr einfaches Design aus nur zwei Pufferschichten, die beide aus MgO bestehen (Abb. 2.2 c). Diese Architektur kombiniert hohe Schichtqualität mit einer einfachen Struktur und hat daher geringere Herstellungskosten im Vergleich zu IBAD-basierte Pufferschichten. Weitere Details werden im nächsten Abschnitt erläutert.

## 2.3 Fertigungsprozess der 2G HTS Bandleiter bei THEVA

Im Vergleich zur Konkurrenz verwendet THEVA eine sehr einfache Schichtstruktur, die in Abb. 2.3 dargestellt ist. Sie besteht aus einem Substrat, zwei MgO-Pufferschichten, zwei supraleitenden Schichten und einer leitende Schutz-/Kontaktschicht. Für die Beschichtung von Oxidschichten bei THEVA wird *Electron Beam-Physical Vapor Deposition* (EB-PVD) und für die Abscheidung von Metallen thermisches Verdampfen mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers bzw. mit einer induktiven Heizung verwendet. Die Reihenfolge der Schritte im Herstellungsprozess ist in Abb. 2.4 dargestellt.

Als Substrat werden bei THEVA 12 mm breite und 50  $\mu\text{m}$  bzw. 100  $\mu\text{m}$  dicke Bänder aus der Hastelloy C276-Legierung verwendet. Die Wahl des Substratmaterials ist durch die Herstellungs- und Betriebsbedingungen des Leiters bedingt. Beispielsweise ist für die Beschichtung eine hohe Zugfestigkeit des Materials erforderlich, da das Band Zugkräften in der Größenordnung von 50 N ausgesetzt wird, während es bei einigen Prozessen bis auf 800°C erhitzt wird. Des Weiteren sollen sich die Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und REBCO wenig voneinander unterscheiden. Anderenfalls können beim Abkühlen des Bandleiters auf seine Anwendungstemperatur Spannungen in den Schichten entstehen. Das Gleiche gilt für das Erhitzen und anschließende Abkühlen des Bandes. In beiden Fällen können im Extremfall Risse in den Schichten entstehen [22]. Außerdem soll das Bandmaterial oxidationsbeständig und paramagnetisch sein. Hastelloy C276-Substrate erfüllen alle oben genannten Anforderungen. In letzter Zeit ist das Interesse an der Verwendung nichtmagnetischer Stahllegierungen als Substratmaterial aufgrund einer möglichen Kostenreduzierung von bis zu 90 % gestiegen [23].

Vor der Verdampfung von Pufferschichten wird das Substrat gereinigt und elektrolytisch. Während der Elektropolitur wird das Band durch einen Elektrolyten geleitet, der aus

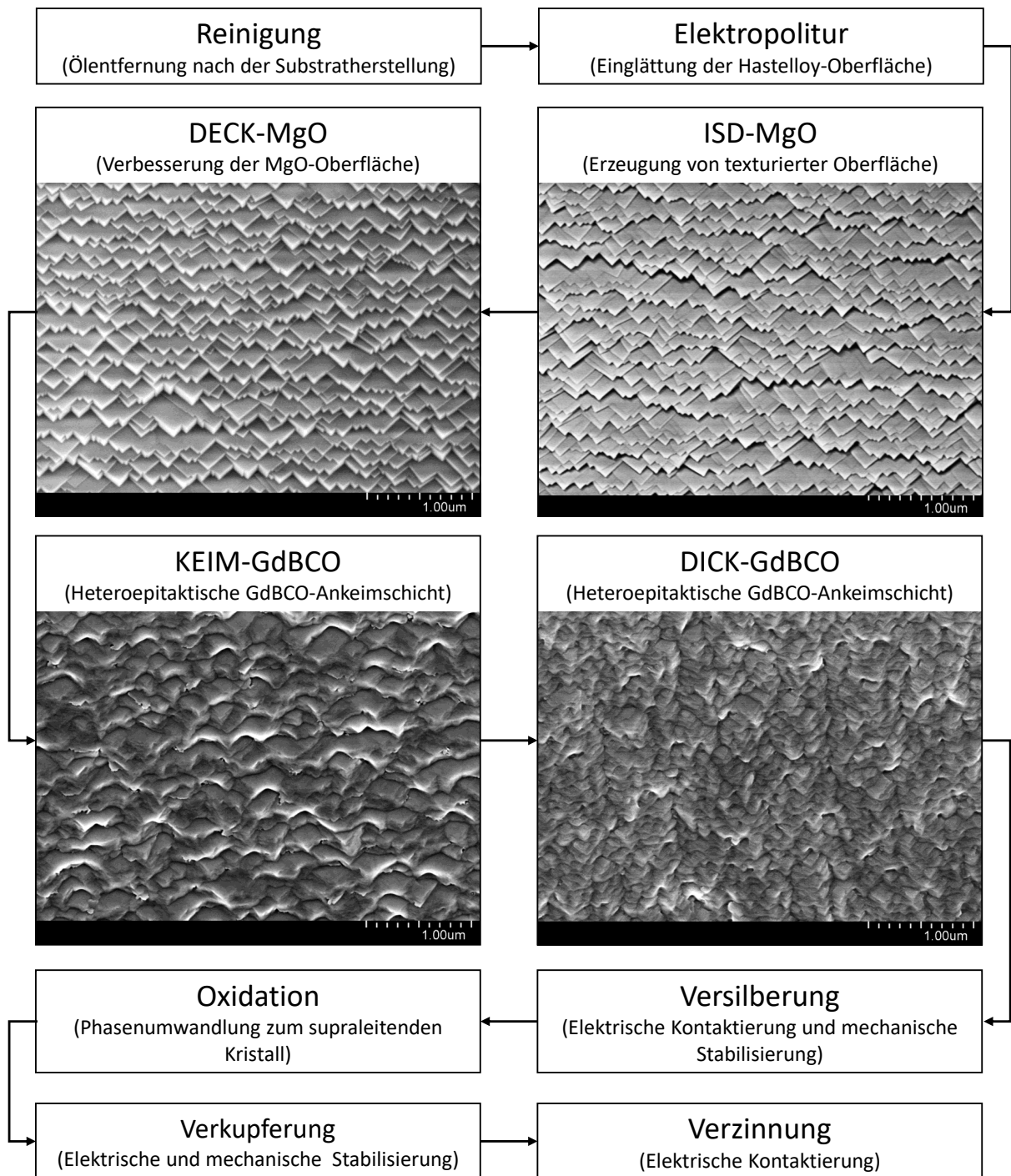


**Abb. 2.3:** REM-Aufnahme des Querschnitts eines HTS-Bandleiters der 2. Generation von THEVA in Seitenansicht.

den hochkonzentrierten Säuren  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besteht. Bei angelegtem Gleichstrom beginnt die Auflösung des Bands in dem Elektrolyten. Aufgrund der höheren Konzentration des elektrischen Feldes an den rauen Bereichen der Oberfläche, wird das Material hauptsächlich von diesen Stellen entfernt. Das hat zur Folge, dass die Elektropolitur auf mikroskopischer Ebene eine glatte Substratoberfläche erzeugt, die für die Bildung der gut texturierten Filme in nachfolgenden Beschichtungsprozessen erforderlich ist [24].

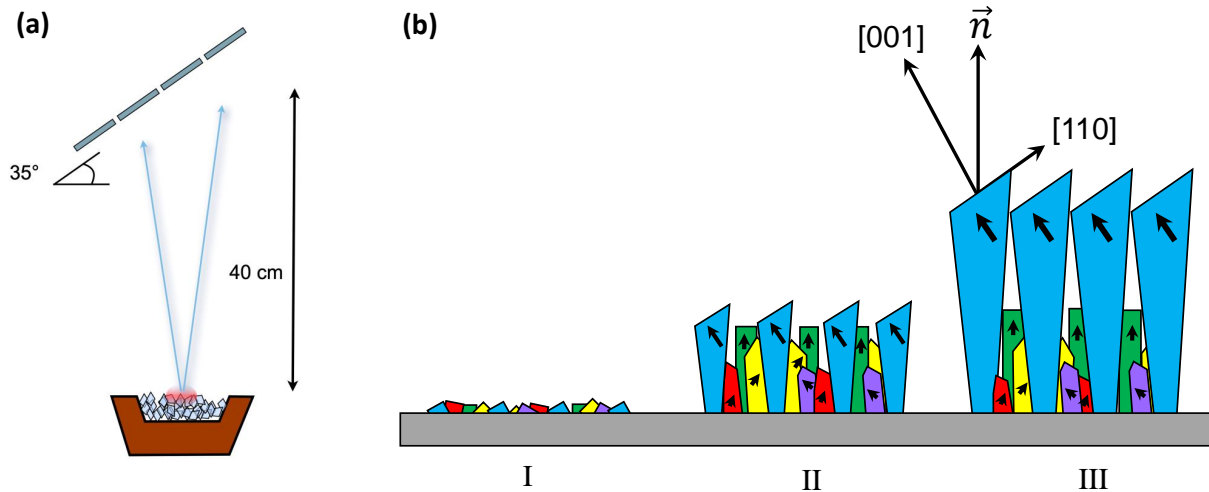
Eine etwa  $3\ \mu\text{m}$  dicke Schicht aus Magnesiumoxid wird direkt auf das Substrat abgeschieden, womit die für das epitaktische Supraleiterwachstum erforderliche texturierte Oberfläche erzeugt wird. Hierzu wird das *Inclined Substrate Deposition* Verfahren verwendet, das von THEVA patentiert wurde [11]. Beim ISD-Verfahren wird das  $\text{MgO}$  Granulat mit einem Elektronenstrahl beim Hintergrunddruck von  $p(\text{O}_2) \approx 2 \times 10^{-4}$  mbar mit der hohen Abscheidungsrate von ca.  $90\ \text{\AA}/\text{s}$  auf ein Substrat verdampft. Wichtige Parameter für die Texturbildung sind die Substratneigung unter einem Winkel von ca.  $35^\circ$  zur Verdampfungsquelle (Abb. 2.5 a) und eine niedrige Substrattemperatur ( $< 80^\circ\text{C}$ ), die eine geringe Oberflächendiffusion adsorbierter Partikel gewährleistet. Der Wachstumsmechanismus der ISD- $\text{MgO}$ -Schicht ist ausführlich in [25] und [26] beschrieben und wird hier kurz zusammengefasst. Zu Beginn der Abscheidung bilden sich beliebig orientierte Kristallite auf dem Substrat (Abb. 2.5 b I). Darauf wachsen Säulen mit  $(00l)$   $\text{MgO}$ -Abschlussflächen, die unterschiedlich ausgerichtet sind (Abb. 2.5 b II). Die Bildung der Kristallite mit den  $(00l)$ -Flächen ist für die kubische  $\text{MgO}$ -Struktur energetisch am günstigsten. Aufgrund des Winkels unter dem die Beschichtung stattfindet, beschatten sich die resultierenden Säulen. Als Folge bleiben ab einer Schichtdicke von ca.  $800\ \text{nm}$  nur Säulen mit  $(00l)$ -Flächen übrig, die auf die Verdampfungsquelle gerichtet sind [27] (Abb. 2.5 b). Diese wachsen am schnellsten in die Höhe.

Eine zweite Magnesiumoxidschicht, die sogenannte DECK-Schicht, wird auf dem ISD- $\text{MgO}$ -Film aufgebracht. Diese Schicht ist nur  $0,4\ \mu\text{m}$  dick und hat mehrere Funktionen. Sie schließt die Lücken zwischen den Säulen der ISD-Schicht und ermöglicht die Übertragung der Kristallorientierung auf den Supraleiter. Die DECK-Schicht hat eine atomar



**Abb. 2.4:** Prozessschritte in der Fertigung von HTS Bandleiter bei THEVA. Die REM-Aufnahmen der Schichtoberfläche sind für einige Beschichtungsprozesse gezeigt.

glatte Oberfläche, die für die Keimbildung der anschließend aufgetragenen Supraleiterschicht optimal ist. Die glatte Oberfläche wird durch eine hohe Substrattemperatur von ca. 800°C während der Beschichtung ermöglicht, die eine hohe Mobilität der adsorbierten Partikel gewährleistet. Darüber hinaus bildet die DECK-MgO Schicht eine Diffusionsbarriere für Übergangsmetalle, die bei hohen Substrattemperaturen aus dem Substrat in die GdBCO-Schicht diffundieren und damit die supraleitenden Eigenschaften beeinträchtigen können [28].



**Abb. 2.5:** (a) Schematische Darstellung der Herstellung von ISD-MgO Schichten. Unten ist die Quelle gezeigt, aus der MgO-Granulat verdampft wird. Die zu beschichtenden Bänder sind unter einem Winkel von ca.  $35^\circ$  zur Verdampfungsquelle geneigt und sind ca. 40 cm davon entfernt. (b) Darstellung des Wachstumsmechanismus der ISD-MgO-Schicht. I: Bildung der beliebig orientierten Kristallite, II: Säulenwachstum mit (00l) MgO-Abschlussflächen, III: Selektion der Säulen durch Beschattung.

Der GdBCO-Film wird ebenfalls in zwei Schritten beschichtet. Im ersten Schritt wird eine  $\leq 0,4 \mu\text{m}$  dicke Keimschicht (KEIM-Schicht), auf das DECK-MgO aufgebracht. Sie übernimmt die Orientierung der darunterliegenden MgO-Schicht und enthält kaum Fehlorientierungen aufgrund der sehr geringen Abscheiderate [29].

Sobald die KEIM-Schicht gebildet ist, können signifikant höhere Wachstumsraten verwendet werden, um die gewünschte Dicke der Supraleiterschicht zu erreichen, typischerweise  $\geq 3 \mu\text{m}$ . Der dicke GdBCO-Film (DICK-GdBCO) leitet hauptsächlich den supraleitenden Strom und bestimmt die Eigenschaften des Leiters. Während der Abscheidung wird jedoch die nicht supraleitende tetragonale Phase  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  gebildet, die sich während der anschließenden Oxidation in Sauerstoffatmosphäre in die supraleitende orthorhombische Phase  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  umwandelt.

Um den Strom durch einen Kontakt mit geringem Widerstand in die Supraleiterschicht einzuspeisen, den HTS-Keramikfilm mechanisch zu stabilisieren und von äußeren mechanischen Belastungen zu schützen, wird eine etwa  $1 \mu\text{m}$  dicke Silberschicht auf das REBCO aufgebracht. Der Silberfilm wird vor dem Oxidationsschritt abgeschieden, da er während der Oxidation umkristallisiert wird und die Sauerstoffdiffusion in REBCO dadurch nicht stört.

In den allermeisten Fällen wird anschließend eine Kupferschicht entweder darauf laminiert, bzw. gelötet oder durch Verdampfen von Kupfer auf die Silberschicht aufgebracht. Die Cu-Schicht schützt den Supraleiter mechanisch und stabilisiert ihn elektrisch. Anschließend kann der Bandleiter verzinnt werden, um eine spätere Kontaktierung für eine Stromspeisung zu erleichtern. In diesem Fall wird das Band durch ein Bad mit flüssigem Lot aus  $\text{Sn}_{62}\text{Pb}_{36}\text{Ag}_2$  geführt, das auf eine Temperatur von  $< 250^\circ\text{C}$  erhitzt wurde.

THEVA verfügt über eigene Patente für die wichtigsten Prozesse [11, 29, 30, 31]. Somit stellt die THEVA-Technologie ein weitgehend sicheres und unabhängiges Verfahren zur Herstellung von HTS Bandleiter der 2. Generation dar.

# 3 Experimentelle und analytische Methoden

## 3.1 Beschreibung der Beschichtungsanlagen

In dieser Arbeit wurden das *Electron Beam-Physical Vapor Deposition* und das Flüssigkeit-assistierte Wachstum für das Schichtwachstum verwendet. Der Aufbau der dafür benutzten Anlagen wird in diesem Kapitel besprochen. Das Verständnis des Funktionsprinzips und der Einflüsse der Anlagekomponenten ist notwendig, um qualitativ hochwertige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

### 3.1.1 Depositionsanlage mit Sauerstoffhintergrunddruck (HTS-V-cc)

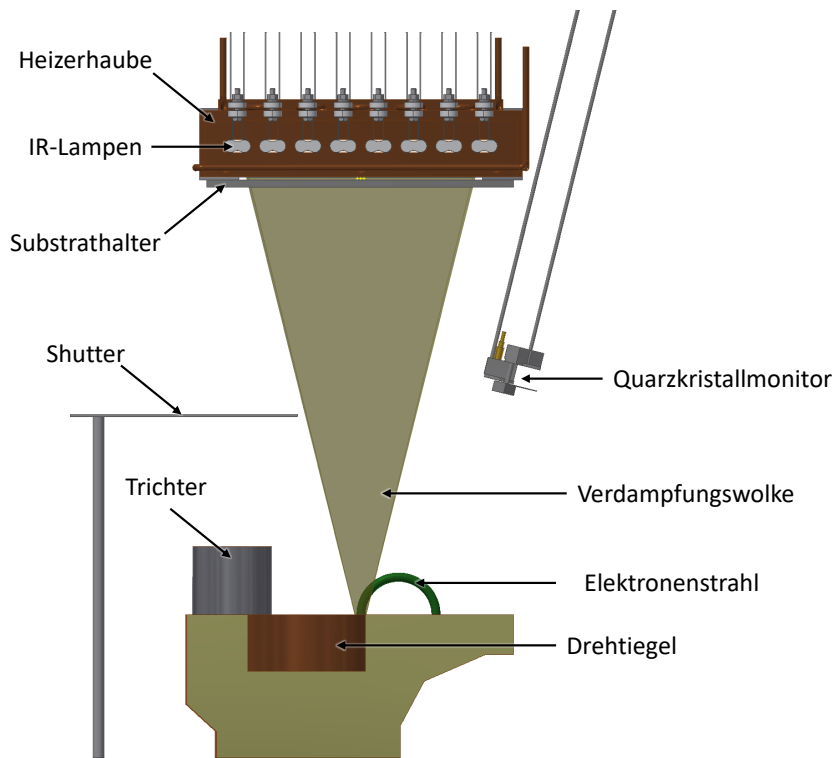
#### 3.1.1.1 Gesamtsystem

Für die Beschichtung der LMO- und REBCO-Filme mit ungerichteter Sauerstoffzufuhr in die Kammer wurde eine Anlage mit dem Namen HTS-V-cc verwendet (siehe Abb. 3.1). Am Kammerboden ist eine Verdampfungseinheit montiert, im oberen Teil der Kammer befinden sich die Substrate in einem Substrathalter, der von der Rückseite mit IR-Lampen auf eine Temperatur von bis zu 1000°C erhitzt werden kann. Die Temperatur der Heizelemente während der Abscheidung wurde mit einem Thermoelement Typ K gemessen, das sich zwischen Proben und Lampen befindet. Zwischen den Substraten und der Verdampfungsquelle befindet sich ein drehbarer Shutter, mit dem der Beginn und das Ende der Beschichtung kontrolliert werden kann, sowie ein Quarzkristallmonitor, der die Aufdampfrate misst. Der Abstand zwischen den Proben und der Verdampfungsquelle lag je nach Versuchsaufbau zwischen 30 und 40 cm.

Das Vakuum in der HTS-V-cc-Anlage wurde wie in allen nachstehend beschriebenen Anlagen mittels in Reihe geschalteter Pumpen erzeugt. Eine Drehschieberpumpe erzeugt am Auslass der Turbomolekularpumpe einen Druck von  $< 10$  mbar, der für ihren effizienten Betrieb notwendig ist. Mit Hilfe von Turbomolekularpumpen an der oberen Kammerwand wurde vor jeder Verdampfung ein Veakuum von  $p \leq 2 \times 10^{-5}$  mbar erzeugt. Während der Beschichtung wurde über einen MKS-Massenflussregler Sauerstoffgas in die Kammer zugeführt. Der Druck in der Kammer wurde von mehreren Sensoren gemessen, von denen jeder in einem bestimmten Druckbereich arbeitet. Der Druck im Bereich von  $10^{-6}$  mbar bis  $10^{-2}$  mbar wurde mit einem Bayard-Alpert-Heißkathodenmanometer, von  $10^{-3}$  mbar bis  $10^2$  mbar mit einem Pirani-Manometer und bei einem Druck über  $10^2$  mbar mit einem Federdruckmanometer gemessen.

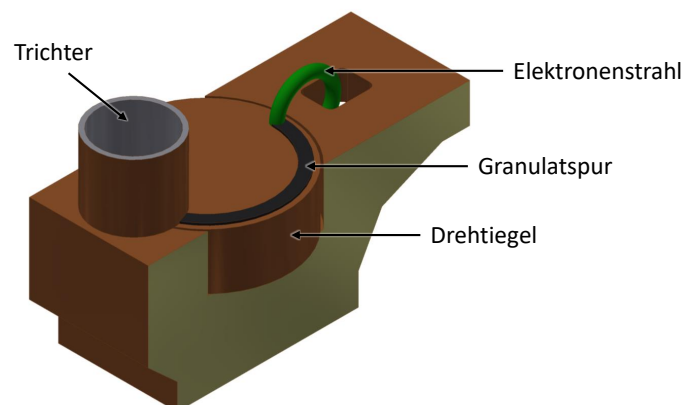
#### 3.1.1.2 Elektronenstrahlverdampfung: Aufbau und Prinzip

Beim EB-PVD Verfahren wird eine thermische Verdampfung von Oxidgranulat durch einen Elektronenstrahl realisiert. In den Versuchen wurde eine Elektronenkanone mit der



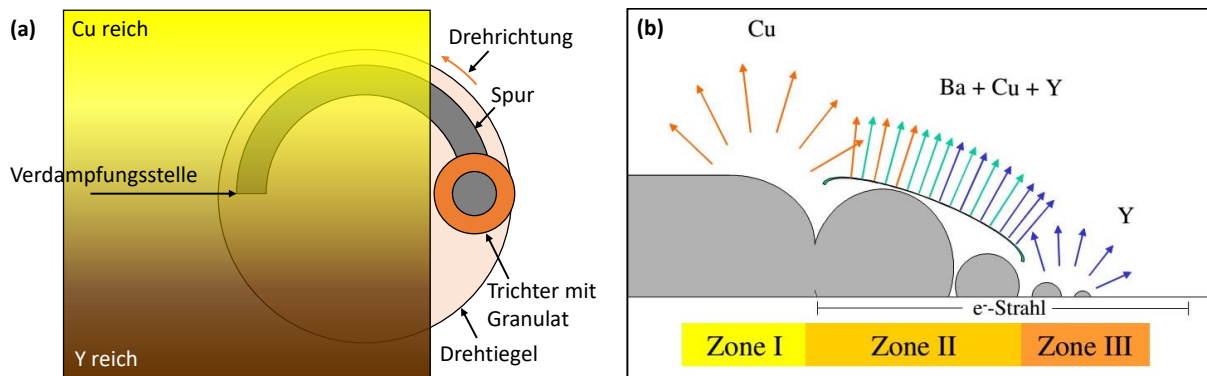
**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der HTS-V-cc-Anlage.

sogenannten 270° Geometrie der Firma Ferrotec (Modell EV S-8) verwendet. Sie hat eine Beschleunigungsspannung von bis zu 10 kV und einen Strahlstrom bis 500 mA. Gemäß Anleitung hat der Elektronenstrahl einen Durchmesser von 3 mm. 4 Magnetspulen ermöglichen die Strahlbewegung in x- und y-Richtungen mit einer Frequenz von 100 Hz. Das Oxidgranulat wurde mit einem wassergekühlten rotierenden Kupfertiegel in Form einer Spur in die Verdampfungszone transportiert, wo es mit dem Elektronenstrahl verdampft wird (Abb. 3.2). Die Höhe und Breite der Spur ist durch einen Trichter gegeben, der sich auf dem Tiegel gegenüber der Verdampfungsstelle befindet.



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Verdampfungseinheit für den EB-PVD Prozess. Das Granulat wird kontinuierlich aus dem Trichter mit dem rotierenden Tiegel in die Verdampfungszone transportiert, wo es mit dem Elektronenstrahl verdampft wird.





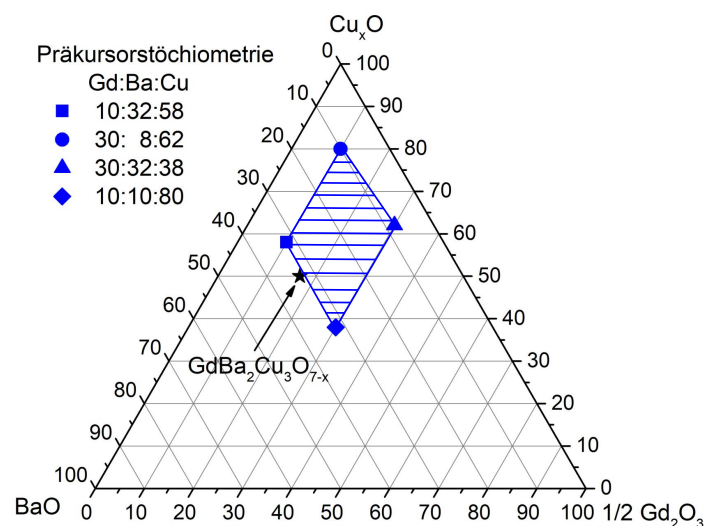
**Abb. 3.3:** (a) Die Verteilung der Elemente im Beschichtungsbereich mit der Größe von  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  bei Elektronenstrahlverdampfung von YBCO-Granulat aus dem Drehtiegel. Während Barium gleichmäßig über den gesamten Beschichtungsbereich verteilt ist, gibt es senkrecht zur Verdampfungsfront Bereiche mit einem Überschuss an Cu und Y. (b) Schematische Darstellung des Verdampfungsvorgangs (aus [33]).

Da der Trichter eine große Granulatmenge aufnehmen kann, ermöglicht es diese Konstruktion, über einen langen Zeitraum kontinuierlich Material in den Verdampfungsbereich zu führen. Dabei wird die Aufdampftrate durch die Spurgeometrie und die Tiegeldrehgeschwindigkeit bestimmt und die Schichtzusammensetzung durch die Granulatstöchiometrie bestimmt. Es macht somit die komplizierte Kontrolle der Verdampfungsrate und der Schichtzusammensetzung unnötig [32].

Die grundsätzlichen Merkmale dieser Methode sind der Unterschied der Stöchiometrie von Granulat und abgeschiedenen Film sowie eine winkelabhängige Variation der Elemente in der Verdampfungswolke (Abb. 3.3 a). Dadurch sind die Größe des Beschichtungsbereichs und der minimale Abstand zwischen Quelle und Substrat begrenzt. Beide Merkmale können durch den Verdampfungsvorgang erklärt werden. Laut [33] zersetzt sich die YBCO-Verbindung bei der Erhitzung durch den Strahl in ihre Oxidbestandteile mit der Bildung einer Schmelze. Diese Oxide werden der Reihe nach, abhängig von ihrem Dampfdruck, verdampft. Zuerst wird das Kupferoxid verdampft, danach Bariumoxid, und zuletzt Yttriumoxid. Der Verdampfungsbereich ist schematisch in Abb. 3.3 (b) dargestellt, in der er in drei Zonen unterteilt ist. In Zone I wird das Granulat, noch bevor es den tatsächlichen Strahlbereich erreicht, signifikant erhitzt. Bereits hier zersetzt sich YBCO teilweise in Oxidbestandteile und es beginnt die ungerichtete Verdampfung von Kupfer. Wenn das Granulat in den Strahlbereich eintritt (Zone II), bilden sich Schmelztropfen, YBCO zersetzt sich vollständig in seine Oxidbestandteile und deren Verdampfung setzt ein. Die Verdampfung in diesem Bereich ist aufgrund der hohen Partikeldichte gerichtet. Nach einiger Zeit im Elektronenstrahl verbleiben nur noch  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schmelztropfen auf dem Tiegel, die bei ausreichender Strahlleistung ebenfalls verdampft werden (Zone III). Die entsprechenden Zerfallsreaktionen von YBCO werden in [34] beschrieben.

### 3.1.1.3 Granulat

Das REBCO und LMO-Material wird als Granulat mit einer Korngröße von 0,1 bis 0,5 mm für die Verdampfung verwendet. Granulate mit größerer Partikelgröße wurden nicht getestet. Laut [30, 35] ist bei Verwendung größerer Partikel eine signifikante Fraktionierung des Materials in der Verdampfungszone möglich, was zu starken Schwankungen in der Schichtzusammensetzung führt [36, 37]. Kleinere Partikel mit einer Korngröße  $< 0,1 \text{ mm}$



**Abb. 3.4:** Stöchiometrie von GdBCO-Ausgangsmaterialien im ternären Diagramm  $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$ . Eine Mischung aus den drei oxidischen Bestandteilen ermöglicht die Herstellung von Granulat beliebiger Zusammensetzung innerhalb des schattierten Bereichs.

werden bei der Verdampfung mit dem Elektronenstrahl in großem Umfang aufgrund der Einwirkung elektrostatischer Kräfte vom Tiegel gedrängt und eignen sich nicht für diese Verdampfungstechnik.

Darüber hinaus kann die Verwendung kleiner Partikel  $< 0,1 \text{ mm}$  zu einer Verstopfung im Trichter führen. Um sicherzustellen, dass die Granulate unter ihrem eigenen Gewicht aus dem Trichter auf den Tiegel rieseln, muss der sogenannte Reibungswinkel oder Schüttwinkel, der im Wesentlichen die Fließfähigkeit des Materials charakterisiert, weniger als  $35^\circ$  betragen. Dieser Parameter wird hauptsächlich von den Herstellungsverfahren und der Partikelgröße des Granulats bestimmt.

Für die Beschichtung der GdBCO-Filme wurden Ausgangsmaterialien mit verschiedener Stöchiometrie verwendet, die im ternären Diagramm  $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$  in Abb. 3.4 markiert sind. Eine Mischung dieser Ausgangsmaterialien in einem entsprechenden Verhältnis ermöglicht die Herstellung von Granulat beliebiger Zusammensetzung innerhalb des schattiert dargestellten Bereichs. Dadurch können die GdBCO-Filme mit verschiedener Stöchiometrie hergestellt werden.

Bei der Beschichtung von DyBCO-Filme lag nur ein Granulat mit der Zusammensetzung  $\text{Dy} : \text{Ba} : \text{Cu} = 20 : 25 : 55$  vor. Untersuchungen mit variierender Stöchiometrie konnten mit diesem Material daher nicht durchgeführt werden.

Durch Verdampfung aufgewachsene LMO-Schichten wurden mit einem stöchiometrischen Granulat aus  $\text{LaMnO}_3$  Phase, sowie von einem  $\text{La}_{1,3}\text{MnO}_3$  Granulat hergestellt. Das  $\text{La}_{1,3}\text{MnO}_3$  Granulat bestand aus einer Mischung von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  Phasen.

#### 3.1.1.4 Heizer und Substrathalter

Die Proben werden während der Schichtabscheidung von der Rückseite mittels Strahlung von IR-Lampen beheizt. Das Heizsystem besteht aus 8 Lampen mit einer Leistung von jeweils  $1000 \text{ W}$ , die in eine wassergekühlte Kupferhaube eingesteckt sind (siehe Abb. 3.1). Durch die Reflexion der Strahlung an den Kupferwänden steigt der Heizwirkungsgrad

und es entsteht ein gleichmäßiges Heizprofil im Beschichtungsbereich mit einer Größe von  $20 \times 20 \text{ cm}^2$ . Die Temperatur im Heizbereich wird mit einem Thermoelement vom Typ K, das zwischen den Lampen und der Substratebene angebracht ist, gemessen. Um die Lampen vor eventueller Beschichtung zu schützen, war zudem eine Quarzscheibe, die im verwendeten Infrarotstrahlungsbereich transparent ist, unter den Heizlampen angebracht.

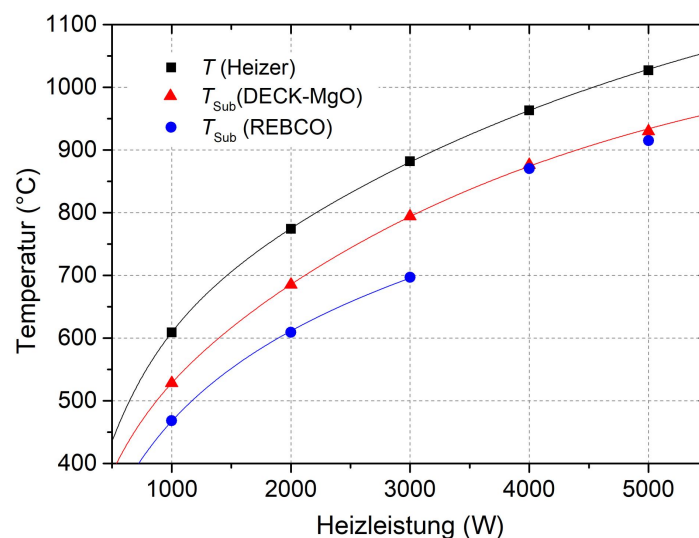
Der Substrathalter ist direkt unter dem Quarzglas montiert und ist ca. 2 cm von den Lampen entfernt. Dabei handelt es sich um eine Keramikplatte, die Aussparungen für die Proben aufweist. Der Substrathalter besteht aus einem Verbundmaterial aus 95 %  $\text{SiO}_2$  und 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit geringer Wärmeausdehnung bei Temperaturen bis  $1000^\circ\text{C}$  und weist auch bei hohen Temperaturen eine gute Formstabilität auf.

### 3.1.1.5 Messung der Substrattemperatur

Eine berührungslose und genaue Messung der Substrattemperatur während der Beschichtung ist schwer realisierbar. Bei der Temperaturmessung mit einem IR-Sensor wird der Emissionsgrad des Materials in den Geräteeinstellungen als ein Festwert eingestellt. Allerdings ergibt sich eine Veränderung der Substratfarbe von transparentem-weiß MgO zu grauschwarzem GdBCO während der Beschichtung. Demzufolge ändert sich auch der Emissionsgrad der Oberfläche, wodurch die Messwerte, die am IR-Sensor angezeigt werden, verfälscht sind.

Eine praktische und relativ genaue Messung der Substrattemperatur (2% Fehler) kann durch die Kalibration der Proben temperatur gegen die Gesamtheizleistung erreicht werden. In einem Vorversuch wurde ein Thermoelement an zwei Proben geschweißt und die reale Bandtemperatur als Funktion der Heizleistung, bei einem Sauerstoffdruck in der Kammer von  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ , gemessen. Hastelloy/ISD-MgO/DECK-MgO und ein gleiches Substrat mit einer zusätzlichen  $1 \mu\text{m}$  dicken GdBCO Schicht wurden als Versuchssubstrate verwendet. Die Messergebnisse sind in Abb. 3.5 dargestellt.

Die gemessene Temperatur unterhalb der Lampen ist offensichtlich höher als die Substrattemperatur. Diese Beobachtung kann mit unterschiedlichen Messpositionen, bzw. dem unterschiedlichen Strahlungsgleichgewichtszustand der Thermoelemente erklärt wer-



**Abb. 3.5:** Gemessene Substrattemperatur als Funktion der Heizleistung für verschiedene Oberflächen. Die Substrattemperatur ist von der Art der Beschichtung stark abhängig.

den [33]. Die „Heizertemperatur“ wurde mit einem Thermoelement gemessen, das sich im Strahlungsgleichgewicht zwischen Lampen und dem Substrathalter mit den Proben befindet während die Substrattemperatur direkt am Substrat gemessen wurde. Das letztere Thermoelement ist demnach im Strahlungsgleichgewicht zwischen den Lampen und der Kammer.

Bei einer Heizleistung von bis zu 3000 W ist die Substrattemperatur  $T_{\text{Sub}}(\text{DECK-MgO})$  um  $60^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  höher als  $T_{\text{Sub}}(\text{GdBCO})$ . Der beobachtete Temperaturunterschied ist auf den unterschiedlichen Emissionsgrad der beschichteten Seite dieser Proben zurückzuführen. Die Rückseite beider Proben ist unbeschichtet und weist den gleichen Reflexionsgrad auf. Aufgrund der Substratheizung von der Rückseite wird daher von beiden Proben die gleiche Strahlungsleistung absorbiert. Auf der Vorderseite einer Probe wurden jedoch nur ein weißer MgO-Film aufgebracht, während die Vorderseite der zweiten Probe aufgrund der Beschichtung mit GdBCO schwarz war. Der Emissionsgrad von weißem MgO ist geringer als der von schwarzem GdBCO. Daher gibt eine Probe mit schwarzem GdBCO nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (3.1)

$$P = \epsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (3.1)$$

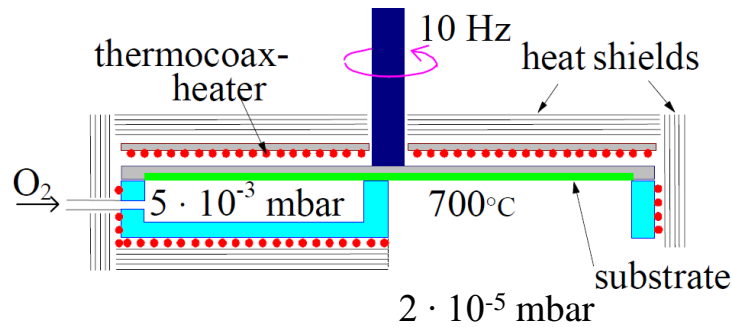
mehr Leistung ab als eine Probe ohne GdBCO. Hierbei bezeichnet  $P$  die abgestrahlte Leistung,  $\epsilon$  den Emissionsgrad des Materials,  $\sigma$  die Stefan-Boltzmann Konstante,  $A$  die Fläche des Strahlers und  $T$  die Temperatur. Somit ist die reale Substrattemperatur  $T_{\text{Sub}}(\text{GdBCO})$  niedriger als  $T_{\text{Sub}}(\text{DECK-MgO})$  bei gleicher Heizleistung.

Dies gilt allerdings nur bis zu einer Heizleistung von 3000 W, bei höheren Leistungen stimmen die Substrattemperaturen  $T_{\text{Sub}}(\text{DECK-MgO})$  und  $T_{\text{Sub}}(\text{GdBCO})$  nahezu überein. Bei einer Temperatur über  $700^\circ\text{C}$ , die einer Heizleistung von 3000 W für die Probe mit GdBCO beim Sauerstoffdruck  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$  mbar entspricht, beginnt die Zersetzung von GdBCO mit der Bildung neuer Phasen (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Probenoberfläche nimmt eine hellgrüne Farbe an, die offensichtlich einen Emissionsgrad nahe dem von MgO aufweist. Aus diesem Grund werden die Temperaturen dieser Substrate mit zunehmender Heizleistung nahezu gleich.

### 3.1.2 Anlage mit der Sauerstoffdose (HTS-IV)

Zur Beurteilung der Qualität von LMO-Pufferschichten wurde der  $J_c$ -Wert von darauf abgeschiedenen DyBCO-Filme herangezogen. Die DyBCO-Filme wurden dabei in einer weiteren Anlage hergestellt, um die Parameteroptimierung der LMO-Schichten zu beschleunigen. Die grundlegenden Merkmale dieser Beschichtungsanlage, nachfolgend mit HTS-IV bezeichnet, hinsichtlich Aufbau der Heizung und der Oxidation der Proben sind im Detail in [38, 39] beschrieben (Abb. 3.6).

Die Idee hinter diesem Design ist die räumliche Trennung der Abscheide- und Oxidationsprozesse [40]. Die Proben werden dazu in einem scheibenförmigen Substrathalter fixiert. Dieser dreht sich mit einer Frequenz von bis zu 7 Hz zwischen der Beschichtungszone und der Oxidationszone, die dementsprechend  $1/3$  und  $2/3$  der Fläche der Scheibe einnehmen. Bei der REBCO Verdampfung werden die Aufdampftrate und Scheibendrehgeschwindigkeit so angepasst, dass eine Atomschicht abwechselnd kondensiert und oxidiert wird um die REBCO Kristallgitter zu bilden. Zwischen den Oxidations- und Beschichtungszone gibt es einen kleinen Spalt, der einen hohen Sauerstoffdruck von  $5 \times 10^{-3}$  mbar in der Oxidationstasche ermöglicht, während in der Beschichtungszone ein Hintergrundsdruck von  $2 \times 10^{-5}$  mbar herrscht. Letzterer gewährleistet während der Abscheidung eine



**Abb. 3.6:** Schematischer Aufbau der Drehteller-Anlage (HTS-IV) mit der Sauerstoffdose für die Abscheidung der REBCO-Schichten. Während der Beschichtung wird der resultierende Film abwechselnd beschichtet und oxidiert [39].

mittlere freie Weglänge von rund 60 cm [24]. Der typische Abstand zwischen Substrat und Quelle ist 40 cm, wodurch die verdampften Partikel auf dem Weg zur Probe kaum gestreut werden.

Die Substrate werden mit Ausnahme der Beschichtungszone von allen Seiten durch Strahlung geheizt. Dadurch entsteht im Gegensatz zum HTS-V-cc-Heizsystem eine nahezu geschlossene Heizerkonstruktion. Dies führt dazu, dass die Substrattemperatur gegenüber dem sich ändernden Emissionsgrad des Substrats nahezu unempfindlich ist. Die Heizung erfolgt durch Thermocoax-Heizdrähte, die dicht gewickelt sind wie in der Abb. 3.6 gezeigt ist.

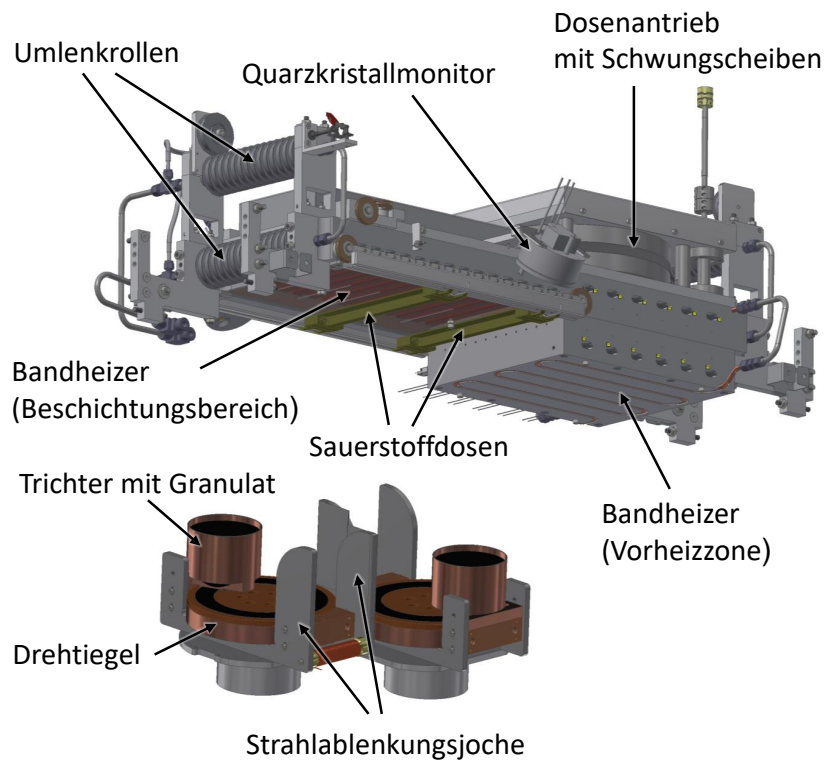
### 3.1.3 Produktionsanlage (SL1B)

Für die Abscheidung der LMO Schichten auf langen Metallsubstrate wurde eine Beschichtungsanlage in der Produktion von THEVA (SL1B) verwendet (Abb. 3.7). Ihre Besonderheit im Vergleich zu einer Laboranlage ist die Verdampfung auf bewegliche Substrate sowie die Verwendung einer Verdampfungseinheit aus zwei Quellen.

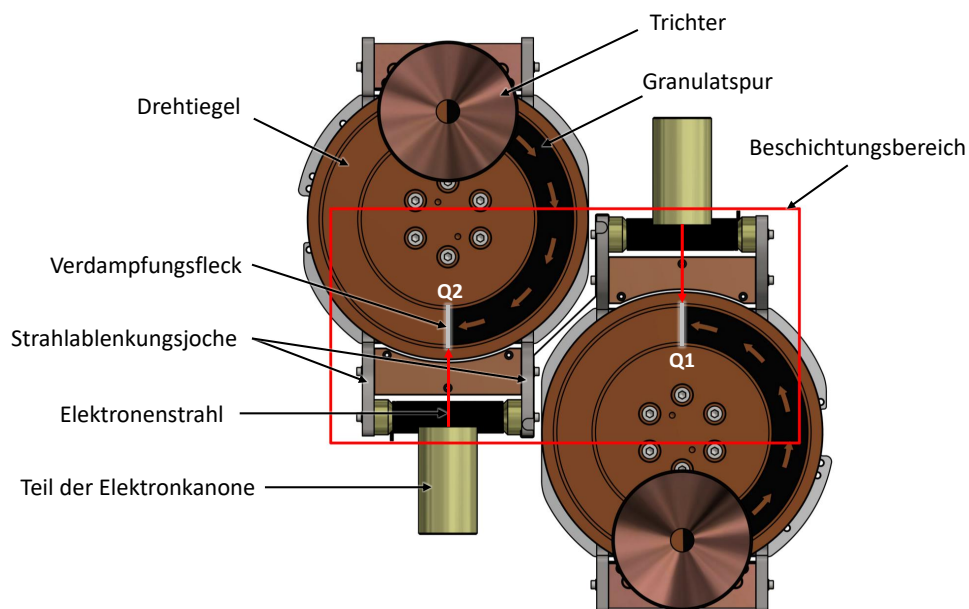
Grundsätzlich ist der Verdampfungsprozess gegenüber der in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Laboranlage nicht verändert. Das Granulat wird ebenfalls durch einen Drehtiegel in Form einer Spur aus dem Trichter gezogen und in den Verdampfungsbereich transportiert, wo es mit einem Elektronenstrahl verdampft wird. Ein nennenswerter Unterschied ist die Verwendung von linearen Elektronenkanonen mit 5,5 kW Leistung, deren differentielles Pumpen die Lebensdauer des Filaments bedeutend erhöht.

Mit Hilfe von zwei gleichzeitig betriebenen Verdampfungsquellen kann das Material auf eine große Fläche von  $40 \times 20 \text{ cm}^2$  verdampft werden. In diesem Fall muss deren gegenseitiger Einfluss auf die Verteilung der Stöchiometrie und die Aufdampfraten in der Beschichtungszone beachtet werden. Die gegenseitige Beeinflussung von Verdampfungsquellen wurde schon bei der Konstruktion berücksichtigt. Die beiden Verdampfungsgebiete sind linear angeordnet und bezüglich des Beschichtungsbereichs zentriert, wie in Abb. 3.8 in Aufsicht dargestellt ist.

Zur Ausnutzung der gesamten Abscheidungszone wird das Band mehrmals umgespult, was mit vier Umlenkrollen-Pakete mit jeweils 15 Rollen realisiert ist (Abb. 3.7). Jeder Punkt des Bandes läuft somit durch jede Position der Beschichtungszone und infolgedessen sollte die Zusammensetzung und die Dicke der Schicht über die Bandlänge konstant sein. Zudem werden dadurch die Schichteigenschaften unempfindlicher gegenüber Schwankungen im Abscheideprozess.



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der SL1B-Beschichtungsanlage. Unten ist die Verdampfungseinheit aus zwei Quellen für eine kontinuierliche Materialzuführung und Verdampfung mit dem Elektronenstrahl gezeigt. Oben ist der Wickler für die Heizung und Beschichtung der bewegenden Substrate.



**Abb. 3.8:** Schematische Darstellung der Verdampfungseinheit aus zwei Quellen bei der Supraleiter-Verdampfung in der Aufsicht. Die Granulatspur (schwarz) und die Tiegeldrehrichtung sind markiert.

Bevor das Band in den Beschichtungsbereich einfährt, wird es in der Vorheizzone auf die Prozesstemperatur erhitzt (siehe Abb. 3.7). Die Vorheizzone ist ein geschlossener Heizer, der Aussparungen für das Band aufweist. Das Band wird in der Vorheizzone beidseitig von mehreren IR-Lampen beheizt, die sich ober- und unterhalb der Bandlauf-Ebene befinden. Aufgrund des geschlossenen Aufbaus der Vorheizzone entspricht die von den Thermoelementen gemessene Temperatur der tatsächlichen Bandtemperatur und hängt nicht vom Emissionsgrad der Bandoberfläche ab. In der Beschichtungszone wird das Band nur von der Rückseite beheizt und die tatsächliche Bandtemperatur entspricht nicht mehr der Temperatur der Thermoelemente zwischen den Lampen und dem Band. Für die Optimierung und Kontrolle der Bandtemperatur muss diese zuvor kalibriert werden.

Aufgrund der Bandbewegung während der Beschichtung kann die Bandtemperatur nur berührungslos gemessen werden, beispielsweise mit einem IR-Sensor, der auf einen Punkt fokussiert ist. Im Gegensatz zur statischen Bandbeschichtung in der Laboranlage ändert sich die Schichtstärke und damit der Emissionsgrad des Materials am Messpunkt nicht. Dies ermöglicht prinzipiell eine genaue Messung der Bandtemperatur. Eine durchgängige Messung der Bandtemperatur über die Prozessdauer wird jedoch aufgrund der Beschichtung des Schutzglases vor dem IR-Sensor verhindert. Infolge der Beschichtung des Glases und der einhergehenden Änderung der Transmission werden die Messwerte mit der Zeit verfälscht. Um dieses Problem zu umgehen, wurde daher die Bandtemperatur empirisch gemäß der Heizertemperatur eingestellt, entsprechend dem Vorgehen wie im Abschnitt 3.1.1.5 beschrieben.

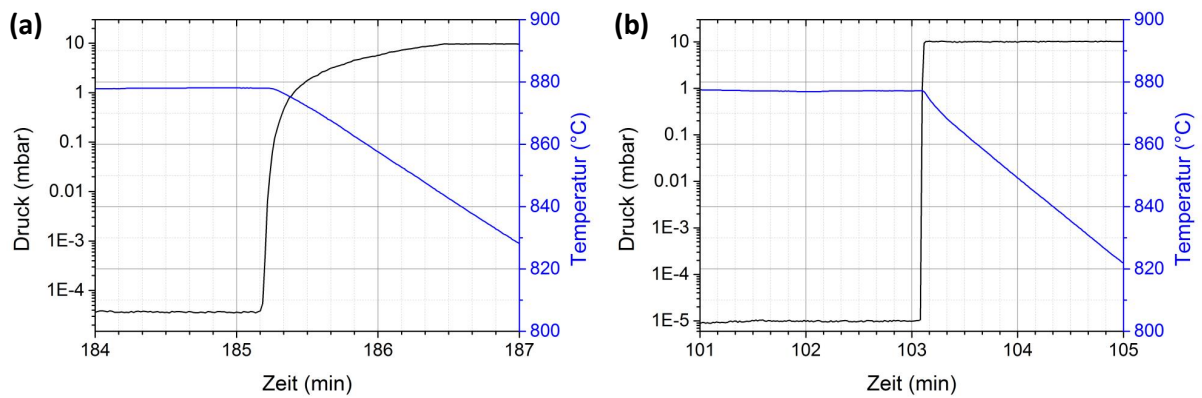
Für die Bildung der gewünschten Kristallstruktur der Oxide ist eine Sauerstoffversorgung in der Kammer erforderlich. Bei der Abscheidung von REBCO-Filmen wird Sauerstoffgas mit einer sogenannten Sauerstoffdose zugeführt (Abb. 3.7). Die Dose bewegt sich linear unter dem Substrat hin und her und gewährleistet einen periodischen lokalen Druckanstieg von bis zu  $5 \times 10^{-3}$  mbar gegenüber dem Sauerstoffdruck in der Kammer von  $\leq 5 \times 10^{-4}$  mbar [32].

Die beschriebene Produktionsanlage ist die neueste Generation der Anlagen bei THEVA für die Abscheidung der Oxidschichten auf bewegliche Substrate. Mit Hilfe dieser Anlage wurde die Abscheidung der GdBCO-Schichten auf bis zu 800 m langen Bändern erfolgreich demonstriert.

### **3.1.4 Depositionsanlage für das Flüssigkeit-assistierte Wachstum (SL0C)**

Das Wachstum der GdBCO-Schichten mit der Flüssigkeit-assistierten Epitaxie wurde in einem zweistufigen Verfahren durchgeführt. Zunächst wurde bei niedriger Temperatur ein amorpher Precursor auf einem Substrat mit Pufferschichten in der HTS-V-cc Anlage abgeschieden. Im zweiten Schritt wurde der Precursorfilm in die supraleitende GdBCO Phase umgewandelt. Die Umwandlung findet in einer Anlage (SL0C) statt, die mit der Produktionsanlage SL1B baugleich ist (Abb. 3.7). Dabei wurde die Vorheizzone als Umwandlungsofen verwendet. Der Umwandlungsprozess eines supraleitenden Precursors wird durch eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks von  $10^{-5}$  mbar auf ungefähr 10 mbar bei hoher Temperatur realisiert (siehe Kapitel 7).

In Vorversuchen zum Flüssigkeit-assistierten Wachstum von GdBCO-Schichten wurde der Sauerstoff durch ein Nadelventil in die Kammer geleitet, wobei die erforderliche Sauerstoffdruckerhöhung ca. 2 Minuten dauert (Abb. 3.9 a). Die resultierenden Filme waren bei 77 K nicht supraleitend. Dies wurde wahrscheinlich durch eine zu geringe Geschwin-



**Abb. 3.9:** Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur in der SL0C Anlage. In schwarz ist die Erhöhung des Sauerstoffdrucks in der Kammer (a) innerhalb von 1,5 Minuten durch ein Nadelventil und (b) innerhalb von Sekunden nach der Analgenaufrüstung mit einer zusätzlichen Gaskammer gezeigt. Blau dargestellt ist das Absinken der Substrattemperatur, verursacht durch die Druckerhöhung.

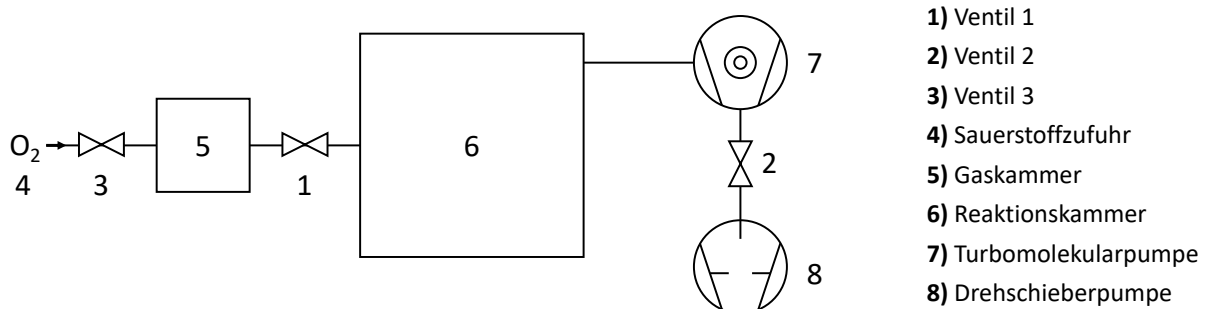
digkeit des Umwandlungsprozess des Precursors zum Film verursacht, die von der Geschwindigkeit der Druckerhöhung abhängt. Somit war ein Aufbau erforderlich, der die Druckerhöhung in der Kammer innerhalb weniger Sekunden ermöglicht.

Die Idee für einen solchen Aufbau basiert auf dem Boyle-Mariotte-Gesetz:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnen die Indizes den Anfangs- und Endzustand des Gases. Laut diesem Gesetz ist für ein ideales Gas bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge der Gasdruck umgekehrt proportional zu dem Volumen, das es einnimmt. Unter Berücksichtigung dieses Gesetzes wurde die SL0C Anlage nachgerüstet (Abb. 3.10).

Eine Gaskammer (5) mit einem Volumen von  $V_1 \approx 50\text{l}$  wurde über ein Ventil (1) mit der Reaktionskammer (6) mit einem Volumen von etwa  $500\text{l}$  verbunden. Bei geöffneten Ventilen (1) und (2), bzw. geschlossenen Ventil (3), wurden beide Kammern auf einen Druck von  $1 \times 10^{-5}$  mbar evakuiert. Dann wurde das Ventil (1) geschlossen und die Kammer (5) mit Sauerstoff über das geöffnete Ventil (3) bis zu einem Druck von  $p_1 \approx 100$  mbar gefüllt. Danach wurde das Ventil (2) geschlossen um die Gasabsaugung aus der Kammer zu beenden und das Ventil (1) geöffnet, um einen Gasfluss von der Gaskammer zur Reakti-



**Abb. 3.10:** Schema der Vakuumanlage für das Flüssigkeit-assistiertes Wachstum der GdBCO-Filme.



onskammer zu ermöglichen. In diesem Fall wird der Druck in beiden Kammern mit einem Gesamtvolumen von  $V_2 = 550\text{l}$  schlagartig auf  $p_2 = 10\text{mbar}$  ausgeglichen (Abb. 3.9 b).

Ein Nebeneffekt des schnelle Druckanstiegs ist ein unvermeidlicher Abfall der Substrattemperatur aufgrund des Energieübertrags mittels der Gasteilchen vom heißen Substrat und der Vorheizzone zu den kalten Kammerwänden (Abb. 3.9 b). Die Versuche, den Temperaturabfall durch eine Erhöhung der Lampenheizleistung auszugleichen, blieben erfolglos. Trotzdem wurden durch eine solche rapide Druckänderung in der Kammer supraleitende GdBCO-Filme (bei 77 K im Nullfeld) auf Substraten mit IBAD-basierten Pufferschichten hergestellt (siehe Kapitel 7). Es ist aber davon auszugehen, dass der Zeitraum für das Wachstum der Schichten bei einer schnellen Druckänderung in der Größenordnung von mehreren Sekunden lag. Die Substrattemperatur hat sich über dieses Zeitintervall nicht signifikant geändert, wie in Abb. 3.9 (b) zu sehen ist. Bei der Beschreibung der Versuche in Kapitel 7 wird als Substrattemperatur die Temperatur angenommen, die vor der Druckerrhöhung gemessen wurde. In einem separaten Experiment wurde dabei festgestellt, dass die vom Thermoelement gemessene Temperatur ca.  $10^\circ\text{C}$  niedriger als die tatsächliche Substrattemperatur war.

## 3.2 Charakterisierung

### 3.2.1 Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

Für die Analyse der Schichtzusammensetzung wurde das Verfahren der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (englisch *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* (ICP AES)) verwendet. Die Analyse wurde mit einem Perkin Elmer Optima 8000-Spektrometer durchgeführt, das eine niedrige Nachweisgrenze und eine hohe Genauigkeit aufweist.

Als Analyseergebnis von beispielsweise einer DyBCO-Schicht werden die Massen der Metallatome Dy, Ba und Cu in der Probe erhalten. Daraus wird die Molanzahl  $n$  von jedem Element gemäß

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.3)$$

festgestellt, wobei  $m$  die Atommasse und  $M$  die Molmasse bezeichnet.

Abschließend wird der relative Anteil  $X$  an Dy, Ba und Cu Atomen im DyBCO-Film gemäß Gleichung

$$X = \frac{n(Me)}{n(Dy) + n(Ba) + n(Cu)} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

berechnet. Hierbei bezeichnet  $Me$  die Metalle Dy, Ba oder Cu.  $X$  ist in at. % ausgedrückt, im Folgenden wird dafür die Notation % verwendet. Bei der stöchiometrischen Probe  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  beträgt der relative Atomgehalt in der Probe Dy : Ba : Cu = 16,7 : 33,3 : 50.

### 3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Für die Strukturanalyse der Schichten wurde die Röntgendiffraktion (XRD) verwendet. Für eine Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Probe und die Ermittlung der Gitterparameter wurden  $\omega - 2\theta$  Scans aufgenommen. Um die Textur zu bestimmen und

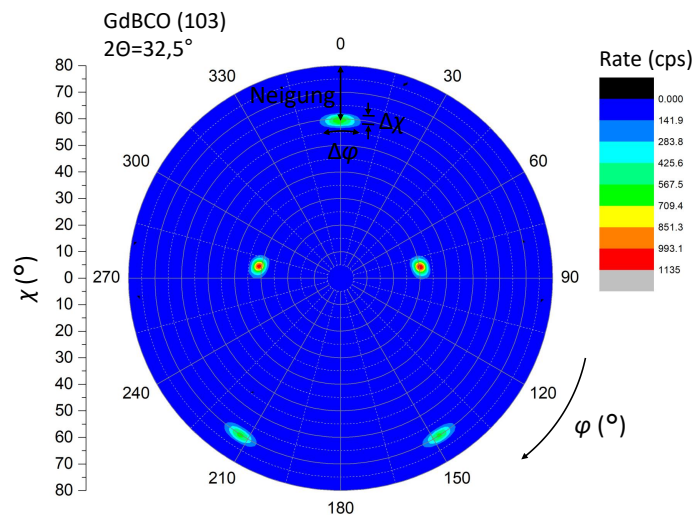
quantitativ zu beschreiben, wurden Messungen der Polfiguren und Rockingkurven durchgeführt. Alle Proben wurden in einem Philips X'Pert Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von  $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$  Strahlung vermessen.

Die Gitterkonstanten der entsprechenden Materialien wurde bei der Analyse von  $\omega - 2\theta$  Diffraktogramm nach der Bragg-Gleichung (2) bestimmt, die die Beugung von Röntgenstrahlung an einer kristallinen Probe beschreibt. Bei der  $\omega - 2\theta$ -Messung von ISD-MgO basierten Schichten muss dabei für die Erfüllung der Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.5)$$

die Probe um den Neigungswinkel der  $\text{MgO}$ -(00 $l$ ) Ebenen (ungefähr  $30^\circ - 35^\circ$ ) gekippt werden. Hierbei bezeichnen in der Gleichung 3.5  $n$  die Beugungsordnung ( $n \in \mathbb{N}$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  den Abstand zwischen den reflektierenden Ebenen,  $\theta$  den Einfall- und Reflexionswinkel.

Die Polfiguren der Filme wurden für die Reflexionsebenen von GdBCO (103) und LMO (110) gemessen. In der Polfigur GdBCO (103), die als Beispiel betrachtet wird, sind stereographische Projektionen von vier äquivalenten  $\{103\}$  Ebenen und einer (110) Ebene ( $\phi = 0^\circ, \chi = 60^\circ$ ) sichtbar (Abb. 3.11). Diese Beugungsreflexe können aufgrund des geringen Unterschieds in ihrem Bragg-Winkel nicht durch das Diffraktometer aufgelöst werden [41]. Der Abstand entlang der  $\chi$ -Achse vom (110)-Pol bis  $\chi = 90^\circ$  entspricht dem Neigungswinkel der  $c$ -Achse von GdBCO relativ zur Substratnormalen. Wird die Intensität beim festen Winkel  $\phi = 0^\circ$  und Variation des  $\chi$ -Winkel von  $0^\circ$  bis  $80^\circ$  aufgenommen, entsteht einen Peak, dessen Halbwertsbreite (FWHM) die out-of-plane Textur ( $\Delta\chi$ ) der GdBCO Schicht charakterisiert. Bei der Intensitätsaufnahme beim festen Winkel  $\chi = 90^\circ$  und Variation von  $\phi$  zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  entspricht die Halbwertsbreite des entstehenden Peaks der in-plane Textur ( $\Delta\phi$ ) der GdBCO Schicht. Typische Werte von GdBCO (103) betragen  $\Delta\phi = 5,6^\circ$  und  $\Delta\chi = 2,9^\circ$ .



**Abb. 3.11:** Die Polfigur des (103) GdBCO Reflexes, die beim Winkel  $2\theta = 32,5^\circ$  aufgenommen wurde. Die Neigung der  $c$ -Achse von GdBCO relativ zur Substratnormalen entspricht dem Abstand entlang der  $\chi$ -Achse zwischen dem (110)-Pol und  $\chi = 90^\circ$ . Dementsprechend ist die Verkippung der  $c$ -Achse  $30^\circ$  gegenüber der Substratnormalen. Out-of-plane ( $\Delta\chi$ ) und in-plane ( $\Delta\phi$ ) Textur der GdBCO-Schicht sind ebenfalls schematisch dargestellt.

### 3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchung der Morphologie und der Dicke der gewachsenen Schichten wurde ein Hitachi SU8000-Rasterelektronenmikroskop verwendet. Dieses Mikroskop ist mit einer  $\text{LaB}_6$ -Feldemissions-Elektronkanone, einem Sekundärelektronen- (SE) und einem Rückstreuelektronendetektor (BSE) sowie einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) ausgestattet.

### 3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Zusammensetzung der LMO-Schichtbestandteile wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert, die mit einem FEI-Titan - Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt wurde. Das TEM wurde bei 300 kV betrieben und die Proben hierfür wurden in einer Ionenfeinstrahlanlage präpariert.

### 3.2.5 Induktive Messung der kritischen Parameter

Die kritische Temperatur und die kritische Stromdichte der supraleitenden Schichten wurden induktiv gemessen. Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) und im Nullfeld durchgeführt.

Während der Messung wird der Film einem senkrecht zur Substratoberfläche orientierten magnetischen Wechselfeld ausgesetzt, das von einer Primärspule mit einem Außendurchmesser von 5 mm erzeugt wird. Auf der Probenrückseite befindet sich eine Pick-up Spule, die das Magnetfeld misst, das das Band durchdringt. Die Fähigkeit der Schicht, das Magnetfeld abzuschirmen, kann für die Bestimmung der kritischen Parameter verwendet werden [42]. Die induktive Messung kritischer Parameter ist, im Gegensatz zur resistiven Messmethode, schnell und zerstörungsfrei. Dies erleichtert die Optimierung der Wachstumsparameter von supraleitenden Schichten und ermöglicht die Verwendung einer Probe für nachfolgende Messungen.



# 4 Grenzen der Wachstumsparameter von REBCO-Schichten durch EB-PVD mit Sauerstoffhintergrunddruck

## 4.1 Einleitung

Die Verdampfung des REBCO-Granulats von einem drehenden Tiegel mit einer Elektronenkanone ist ein etabliertes Verfahren, das von THEVA zur Abscheidung hochwertiger HTS-Schichten auf Metallbänder verwendet wird. Während der Herstellung bewegen sich die Bänder durch eine Beschichtungsfläche von  $20 \times 40 \text{ cm}^2$ , das Filmwachstum findet bei einem Sauerstoffdruck von ca.  $2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  und einer Substrattemperatur von ca.  $700^\circ\text{C}$  statt. Nach dem Stabilitätsdiagramm ist der REBCO-Supraleiter unter diesen Bedingungen aber nicht stabil [43, 44]. Um eine Stabilisierung zu erreichen und zudem die abgeschiedenen Dünnschichten zu oxidieren, bewegt sich in einem Abstand von wenigen Millimetern unter den Bändern eine sogenannte Sauerstoffdose (siehe Abschnitt 3.1.3). Diese gewährleistet eine lokale und periodische Erhöhung des Sauerstoffdrucks auf ca.  $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$  in Substratnähe [32]. Die Oxidationsfrequenz wird in Abhängigkeit von der Verdampfungsrate so gewählt, dass nahezu jede Monolage aus kondensierten Partikel durch einen Sauerstoff-Druckstoß oxidiert wird [39].

Die Sauerstoffdose hat jedoch einige Nachteile. Ihre lineare Bewegung wird durch eine komplexe mechanische Konstruktion realisiert, die die Zuverlässigkeit der Langzeitabscheidung reduziert und deren Wartung zeitaufwendig ist. Darüber hinaus wird die Probenoberfläche durch die Dose zum Teil abgeschattet, wodurch die Ausbeute des teuren REBCO-Granulats reduziert wird.

Um die genannten Nachteile zu beseitigen und die Zuverlässigkeit des gesamten Systems zu erhöhen, ist das HTS-Wachstum ohne Sauerstoffdose und mit Sauerstoff im Kammerhintergrund von großem Interesse. Ein Hinweis auf die Machbarkeit eines solchen Ansatzes findet sich in Ref. [33], wo YBCO Schichten mit zwei verschiedenen Methoden beschichtet wurden, nämlich durch thermische Co-Verdampfung von Metallen und durch EB-PVD von YBCO-Granulat. Die Abscheiderate wurde in beiden Fällen durch die Atomabsorptionsspektroskopie gemessen. Die Linien von Y, Ba und Cu wurden während der thermischen Co-Verdampfung von Metallen detektiert und zur Ratenregelung genutzt, wohingegen bei der Elektronenstrahlverdampfung des YBCO-Granulats nur die Linie von Cu detektiert werden konnte. Dies weist darauf hin, dass im letzteren Fall Yttrium- und Bariumhaltige Partikel in oxidiert Form verdampft wurden. Für die Bildung der strukturstabilen YBCO Phase ist daher möglicherweise kein hoher  $\text{O}_2$ -Druck erforderlich.

Da die notwendige Substrattemperatur, die maximale Abscheiderate und die Stöchiometrie bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck hinsichtlich der erreichbaren Schichtqualität voneinander abhängen, werden ihre Grenzen hinsichtlich des epitaktischen Wachs-

tums von HTS Dünnschichten untersucht. Das heteroepitaktische Wachstum von REBCO auf der DECK-MgO-Schicht und das homoepitaktische Wachstum von REBCO auf der REBCO-Keimschicht werden getrennt betrachtet. DyBCO und GdBCO werden als Vertreter für die Klasse der REBCO-basierten Supraleiter verwendet.

## 4.2 Literaturüberblick

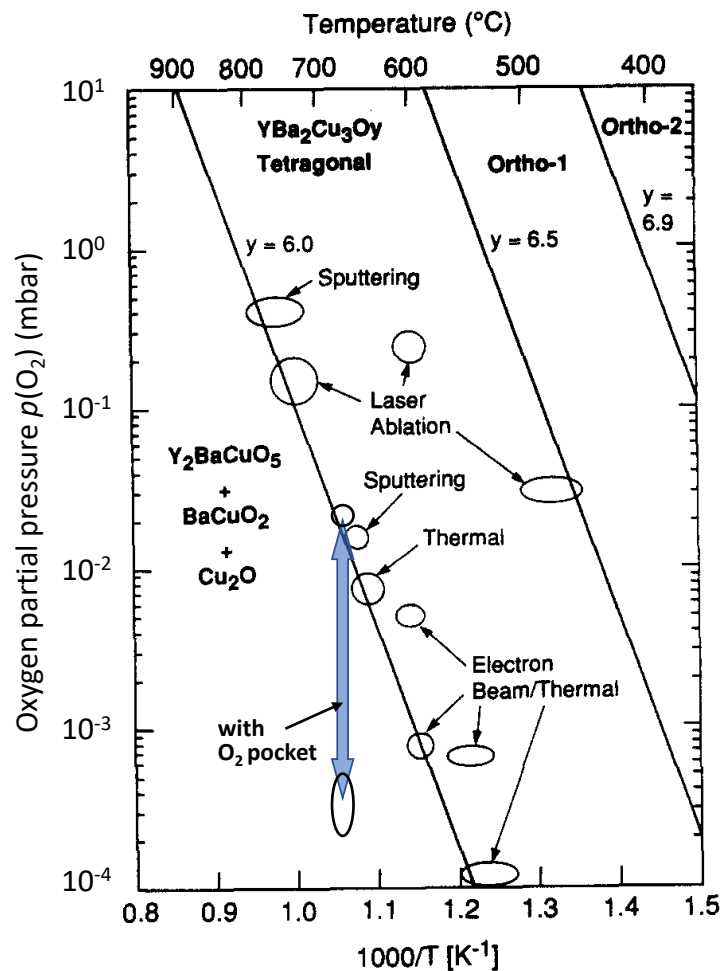
### 4.2.1 Wachstumsparameter der REBCO-Schichten aus der Gasphase

Das YBCO-Stabilitätsdiagramm dient als Bezugspunkt für das Wachstum hochwertiger epitaktischer YBCO Filme (Abb. 4.1) [43]. Die Gerade im linken Bereich des Diagramms ist die YBCO-Stabilitätslinie. Rechts davon ist YBCO stabil, links von dieser Linie zersetzt sich YBCO in  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  und  $Cu_2O$ . Die Symmetrie der YBCO Kristallstruktur ändert sich mit zunehmendem Sauerstoffdruck und/oder abnehmender Temperatur von tetragonal zu orthorhombisch. Die entsprechenden Phasenfelder von YBCO werden als YBCO-Tetragonal, Ortho-1 und Ortho-2 bezeichnet, die durch weitere Geraden rechts der Stabilitätslinie getrennt sind.

Die Wachstumsparameter von YBCO-Schichten werden in Abhängigkeit von der Beschichtungsmethode ausgewählt, wie man dem  $pT$ -Diagramm in Abb. 4.1 entnehmen kann. Bemerkenswert ist die Nähe dieser Prozessparameter zur Stabilitätslinie und zwar unabhängig vom PVD-Verfahren. Dies ist auf eine Zunahme der Oberflächendiffusion von abgetrennten Partikeln bei zunehmenden Temperaturen zurückzuführen. Dadurch können die YBCO-Filme mit wenigen strukturellen Defekten, die den erreichbaren Transportstrom beeinträchtigen, gebildet werden [45].

Während des Wachstums von YBCO-Schichten mit der thermischen Co-Verdampfung [39] und EB-PVD mit der Sauerstofftasche (siehe Abschnitt 3.1.3) befindet sich die Probe im Gegensatz zu anderen Beschichtungsmethoden abwechselnd in Druckbereichen mit einem Sauerstoffpartialdruck von etwa  $2 \times 10^{-4}$  mbar und  $2 \times 10^{-2}$  mbar [46, 39, 32]. In diesem Fall überquert sie mehrfach die Stabilitätslinie und zersetzt sich dabei nicht. Man muss jedoch berücksichtigen, dass das Stabilitätsdiagramm anhand von gesinterten bulk-Proben unter thermodynamischen Bedingungen erstellt wurde [47]. Das Schichtwachstum dünner Filme erfolgt jedoch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, bei denen kinetische Aspekte des Wachstums berücksichtigt werden müssen.

Zu beachten ist auch die Positionsabhängigkeit der REBCO-Stabilitätslinie im  $pT$ -Diagramm hinsichtlich der verwendeten seltenen Erde. Es ist bekannt, dass die Stabilitätslinie sich mit einer Zunahme des Ionenradius  $RE^{3+}$  (gemäß Shannon [48]) parallel zu höheren Temperaturen verschiebt [49]. Somit verschiebt sich der Stabilitätsbereich der REBCO Oxide in der Auflistungsreihenfolge von  $RE = Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Pm, Nd, Pr, Ce, La$  stetig nach links. Gleichzeitig nimmt bei hohen Temperaturen die Oberflächendiffusion von Teilchen zu. Dies wiederum ermöglicht die Verwendung höherer Abscheideraten, die für die Kapazitätserhöhung bei der Produktion von *Coated Conductors* erforderlich sind. Demzufolge sollten bei der REBCO-Beschichtung die Verbindungen mit dem größten Ionenradius verwendet werden. Dem steht gegenüber, dass die REBCO-Phasen mit  $RE = La$  metastabil, mit  $Ce$  und  $Tb$  instabil, mit  $Pr$  nicht supraleitend und mit  $Pm$  radioaktiv sind. NdBCO hat ein sehr enges Prozessfenster und Rohstoffe auf  $Eu$ -Basis sind teuer [50]. Die nutzbaren Metalle der Seltenen Erden für die REBCO-Herstellung begrenzen sich in der Folge auf  $Y, Dy, Gd$  und  $Sm$ . In Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl das



**Abb. 4.1:** YBCO-Stabilitätsdiagramm, welches die Phasen im System Y-Ba-Cu-O in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur darstellt. Die Gerade bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von  $y = 6,0$  ist die Stabilitätslinie von YBCO. Weitere Geraden ( $y = 6,5$ ,  $y = 6,9$ ) trennen die Bereiche der unterschiedliche YBCO-Symmetrie. Ebenfalls sind die Wachstumsparameter der YBCO-Schichten in Abhängigkeit vom PVD-Verfahren dargestellt (modifiziert aus [43]).

leicht verfügbare DyBCO als auch das GdBCO verwendet.

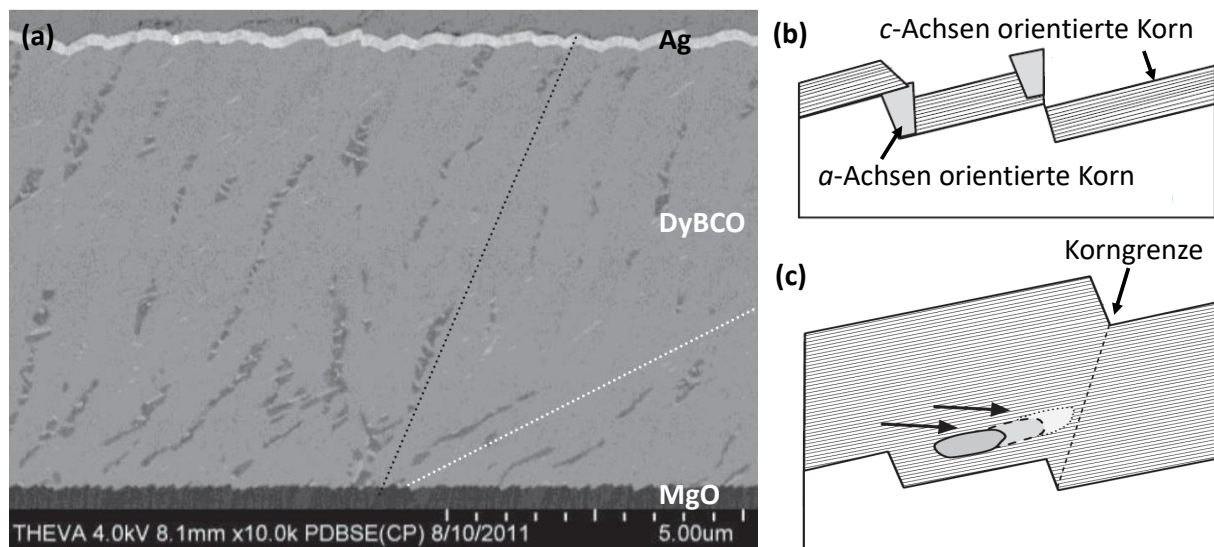
#### 4.2.2 Wachstum der REBCO-Schichten mit EB-PVD auf ISD-MgO basierte Pufferschichten

Während dem epitaktischen Wachstum von HTS-Schichten mit PVD-Verfahren können Defekte wie beispielsweise  $a$ -Achsen orientierte Körner oder Sekundärphasen gebildet werden. Sowohl  $a$ -Achsen und  $c$ -Achsen Orientierungen erfüllen in REBCO die Epitaxiebedingung, da die  $c$ -Achse etwa dem dreifachen Wert der  $a$ -Achsenlänge entspricht. Somit können Körner mit beiden Orientierungen während des Wachstums gebildet werden.  $A$ -Achsen orientierte Körner werden in Form von Platten gebildet, die den Suprastrom blockieren [51]. Die Plattenform entsteht aufgrund der signifikant unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten des REBCO-Kristalls in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen ( $V_{ab} \gg V_c$ ). Sekundärphasen, üblicherweise Einschlüsse aus Kupfer- und Gadolinium-Oxiden, entstehen, wenn die Schichtstöchiometrie von der 123 Phase ab-

weicht. Ihre Morphologie im REBCO-Film, die im REM sichtbar gemacht werden kann, hängt unter anderem vom verwendeten Substrat ab.

Besonders kritisch für das  $J_c$  ist die Bildung und das Wachstum von Sekundärphasen und von Defekten bei der REBCO Beschichtung auf Substraten, bei denen die  $c$ -Achse parallel zur Substratnormalen orientiert ist. Dazu gehören Einkristalle oder technische Substrate wie RABiTS- oder IBAD. Die Sekundärphasen und  $a$ -Achsen orientierten Körner nehmen während des Schichtwachstums in ihre Größe zu. Sie können dabei entweder nicht mit REBCO überwachsen werden oder es bilden sich fehlorientierte REBCO Körner auf ihnen [52, 53]. Die Akkumulierung der Sekundärphasen und  $a$ -Achsen hat eine signifikante  $J_c$  Reduzierung der, über die Schichtdicke gesehenen, oberen Filmlagen zur Folge. Typischerweise wird daher die Schichtdicke auf  $2 - 3 \mu\text{m}$  begrenzt, wodurch das insgesamt das erreichbare  $I_c$  bei derartigen Substraten eingeschränkt ist.

Eine mögliche Lösung zur Überwindung dieser Schichtdickenbegrenzung ist die Verwendung einer ISD-MgO texturierten Pufferschicht. In [54] wird ein  $7,5 \mu\text{m}$  dicker DyBCO-Film gezeigt, der mit dem EB-PVD Verfahren hergestellt wurde und ebenfalls durch Kupferüberschuss hervorgerufene Sekundärphasen aufweist. Im Querschnitt dieser Schicht (Abb. 4.2) kann man in der Supraleitermatrix dunkle Bereiche sehen, die als Ausscheidungen mit hohem Kupfergehalt identifiziert wurden. Zum Teil wachsen diese entlang der MgO-Terrassen (weiße Linie) bis sie die Korngrenzen erreichen, an denen ihr Wachstum unterbrochen wird. Ebenso bilden sich diese Ausscheidungen entlang der Korngrenzen (schwarze Linie), können aber mit einem  $c$ -orientierten DyBCO-Film überwachsen werden. Bei einem Überschuss an Dysprosium in den Filme scheiden sich  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  Phasen aus und auch diese werden auf ähnliche Weise mit dem Supraleiter überwachsen [26].  $A$ -Achsen orientierte Körner konnten in dieser Probe durch XRD, REM und TEM [55] nicht nachgewiesen werden, es wird aber angenommen, dass sie wie die anderen Fremdphasen



**Abb. 4.2:** (a) REM-Aufnahme des Querschnitts von einer  $7,5 \mu\text{m}$  dicken DyBCO-Film, der auf ISD-MgO/DECK-MgO/KEIM-DyBCO Pufferschichten mit EB-PVD aufgewachsen wurde. Weiße und schwarze Geraden geben die Richtungen des bevorzugten Wachstums von Kupferausscheidungen in der supraleitenden Matrix an. (b)-(c): Wachstumsmodell der HTS-Schicht auf einer Stufenfläche. (b) Die  $a$ -Achsen orientierte Körner und (c) die Sekundärphasen aus einer niedrigeren Stufe werden mit der  $c$ -orientierte DyBCO-Kristallite aus einer höheren Stufe überwachsen (modifiziert aus [54]).



auch mit  $c$ -orientiertem DyBCO überwachsen wurden.

Der mögliche Mechanismus des Überwachsens ist schematisch in Abb. 4.2 (b) und (c) dargestellt [30, 54]. Beim Wachstum auf einer Stufenfläche gibt es immer eine höhere Stufe, von der das  $a$ -Achsen orientierte Korn seitlich mit  $c$ -Achsen orientierte DyBCO-Kristallite überwachsen werden kann (Abb. 4.2 b). In ähnlicher Weise werden auch die Sekundärphasen überwachsen. Sie werden von REBCO in lateraler Richtung bis zur Korngrenze herausgedrückt an denen ihr Wachstum aufhört (Abb. 4.2 c). Da die vorhandenen Ausscheidungen den effektiven Querschnitt für den Suprastrom mit steigender Schichtdicke nicht zunehmend verringern, wird somit die Abscheidung von  $7,5 \mu\text{m}$  dicken Schichten ohne signifikante  $J_c$ -Reduzierung mit der Schichtdickenzunahme ermöglicht [56].

### 4.2.3 Verhalten im Magnetfeld. Einfluss der Kristalldefekte auf die kritische Stromdichte

Supraleitende Materialien werden nach ihrem unterschiedlichen Verhalten in einem äußeren Magnetfeld in Typ-I und Typ-II Supraleiter eingeteilt. Typ-I Supraleiter verdrängen das äußere Magnetfeld aus ihrem Volumen (Meißner-Effekt) bis die Feldstärke den kritischen Wert  $B_c$  erreicht hat, bei dem die Supraleitung zerstört wird. Typ-II Supraleiter verdrängen in gleicher Weise nur ein schwaches Magnetfeld. Wenn das Magnetfeld den sogenannten unteren kritischen Wert  $B_{c1}$  erreicht, dringen die magnetischen Feldlinien in den Supraleiter ein. Jedes Bündel von Flusslinien enthält exakt ein Flussquant  $\Phi_0 = h/2e$ , ist mit einem wirbelartigen supraleitenden Abschirmstrom umflossen und wird als Flusswirbel oder Fluss Schlauch bezeichnet. Der Kern des Flusswirbels ist normalleitend während zwischen den Flusswirbeln die Supraleitung erhalten bleibt, bis das Magnetfeld ein sogenanntes oberes kritisches Feld  $B_{c2}$  erreicht, nach dem die Supraleitung verlorengeht. Alle bekannten Hochtemperatur-Supraleiter, inkl. REBCO-Verbindungen, gehören zu den Typ-II Supraleitern [57].

Fließt ein Transportstrom durch einen Typ-II Supraleiter, wird er mit dem Ringstrom um den Fluss Schlauch zu einem Vektor addiert. Die Stromdichten auf gegenüberliegenden Seiten des Flusswirbels sind dadurch unterschiedlich. Auch die auf diese Ströme wirkenden Lorentzkräfte, die durch eine Wechselwirkung mit dem Magnetfeld der Flusswirbel entstehen, sind unterschiedlich. Unter der Wirkung der resultierenden Kraft treten die Flussschläuche in Bewegung. Die Bewegung von Flussschläuche erfolgt mit einer Art Reibung und führt zu Energiedissipation. Dadurch entsteht ein elektrischer Widerstand und die Supraleitung wird zerstört. Somit wird die kritische Stromdichte in Typ-II Supraleitern durch die Bewegungsfähigkeit von Flusswirbeln bestimmt. Glücklicherweise können die Flussschläuche an Defekten der Supraleiter verankert werden. Dafür wird heutzutage der Begriff *Pinning* verwendet (engl. *to pin*: verankern). Die Haftkraft an Defekten hängt dabei von der Art der Defekte ab. Mit zunehmendem Transportstrom steigt die auf die Wirbel wirkende Nettokraft. Wenn sie die Pinning-Kraft überschreitet, treten die Flussschläuche in Bewegung und die Supraleitung bricht zusammen.

Ein perfekter Einkristall hat somit kein  $J_c$ , weil es keine Defekte gibt, die als Pinning-Zentren wirken. Allerdings ist die Struktur der in dieser Arbeit hergestellten REBCO-Schichten nicht ideal. Zum einen enthalten die Schichten aufgrund ihrer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung viele Ausscheidungen aus Sekundärphasen, wie im Abschnitt 4.2.2 schon erwähnt wurde. Diese Sekundärphasen können sowohl in Form von Nanopartikeln mit einer Größe von etwa  $10 \text{ nm}$ , als auch in Form von größeren Ausscheidungen gebildet werden [26, 54]. Jeder Nanopartikel wirkt als Pinning-Zentrum. Große

Ausscheidungen hingegen führen zu Verzerrungen/Spannungen des REBCO-Gitters, die wiederum als Pinning-Zentren wirken. Darüber hinaus enthalten die Schichten aufgrund des Wachstums auf einer verkippten Stufenfläche eine Vielzahl von Korngrenzen [55], die entscheidend zum Pinning beitragen. Die beschriebenen Defekte wirken alle als Pinning-Zentren. Je nach Art und Verteilung der Defekte können diese sowohl isotrop als auch unter einem bestimmten Neigungswinkel des Magnetfeldes wirken [26].

Jedoch wirken nicht alle REBCO-Kristalldefekte als effektive Pinning-Zentren, die zu einer  $J_c$ -Erhöhung führen. Beispielsweise können Korngrenzen mit einem großen Winkel zwischen den einzelnen Körnern zu einer Reduzierung des  $J_c$ -Wertes führen [13]. Für REBCO-Schichten, die auf ISD-basierten Pufferschichten hergestellt sind, wirken sich Korngrenzen mit Winkeln von  $\geq 10^\circ$  kritisch auf das  $J_c$  aus. Wenn also die Halbwertsbreite der in-plane Textur  $> 10^\circ$  ist, sollte ein größerer Anteil solcher kritischer Korngrenzenwinkel in der Schicht vorhanden sein [58]. Die in-plane Textur der supraleitenden Schicht hängt von der Textur der Pufferschichten und von den REBCO-Abscheidungsbedingungen ab [59]. Darüber hinaus haben, bei nicht optimaler Stöchiometrie oder Abscheidebedingungen abgeschiedene Schichten, eine große Anzahl Gitterstörungen, die die supraleitenden Eigenschaften beeinträchtigen. Dazu gehören Verzerrungen von  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, Stapelfehler und  $a$ -Achsen orientierte Körner, die die supraleitenden Eigenschaften beeinträchtigen [55, 60]. Letztere sind für das Erreichen hoher  $J_c$ -Werte besonders schädlich. Diese fehlorientierten Körner werden in Form von Platten gebildet, die senkrecht zu den  $ab$ -Ebenen orientiert sind. Sie erschweren daher nur den Stromfluss ohne zum Pinning wesentlich beizutragen [51]. Somit kann eine Verbesserung des  $J_c$  nur dann erwartet werden, wenn die Schichttextur verbessert und die  $a$ -Achsen orientierten Körner unterdrückt werden, was durch eine Optimierung der Abscheideparameter von REBCO-Schichten erreicht werden kann.

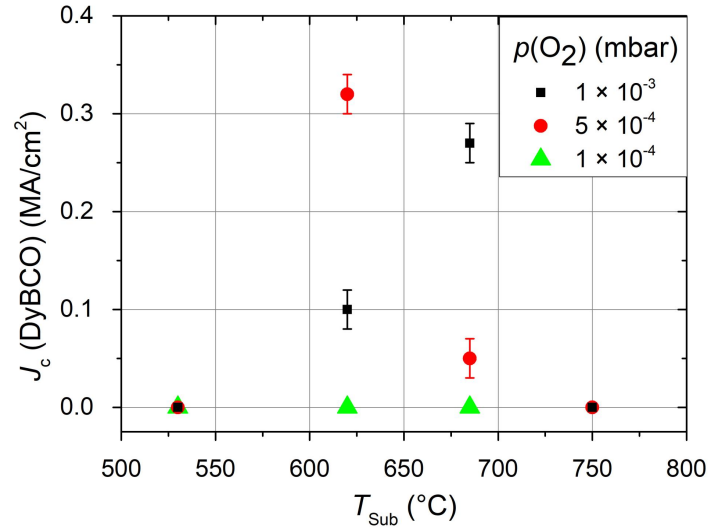
## 4.3 Heteroepitaktisches Wachstum der REBCO-Schichten

In diesem Kapitel wird das Wachstum von DyBCO-Filme auf einem 12 mm breiten Hastelloy C276 Metallband mit biaxial texturierten ISD-MgO/DECK-MgO Pufferschichten beschrieben. ISD-MgO und DECK-MgO Schichten wurden bei optimierten Wachstumsbedingungen in der THEVA Produktion abgeschieden. Alle Substrate für die Versuche in diesem Kapitel wurden aus demselben Band mit gleichförmiger MgO-Textur geschnitten. Damit soll jeglicher Substrateinfluss auf die Eigenschaften der darauf abgeschiedenen Schichten vermieden werden. Die in-plane und out-of-plane Texturwerte von ISD-MgO (002) betragen jeweils  $\Delta\phi = 9,5^\circ$  und  $\Delta\chi = 4,5^\circ$ .

### 4.3.1 Sauerstoffdruck und Substrattemperatur

Bei der Abscheidung der DyBCO-Filme wurde sowohl die Substrattemperatur im Bereich von  $530^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  als auch der Sauerstoffdruck von  $1 \times 10^{-4}$  mbar bis  $1 \times 10^{-3}$  mbar variiert. Die Verdampfungsrate war, wenn nichts anderes angegeben ist, ca.  $1 \text{ \AA/s}$ . Die Stöchiometrie des Granulats betrug  $\text{Dy} : \text{Ba} : \text{Cu} = 20 : 25 : 55$  und die Schichtdicke der Filme 220 nm.

Die kritische Stromdichte der DyBCO Filme innerhalb des oben genannten Parameterbereichs ist in Abb. 4.3 dargestellt. Alle Filme, die im gesamten Temperaturbereich bei



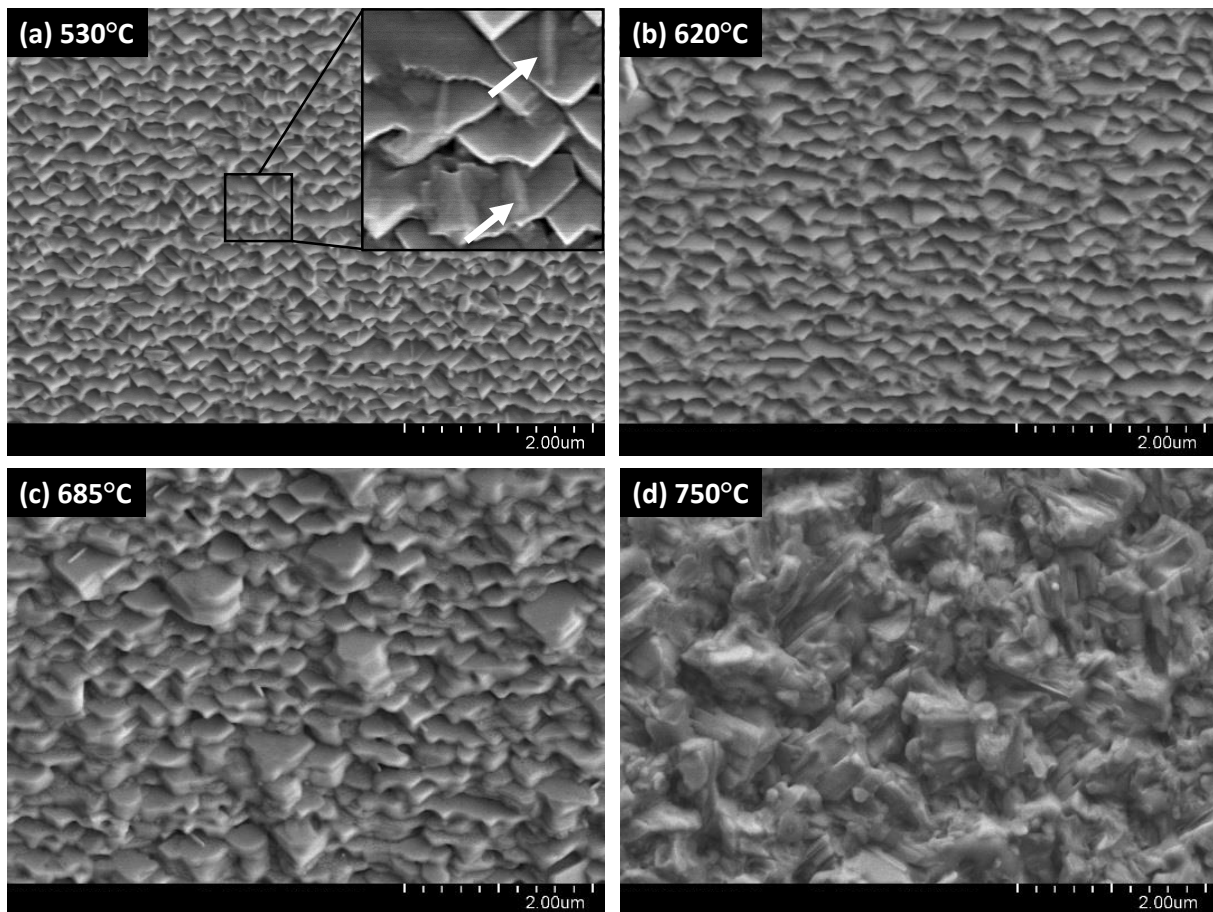
**Abb. 4.3:** Die kritische Stromdichte von DyBCO-Filmen als Funktion der Substrattemperatur für verschiedene Sauerstoffdrücke.

$p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden wurden, sind nicht supraleitend. Gleiches gilt für alle DyBCO-Schichten, die bei einer Substrattemperatur von  $530^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  beschichtet wurden. Dies führt zu folgenden Randbedingungen für das Wachstum von DyBCO-Filmen:  $530^\circ\text{C} < T_{\text{Sub}} < 750^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) \geq 5 \times 10^{-4}$  mbar. Supraleitende Filme mit einer kritischen Stromdichte von etwa  $0,3 \text{ MA/cm}^2$  wurden bei höheren Drücken und im Temperaturbereich von  $620^\circ\text{C}$  bis  $685^\circ\text{C}$  erhalten.

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Oberflächenmorphologie der Schichten folgt einem allgemeinen Muster, weshalb nur die Proben, die bei einem Sauerstoffdruck von  $1 \times 10^{-3}$  mbar abgeschieden wurden, genauer betrachtet werden (Abb. 4.4 a-d). Alle Proben, mit Ausnahme derjenigen, die bei  $750^\circ\text{C}$  beschichtet wurde, weisen glatte Terrassen mit ausgeprägten Kanten und nach unten gerichteten Spitzen auf. Sie reproduzieren daher die Morphologie der darunterliegenden MgO Pufferschicht.

Die Schicht, die bei  $530^\circ\text{C}$  gewachsen wurde, weist viele Fehlorientierungen auf, die aufgrund der geringen Oberflächendiffusion von adsorbierten Partikel bei dieser Temperatur gebildet wurden. Mit zunehmender Temperatur bis auf  $685^\circ\text{C}$  nimmt auch die Oberflächendiffusionslänge der Partikel zu. Demzufolge wächst die Anzahl der Teilchen, die in energetisch günstigen Positionen (Knick- und Stufenstellen) eingebettet sind. Somit nimmt die Anzahl von Fehlorientierungen und Defekten im Kristall ab, was die Zunahme der kritischen Stromdichte auf  $0,27 \text{ MA/cm}^2$  im Temperaturbereich von  $530^\circ\text{C}$  bis  $685^\circ\text{C}$  erklärt. Außerdem wachsen aufgrund der verbesserten Oberflächendiffusion kleine Terrassen zu größeren zusammen, wodurch sich ihre Gesamtzahl reduziert.

Die Morphologie der DyBCO Schicht, die bei  $750^\circ\text{C}$  gewachsen wurde, zeigt keine charakteristischen Terrassen mehr. DyBCO zerfällt bei dieser Temperatur in verschiedene Phasen, wie in REM-Bilder, die mit einem Rückstreuielektronendetektor (BSE) gemacht wurden, sichtbar ist (Abb. 4.5). Während die Oberfläche der Probe, die bei  $685^\circ\text{C}$  beschichtet wurde, Bereiche mit nur leicht unterschiedlichen Grautönen aufweist, zeigen sich bei der Schicht, die bei  $750^\circ\text{C}$  abgeschieden wurde, zwei Bereiche mit deutlich verschiedenen Graustufen, die durch scharfe Grenzen getrennt sind. Dies deutet auf die Bildung von mindestens zwei Phasen hin, in Übereinstimmung mit dem Stabilitätsdiagramm. Bei hohen Temperaturen zersetzt sich die DyBCO Phase gemäß folgender Reaktion:

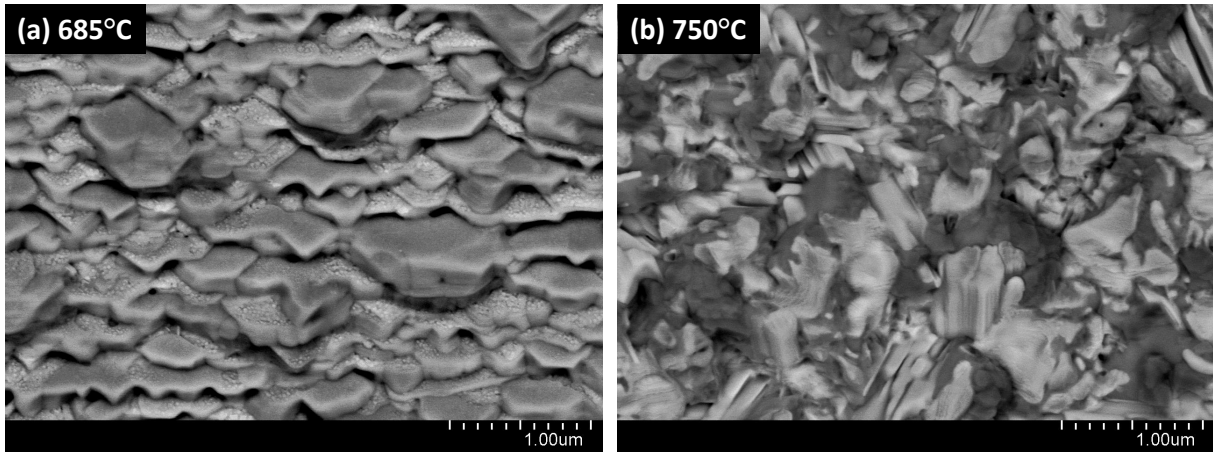


**Abb. 4.4:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von DyBCO-Schichten, die bei einem Sauerstoffdruck von  $1 \times 10^{-3}$  mbar bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Die Pfeile im Nebenbild von (a) markieren Fehlorientierungen. Die Bilder wurden im REM mit dem Sekundärelektronendetektor aufgenommen.

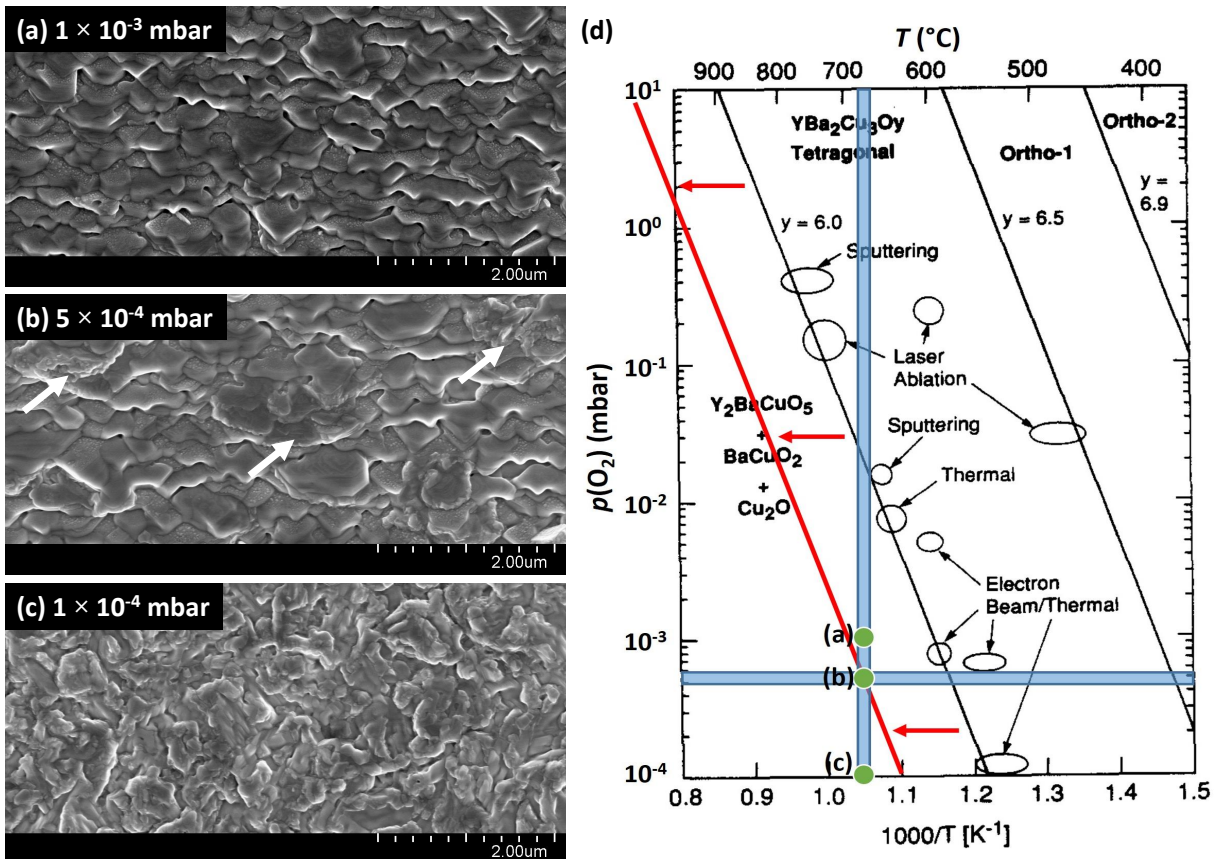


Eine vergleichbare Zersetzung von DyBCO-Schichten kann beobachtet werden, wenn der Sauerstoffdruck bei einer gegebenen Substrattemperatur von  $685^\circ\text{C}$  variiert wird, wie in Abb. 4.6 (a-c) dargestellt ist. Während die Probe, die bei  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$  mbar beschichtet wurde, eine regelmäßige und kristalline Terrassenmorphologie aufweist, wird die DyBCO Phase in der Schicht, die bei  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden wurde, vollständig zersetzt. Die dritte Probe, die bei einem mittleren Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-4}$  mbar gewachsen wurde, zeigt überwiegend eine kristalline Struktur mit der typischen Ausbildung von Terrassen, an einigen Stellen beginnt sich jedoch DyBCO bereits zu zersetzen. Die beobachteten morphologischen Veränderungen, die durch eine Reduktion des Sauerstoffdrucks bei  $T_{\text{Sub}} = 685^\circ\text{C}$  verursacht wurden, deuten auf eine allmähliche Zunahme der Sekundärphasen in der DyBCO - Schicht hin und sind für die beobachtete  $J_c$  - Reduzierung verantwortlich (Abb. 4.3).

Die Stabilitätsbereiche von YBCO und DyBCO hinsichtlich Sauerstoffdruck und Substrattemperatur sind im Stabilitätsdiagramm in Abb. 4.6 (d) detailliert dargestellt. Mit den gezeigten Daten kann die Stabilitätslinie der DyBCO-Schicht skizziert werden, indem die Stabilitätslinie der tetragonalen YBCO Phase leicht nach links, in Richtung höhe-



**Abb. 4.5:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von DyBCO-Schichten, die bei  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$  mbar und (a) 685°C und (b) 750°C abgeschieden wurden. Die Bilder wurden mit einem BSE-Detektor aufgenommen. (b) Die Bereiche mit unterschiedlichen Graustufen, getrennt durch scharfe Grenzen, entsprechen zwei verschiedenen Phasen.



**Abb. 4.6:** (a)-(c): REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von DyBCO-Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 685°C und verschiedenen Sauerstoffdrücken abgeschieden wurden. Die Pfeile in (b) markieren Bereiche, in denen sich DyBCO zersetzt. (d) Stabilitätsdiagramm nach Hammond und Bormann [43]. Die rote Linie ist die verschobene Stabilitätslinie für die tetragonale  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Phase. Die grünen Punkte zeigen die Wachstumsbedingungen der Filme aus Bilder (a)-(c).

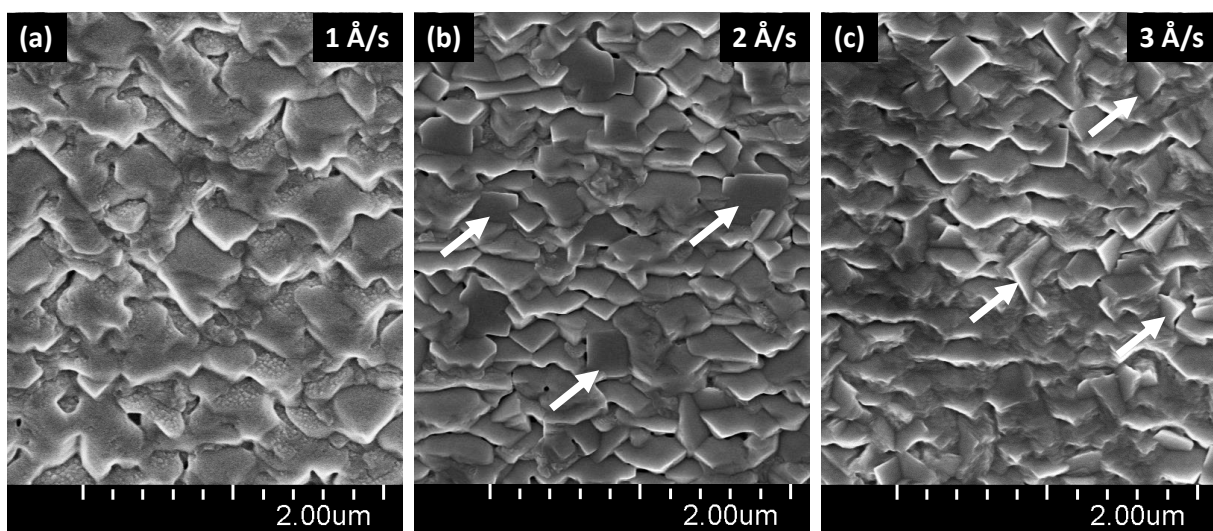
rer Temperaturen verschoben wird. Diese resultierende DyBCO-Stabilitätslinie stimmt mit den veröffentlichten Korrekturen des REBCO Stabilitätsdiagramm überein, wenn das Seltenerdelement durch eines mit einem größeren Ionenradius ersetzt wird (siehe Abschnitt 4.2.1).

### 4.3.2 Abscheiderate

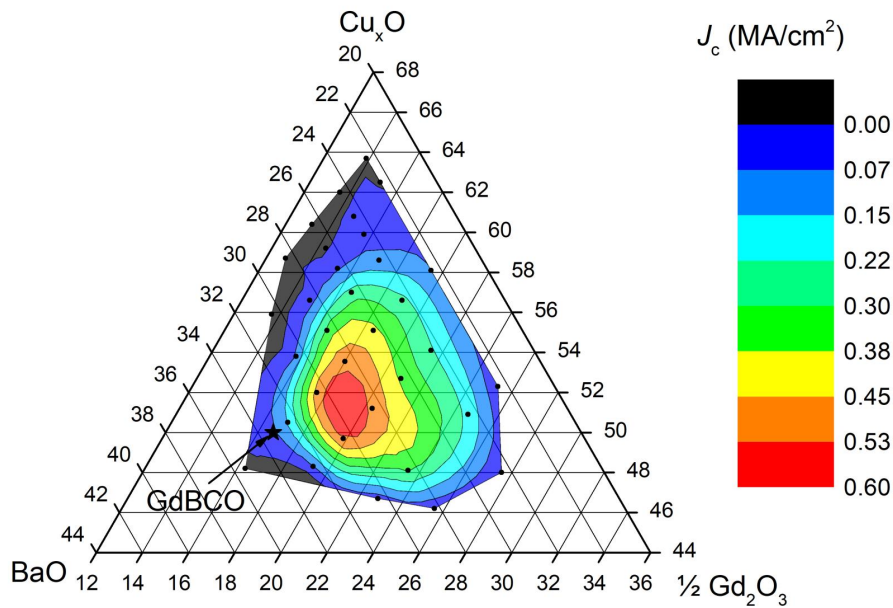
Neben den Zustandsvariablen Temperatur und Sauerstoffdruck wirkt sich auch die Abscheiderate auf die supraleitenden Eigenschaften der DyBCO-Filme aus. Da die Diffusionslänge der adsorbierten Moleküle umgekehrt proportional zur Abscheiderate ist, sollten sich die kristallinen Eigenschaften der Filme mit variierender Depositionsrate ändern. Basierend auf den optimalen Beschichtungsparametern ( $1 \times 10^{-3}$  mbar,  $685^\circ\text{C}$ ) wurde die Verdampfungsrate allmählich von  $1 \text{ \AA/s}$  über  $2 \text{ \AA/s}$  auf  $3 \text{ \AA/s}$  erhöht. Wie erwartet entwickeln sich mit zunehmender Abscheiderate fehlorientierte Körner/Bereiche, deren Dichte auf der Oberfläche entsprechend steigt (Abb. 4.7). Obwohl die Filme eine kritische Temperatur von  $83 \text{ K}$  bei  $2 \text{ \AA/s}$  und  $81 \text{ K}$  bei  $3 \text{ \AA/s}$  haben, ist die kritische Stromdichte bereits in Filmen, die bei  $2 \text{ \AA/s}$  gewachsen wurden, nicht mehr messbar. Es besteht also eine vergleichbare Situation wie bei hetero-epitaktischem Wachstum von REBCO-Schichten mit einer Sauerstofftasche, denn diese können ebenfalls nur mit einer geringen Abscheiderate hergestellt werden [29]. Dies deutet darauf hin, dass bei unterschiedlichen Materialien von Substrat und Film mit einer großen Gitterfehlpassung eine geringe Abscheiderate notwendig ist, um eine Spannungsrelaxation zu ermöglichen. Anderenfalls wird die Bildung von Defekten begünstigt.

### 4.3.3 Schichtstöchiometrie

Die Größe des zulässigen Stöchiometriebereichs zur Bildung von HTS-Filmen mit hohem  $J_c$  ist bei der Elektronenstrahlverdampfung auf großen Flächen besonders interessant. Für die Produktion ist nur eine große Abscheidefläche (z. B.  $20 \times 20 \text{ cm}^2$ ) wirtschaftlich attraktiv [61]. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Schichtstöchiometrie auf ihre kritische Stromdichte untersucht. Die Dicke der abgeschiedenen Filme betrug dabei ca.  $500 \text{ nm}$ .



**Abb. 4.7:** REM-Bilder von DyBCO-Filmen, die bei verschiedenen Verdampfungsraten gewachsen wurden. Die Fehlorientierungen sind mit Pfeilen markiert.



**Abb. 4.8:** Die Verteilung der kritischen Stromdichte von GdBCO-Schichten in Abhängigkeit von ihrer Stöchiometrie in einem ternären Diagramm  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$ . Weiße Punkte entsprechen der Stöchiometrie gemessener Proben. Der schwarze Stern markiert die  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Phase.

Da eine Auswahl von GdBCO-Granulaten mit unterschiedlicher Zusammensetzung bereits verfügbar war, wurde für diese Versuche GdBCO-Granulat verwendet, um die Stöchiometrie der Precursor über einen weiten Bereich variieren zu können. Die oben genannten optimalen Beschichtungsparameter von DyBCO-Schichten sind dabei für das Wachstum von GdBCO geeignet, da die Stabilitätslinie von GdBCO im Vergleich zu DyBCO zu noch höheren Temperaturen verschoben ist (siehe Abschnitt 4.2.1).

Die Verteilung der kritische Stromdichte von GdBCO-Schichten in Abhängigkeit von ihrer Stöchiometrie ist in einem ternären Diagramm  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$  in Abb. 4.8 dargestellt. Der  $J_c$ -Wert erreicht ein Maximum von  $0,6 \text{ MA/cm}^2$  in einem kreisförmigen Bereich, der um die Zusammensetzung  $\text{Gd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 19,1 : 29,5 : 51,4$  zentriert ist. Diese Stöchiometrie hat einen Überschuss an Kupfer und Gadolinium im Vergleich zur Gd123 Phase. Die Schichten mit einer solchen Zusammensetzung enthalten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cu}_x\text{O}$ -Einschlüsse, die beim GdBCO-Wachstum auf ISD-MgO Puffer mit der supraleitenden Phase überwachsen werden (siehe Abschnitt 4.2.2).

Supraleitende Filme mit hoher kritischer Stromdichte werden mit einem Überschuss an Kupfer und Gadolinium im Vergleich zur stöchiometrischen Gd123 Phase gebildet. Der Stöchiometriebereich für das Wachstum gut orientierter GdBCO-Filme kann ungefähr auf den Bereich mit  $\text{Gd} \geq 16,7\%$ ,  $\text{Cu} \geq 49,5\%$  und  $\text{Ba} \leq 31\%$  begrenzt werden. Sinkt der Gd- bzw. Cu-Gehalt unter die genannten Werte führt dies zu einer raschen Abnahme der kritischen Stromdichte. Hinsichtlich der Abnahme des Ba-Gehalts zeigt sich aber ein weniger kritisches Verhalten, denn die kritische Stromdichte nimmt dabei weit weniger drastisch ab. Insgesamt kann in einem relativ großen Stöchiometriebereich die Bildung von gut supraleitenden Schichten erreicht werden.

Bei der Elektronenstrahlverdampfung von REBCO wird in einem Beschichtungsbereich von  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  eine Stöchiometrievariation, verursacht durch die Verdampfungsverfahren, von maximal 3 % erwartet [33]. Eine kritische Stromdichte der abgeschiedenen Schichten

von  $> 75\%$  des maximalen  $J_c$ -Wertes sollte entsprechend Abb. 4.8 ohne weiteres erreichbar sein. Dabei ist eine Stöchiometrie zu wählen, die insbesondere einen ausreichenden Cu- bzw. Gd-Gehalt aufweist.

Bei den oben gezeigten Ergebnissen muss angemerkt werden, dass der Maximalwert der kritischen Stromdichte der GdBCO-Schichten  $J_c = 0,6 \text{ MA/cm}^2$  beträgt, was eine Verdopplung gegenüber den DyBCO-Filme darstellt. Dies lässt sich durch die unterschiedliche Mikrostruktur von dünnen und dicken Schichten (GdBCO: 500 nm; DyBCO: 200 nm) erklären. Die Erklärung dafür folgt in Abschnitt 4.4.1.1.

#### 4.3.4 Stöchiometrieübertrag

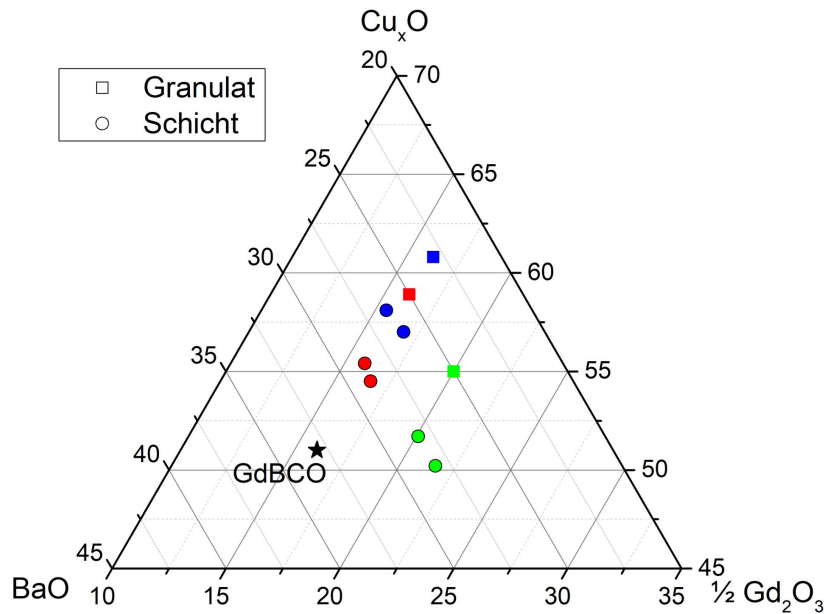
Wenn das GdBCO-Granulat mit dem Elektronenstrahl verdampft wird, unterscheidet sich gemäß ICP-Messung die Zusammensetzung des Films von der Zusammensetzung des Granulats. Die Schichten haben ein Kupferdefizit und einen Bariumüberschuss im Vergleich zum verdampften Material, unabhängig von seiner ursprünglichen Zusammensetzung (Abb. 4.9). Die Gadoliniummenge bleibt dabei in den abgeschiedenen Schichten und dem Granulat fast unverändert. Der beobachtete Stöchiometrieübertrag wird durch die Fraktionierung von Oxiden bei der Granulatverdampfung mit dem Elektronenstrahl verursacht, die in Abschnitt 3.1.1.2 beschrieben ist. In Rahmen des Verdampfungsmodells lässt sich der beobachtete Kupfermangel in den Schichten im Vergleich zum Granulat aus der ungerichteten Verdampfung von kupferhaltigen Partikel erklären (siehe Abschnitt 3.1.1.2). Die gleichzeitige Zunahme des Bariumgehalts bei unverändertem Gadoliniumanteil deuten auf einen Zusammenhang zwischen den Verdampfungsmechanismen von Barium und Kupfer hin. Außerdem wurde festgestellt, dass metallisches Kupfer, das beim Schmelzen des Granulats gebildet wird, gut am gekühlten Tiegel haftet, der ebenfalls aus Kupfer besteht. Dies könnte auch zum beobachteten Kupfermangel in den Filme führen. Darüber hinaus können auch unterschiedliche Haftkoeffizienten<sup>1</sup> der Partikel auf der Substratoberfläche die Schichtzusammensetzung beeinflussen. Wie im Abschnitt 4.1 beschrieben, werden beim Verdampfen einer Granulatspur mit einem Elektronenstrahl Gd und Ba in Form von Oxiden verdampft, während Kupfer sowohl als Oxid als auch in metallischer Form verdampft werden kann. Die Haftkoeffizienten für diese Partikel unter den verwendeten Beschichtungsbedingungen sind allerdings unbekannt. Sie sollten jedoch voneinander verschieden sein, da die Haftkoeffizienten unter anderem von der Auftreffrate, bzw. der kinetischen Energie der Partikel abhängen, welche wiederum vom Dampfdruck und dem Molekulargewicht der Partikel abhängig ist [62]. Nach unseren Versuchen ändert sich jedoch die Filmzusammensetzung bei Substrattemperaturen von  $300^\circ\text{C}$  und  $675^\circ\text{C}$  nicht, was bei unterschiedlichen Haftkoeffizienten der aufgedampften Partikel beobachtet werden sollte. Dies deutet darauf hin, dass der Beitrag der unterschiedlichen Haftkoeffizienten zum Stöchiometrieübertrag deutlich kleiner ist als die räumliche Verdampfungstrennung und das Anhaften des metallischen Kupfers aus der Schmelze am Tiegel.

Beachtenswert ist die Reproduzierbarkeit der Film-Zusammensetzungen mit einer Variation von nur  $1,5\%$  (Abb. 4.9). Die Streuung der gemessenen Werte entsteht durch die oben beschriebene ungerichtete Verdampfung, die Anlagerung von Kupfer aus der Schmelze an den Kupfertiegel sowie durch Schwankungen des Verdampfungsprozesses selbst. Diese Schwankungen umfassen das Herausschleudern von Granulat aus der Verdampfungszone und die chaotische Bewegung der Schmelztropfen im Strahlbereich.

---

<sup>1</sup>Der Haftkoeffizient ist das Verhältnis der Anzahl der Partikel, die in die Schicht eingebaut werden, zur Gesamtzahl der Partikel, die auf ihre Oberfläche auftreffen.





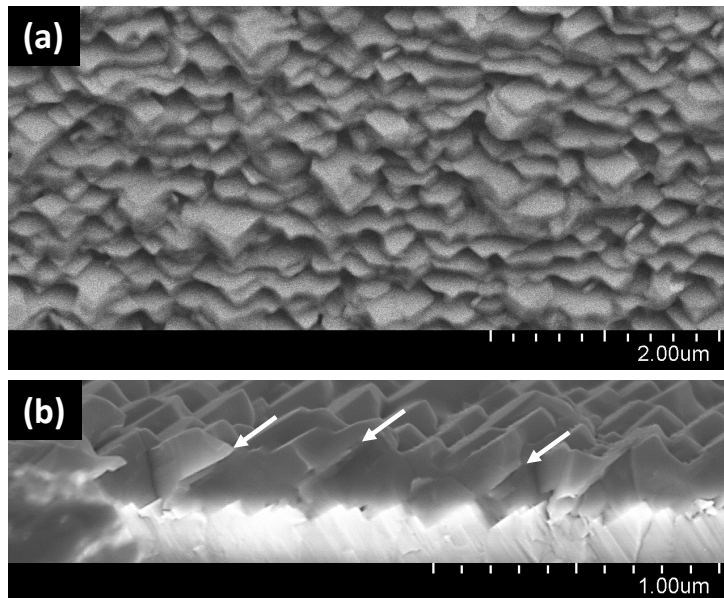
**Abb. 4.9:** Die Zusammensetzung des Granulats und der abgeschiedenen Dünnschichten sind im ternären Phasendiagramm  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$  gezeigt. Für verschiedenen Granulatzusammensetzung (rot, blau, grün) wurden jeweils zwei Experimente durchgeführt, die jeweils zu einer ähnlichen Zusammensetzung der Schicht geführt haben.

## 4.4 Homoepitaktisches Wachstum der REBCO-Schichten

In diesem Kapitel werden die Parameter des homoepitaktischen Wachstums von DyBCO-Filme auf DyBCO-Keimschichten ohne Sauerstoffdose untersucht und mit den heteroepitaktischen Wachstumsparametern verglichen. Von besonderem Interesse für die wirtschaftliche Anwendung ist die Erhöhung der Abscheiderate, die beim heteroepitaktischen Wachstum auf  $1 \text{ \AA}/\text{s}$  begrenzt ist.

Für die Beschichtungen in diesem Kapitel wurde prinzipiell das gleiche Substrat mit Pufferschichten wie beim heteroepitaktischen Wachstum verwendet (siehe Abschnitt 4.3). Im Gegensatz zum heteroepitaktischen Wachstum wurde jedoch vor der Beschichtung von DICK-DyBCO eine DyBCO-Keimschicht auf die Pufferschichten abgeschieden. Die DyBCO-Keimschicht wurde in einer HTS-IV Anlage mit einer Sauerstofftasche mittels Elektronenstrahlverdampfung von Granulat mit der Zusammensetzung  $\text{Dy} : \text{Ba} : \text{Cu} = 20 : 25 : 55$  gewachsen (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Keimschichtoberfläche besteht aus glatten und gleichmäßig verteilten Terrassen mit scharfen Kanten und Spitzen (Abb. 4.10). Die kritischen Parameter der DyBCO-Keimschicht mit einer Dicke von  $200 \text{ nm}$  waren  $J_c \approx 0,2 \text{ MA}/\text{cm}^2$  und  $T_c = 86,3 \text{ K}$ .

Für das homoepitaktische Wachstum der anschließenden DyBCO-Beschichtungen wurde ebenfalls das Granulat mit der Stöchiometrie  $\text{Dy} : \text{Ba} : \text{Cu} = 20 : 25 : 55$  verwendet, die Abscheiderate betrug  $\leq 3 \text{ \AA}/\text{s}$ . Die Filme hatten eine Dicke von insgesamt  $450 \text{ nm}$ , davon waren  $200 \text{ nm}$  KEIM-DyBCO und  $250 \text{ nm}$  homoepitaktisches DyBCO. Die Substrattemperatur wurde von  $500^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  bei drei verschiedenen Sauerstoffdrücken,  $1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  und  $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ , variiert.



**Abb. 4.10:** (a) REM-Aufnahmen der Oberfläche und (b) des Querschnitts (Bruchkante) von einer DyBCO-Keimschicht auf ISD-MgO/DECK-MgO-Pufferschichten. Die Pfeile zeigen die DyBCO-Korngrenzen, die durch die Probenpräparation sichtbar geworden sind.

## 4.4.1 Sauerstoffdruck und Substrattemperatur

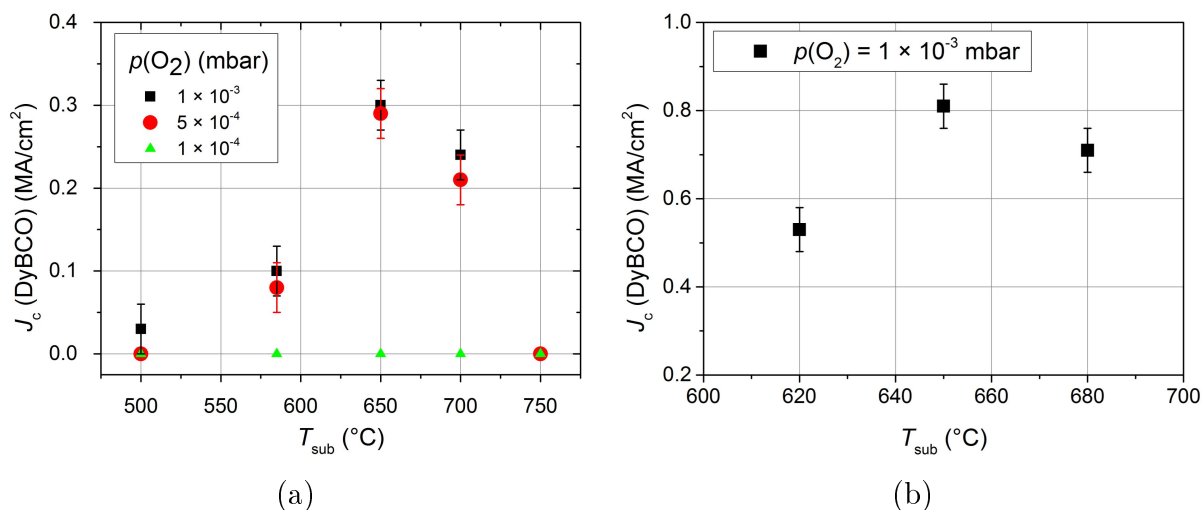
### 4.4.1.1 Supraleitende Eigenschaften

Supraleitende Schichten werden im Temperaturbereich von 585°C bis 700°C bei einem Sauerstoffdruck über  $5 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden (Abb. 4.11 a). Offensichtlich ist der Sauerstoffdruck von weniger als  $5 \times 10^{-4}$  mbar für die DyBCO Kristallbildung nicht ausreichend. Die  $J_c$ -Werte der Filme, die bei den Sauerstoffdrücken von  $5 \times 10^{-4}$  mbar und  $1 \times 10^{-3}$  mbar gewachsen wurden, sind nahezu gleich. Dies weist bei den verwendeten Abscheideraten darauf hin, dass eine Druckerhöhung keinen großen Einfluss auf die Stromtragfähigkeit der Schichten hat.

Bei einem Sauerstoffdruck  $p(\text{O}_2) \geq 5 \times 10^{-4}$  mbar wächst die kritische Stromdichte mit steigender Substrattemperatur bis zu einem Wert von 650°C an. Mit einer weiteren Temperaturerhöhung nimmt der  $J_c$ -Wert aufgrund der sukzessiven Zersetzung der DyBCO-Phase gemäß des Stabilitätsdiagramms wieder ab (siehe Abschnitte 4.2.1 und 4.3.1).

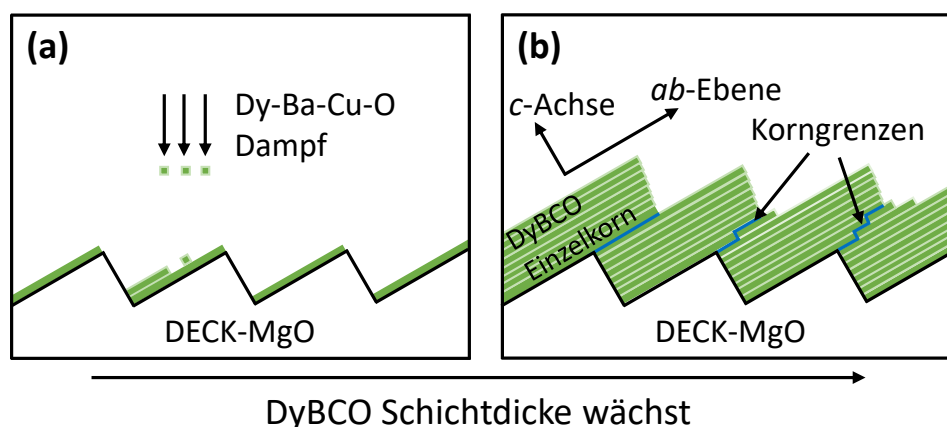
Das höchste Wert,  $J_c(\text{DyBCO}) = 0,3 \text{ MA/cm}^2$ , wurde bei  $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$  mbar erreicht. Dieser  $J_c$ -Wert ist jedoch im Vergleich zu den Literaturwerten von  $2 \text{ MA/cm}^2$  von Schichten, die mit einer Sauerstoffdosis in [54] beschichtet wurden, sehr gering. Mit der Erhöhung der Schichtdicke von 450 nm auf ca.  $1 \mu\text{m}$ , unter Beibehaltung der anderen Beschichtungsparameter, steigt jedoch der  $J_c$ -Wert der Schichten von  $0,3 \text{ MA/cm}^2$  auf  $0,8 \text{ MA/cm}^2$  (Abb. 4.11 b). Die Ursache für die niedrigen  $J_c$ -Werte bei relativ dünnen DyBCO-Filme, mit einer Dicke von weniger als 450 nm, scheint in ihrer Mikrostruktur begründet zu liegen.

Zur Erklärung wird das Schichtwachstum von DyBCO auf DECK-MgO Terrassen betrachtet, wie es in Abb. 4.12 schematisch dargestellt ist. Bei Beginn der Beschichtung wird auf jeder schrägen Terrasse ein einzelnes DyBCO-Korn gebildet (Abb. 4.12 a). Während der Beschichtung bilden sich aufgrund der anisotropen Wachstumsgeschwindigkeiten



**Abb. 4.11:** (a) Abhängigkeit der kritischen Stromdichte (77 K, Nullfeld) der DyBCO-Schichten von der Substrattemperatur bei drei Sauerstoffdrücken. Die Gesamtdicke der DyBCO-Schichten ist ca. 450 nm. (b)  $J_c$ -Daten bei  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$  mbar für Schichten mit einer Dicke von  $1 \mu\text{m}$ .

von DyBCO längliche Körner, die allmählich zusammenwachsen (Abb. 4.12 b). Bei kleinen Filmdicken ist es kaum möglich festzustellen, wie durchgängig die Schicht ist und welche Querschnittsfläche sie hat. Der Wert des kritischen Stroms hängt von der Schichtkontinuität und der Korngrenzenfläche ab, da der Schichtquerschnitt an den Korngrenzen minimal ist. Aus diesem Grund können die  $J_c$ -Werte, die für DyBCO-Filme mit einer Schichtdicke von bis zu 450 nm bestimmt wurden, unterschätzt sein. Bei der Fortsetzung der Beschichtung wird der Film durchgängig und es ändert sich die Steigung der Korngrenzen (Abschnitt 4.2.2). Somit wird die Korngrenzenfläche mit der Schichtstärke vergleichbar und die  $J_c$ -Werte werden repräsentativ. Einzelne Körner und die Grenzflächen dazwischen sind in einem Querschnitt der 200 nm dicken Schicht in Abb. 4.10 deutlich sichtbar. Eine detaillierte Untersuchung der Mikrostruktur mittels TEM kann in Ref. [55] gefunden werden.



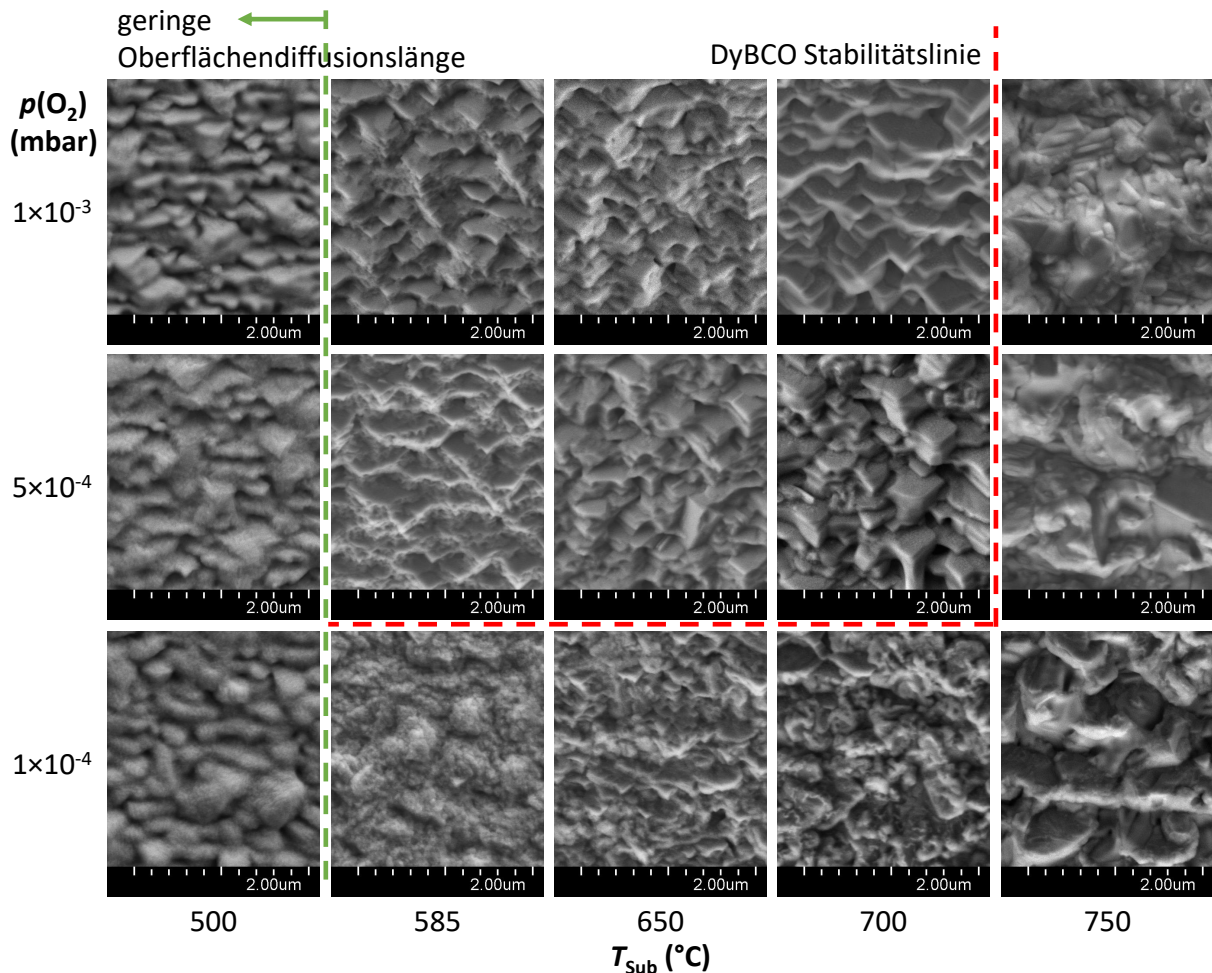
**Abb. 4.12:** Die Entwicklung der DyBCO-Schichtdicke bei der Verdampfung aus der Gasphase auf den schrägen Terrassen von ISD-MgO/DECK-MgO Pufferschichten. Die verschiedenen Körner der DyBCO sind grün und die Korngrenzen blau dargestellt.

Die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte  $J_c$  von der Substrattemperatur und bei variierenden Sauerstoffdrücken, ist für das homo- und heteroepitaktische Wachstum ähnlich. Dies weist darauf hin, dass unter sonst gleichen Bedingungen das Wachstum und der DyBCO-Stabilitätsbereich von intrinsischen HTS-Eigenschaften, und von nicht der Unterlage, abhängig sind.

#### 4.4.1.2 Morphologie der Schichten

Die Oberflächenmorphologie der im Temperaturbereich von 585°C bis 700°C und bei Drücken über  $5 \times 10^{-4}$  mbar hergestellten DyBCO-Schichten ist nahezu gleichbleibend (Abb. 4.13). Die Schichten bestehen aus glatten Terrassen mit scharfen Kanten, d.h. die Substratoberfläche wird im Großen und Ganzen nachgebildet.

Bei allen Versuchen mit  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-4}$  mbar und ebenso bei allen Proben, die bei  $T_{\text{Sub}} = 750^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, konnte kein texturiertes Wachstum von DyBCO beobachtet werden, da die DyBCO Phase bei diesen Bedingungen nicht stabil ist (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Oberflächen der Filme, die bei 500°C und beliebigem Druck beschichtet wurden, bilden die Unterlage nach. Sie bestehen jedoch aus rauen Terrassen mit abgerundeten Kanten und Spitzen, da die Partikel bei niedrigen Substrattemperaturen ei-



**Abb. 4.13:** REM-Aufnahmen der Oberflächen von 250 nm dicken DyBCO-Filmen, die auf einer 200 nm dicken DyBCO-Keimschicht bei verschiedenen Substrattemperaturen und Sauerstoffdrücken abgeschieden wurden.

ne kurze Oberflächendiffusionslänge haben und nahe der Adsorptionsstelle in die Schicht eingebaut werden. Aus diesem Grund sind die resultierenden Schichten nicht supraleitend.

Somit können REM-Bilder als Leitfaden zur Beurteilung der Qualität von DyBCO-Schichten und bei der Parameteroptimierung verwendet werden. Supraleitende DyBCO-Schichten mit einem  $J_c > 0 \text{ MA/cm}^2$  haben eine Terrassenstruktur mit scharfen Kanten und Spitzen. Bei zu niedrigen Temperaturen sind die Ecken und Kanten der Terrassen abgerundet, bei zu hohen Temperaturen und/oder zu niedrigen Drücken bilden sich gar keine Terrassen aus.

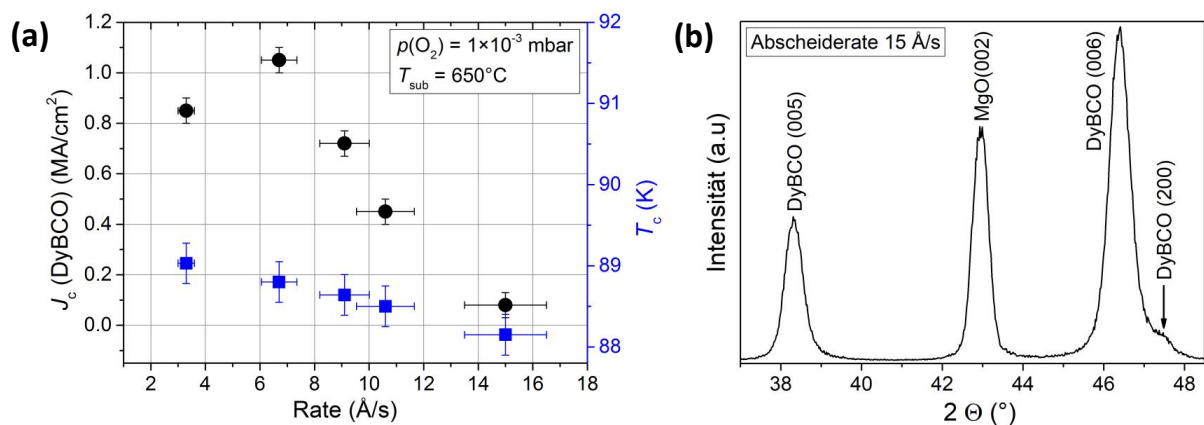
## 4.4.2 Abscheiderate

### 4.4.2.1 Leitfähigkeit und Morphologie der Schichten

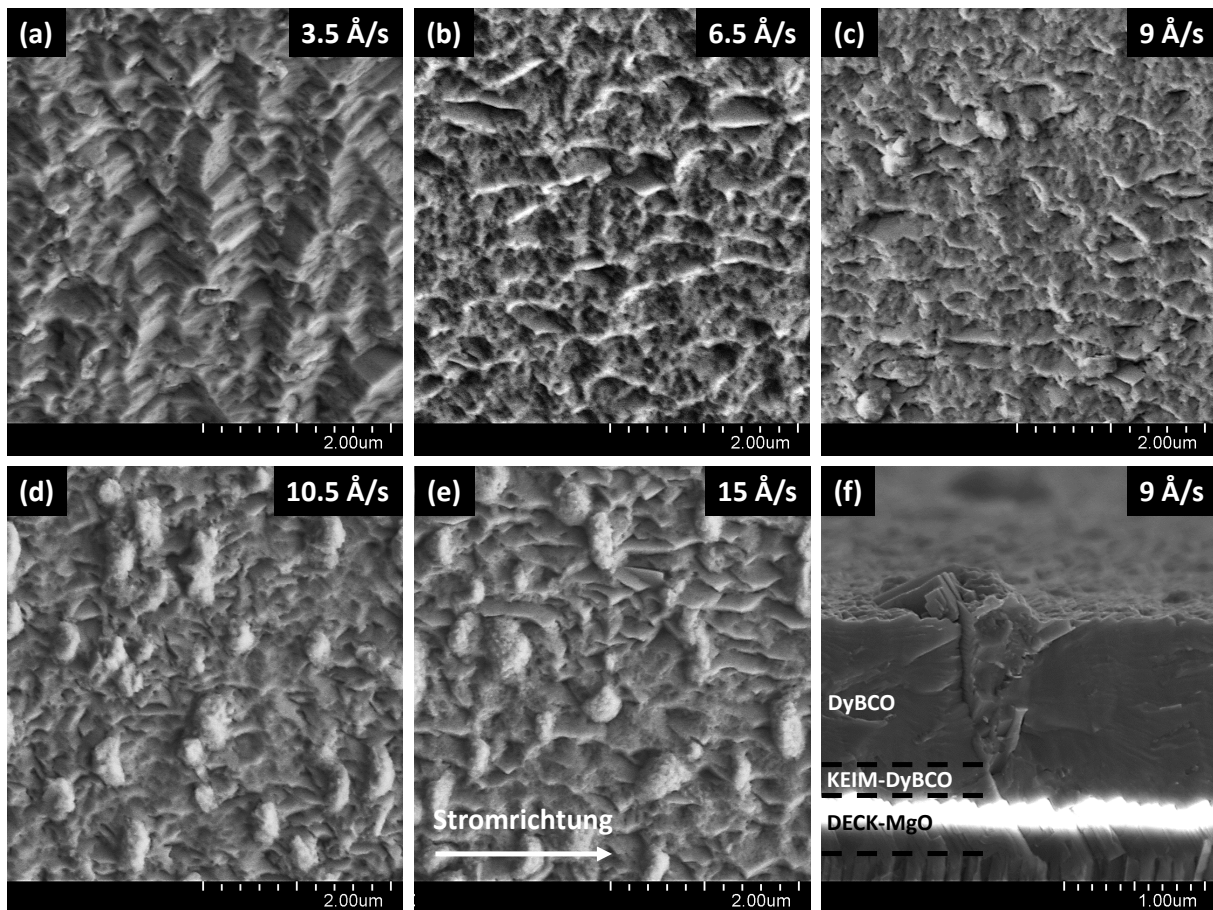
DyBCO-Filme mit einer Dicke von  $1,3 \mu\text{m}$ , die auf einer DyBCO-Keimschicht beschichtet wurden, sind bei Abscheideraten von bis zu  $15 \text{ \AA/s}$  supraleitend (Abb. 4.14 a). Bemerkenswert ist, dass die maximale Abscheiderate beim Wachstum von DyBCO direkt auf DECK-MgO (mit einem  $J_c > 0 \text{ MA/cm}^2$ ) nur  $1 \text{ \AA/s}$  betrug (siehe Abschnitt 4.3.2). Offensichtlich unterscheiden sich die zulässigen Abscheideraten bei homo- und heteroepitaktischem Wachstum aufgrund der unterschiedlichen Unterlage. Dadurch kann sich der Wachstumsmechanismus der Schichten sowie die Anzahl der gebildeten Defekte stark ändern [29].

Die kritische Stromdichte der Schichten steigt mit der Erhöhung der Abscheiderate von  $3,5 \text{ \AA/s}$  auf  $6,5 \text{ \AA/s}$  trotz der  $T_c$ -Abnahme an. Für die Erklärung sollen die Versuchsdetails betrachtet werden. In diesem Versuch wurde die Rate durch die Erhöhung der Tiegeldrehgeschwindigkeit verändert, was die Zusammensetzung der Filme beeinflusst (siehe Abschnitt 4.4.2.2). Wir gehen davon aus, dass dieser  $J_c$ -Anstieg durch die Stöchiometrieänderung, die bei der Rate  $6,5 \text{ \AA/s}$  optimal ist, verursacht wurde.

Die kritische Temperatur und Stromdichte der Schichten nehmen mit zunehmender Abscheiderate über  $6,5 \text{ \AA/s}$  ab (Abb. 4.14 a). Gleichzeitig steigen die Anzahl und die Größe der Defekte in der DyBCO-Struktur an, wie es in Abb. 4.15 zu sehen ist. Diese Defekte



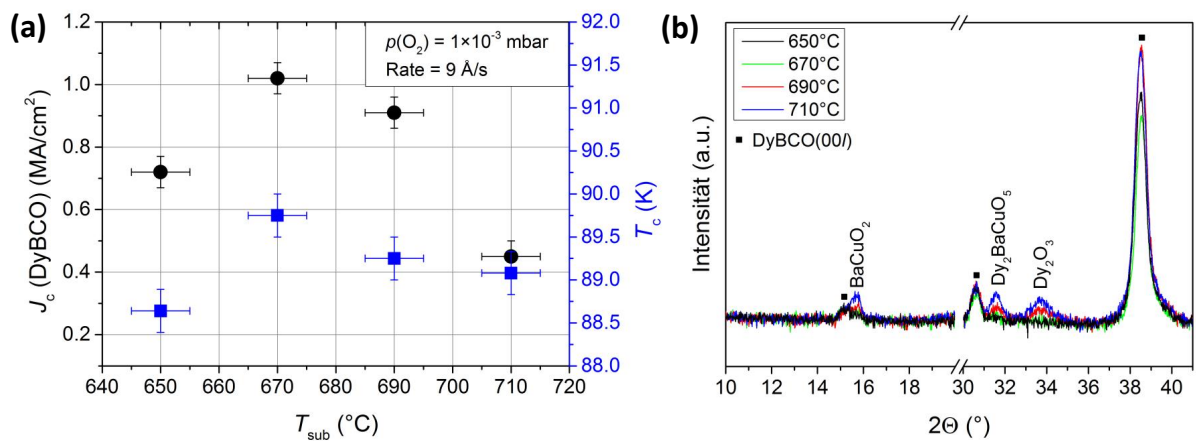
**Abb. 4.14:** (a) Abhängigkeit der gemessenen  $J_c$ - (Kreise) und  $T_c$ -Werte (Quadrate) von der Abscheiderate für  $1,3 \mu\text{m}$  dicke DyBCO-Schichten. Die Abscheiderate wurde durch die Tiegeldrehgeschwindigkeit erhöht. (b)  $\omega - 2\theta$  Röntgendiffraktogramm der mit  $15 \text{ \AA/s}$  abgeschiedenen DyBCO-Schicht. Der DyBCO (200) Reflex weist auf eine Bildung der  $a$ -Achsen orientierten Körner in dieser Schicht hin.



**Abb. 4.15:** REM-Aufnahmen der DyBCO-Filme, die mit verschiedenen Abscheideraten beschichtet wurden. Bei Abscheideraten über  $6,5 \text{ \AA/s}$  bilden sich die Defekte. Im Querschnitt (f) ist klar sichtbar, dass diese Defekte über der DyBCO-Keimschicht gebildet werden und mit zunehmender Schichtdicke wachsen.

werden auf der Keimschicht gebildet und wachsen mit der Schichtdicke auf (Abb. 4.15f). Außerdem sind diese Defekte senkrecht zum Stromfluss ausgedehnt (Abb. 4.15 e). Sie reduzieren das Volumen und die Querschnittsfläche des supraleitenden Schichtteils, was, unter Annahme einer unveränderten lokalen Stromdichte in den ungestörten Bereichen, eine kleinere Gesamt-Stromdichte zu Folge hat. Laut [60] begünstigen hohe Abscheideraten die Bildung der  $a$ -Achsen orientierten Körner in  $c$ -Achsen orientierten Schichten aufgrund einer Abnahme der Oberflächendiffusion von adsorbierten Partikeln. Die  $a$ -Achsenkomponente ist jedoch nur auf den Röntgendiffraktogramm der Probe sichtbar, die mit  $15 \text{ \AA/s}$  hergestellt wurde (Abb. 4.14 b). Für die Anwendung sind die Schichten ohne solche Defekte und die praktischen Methoden zur Beseitigung dieser Fehler von Interesse. Diese werden nachstehend besprochen.

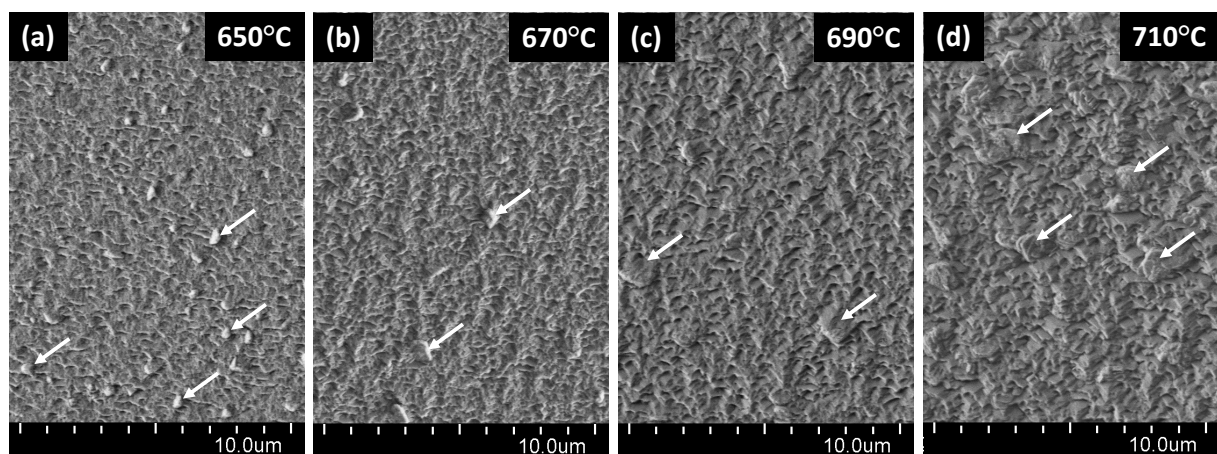
Beim Wachstum von DyBCO-Schichten mit einer konstanten Abscheiderate von  $9 \text{ \AA/s}$  wurde der Effekt der Substrattemperatur auf die Defektbildung untersucht. Bei einer Temperaturerhöhung um  $20^\circ\text{C}$  steigen  $T_c$  und  $J_c$  der Schichten von  $88,6 \text{ K}$  auf  $89,6 \text{ K}$  bzw. von  $0,7 \text{ MA/cm}^2$  auf  $1 \text{ MA/cm}^2$  an (Abb. 4.16 a). Gleichzeitig nimmt die Defektenzahl in den Filmen ab (Abb. 4.17 a und b). Offensichtlich werden beide Beobachtungen durch die Steigung der Oberflächendiffusion bei der Temperaturerhöhung verursacht und stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein [60].



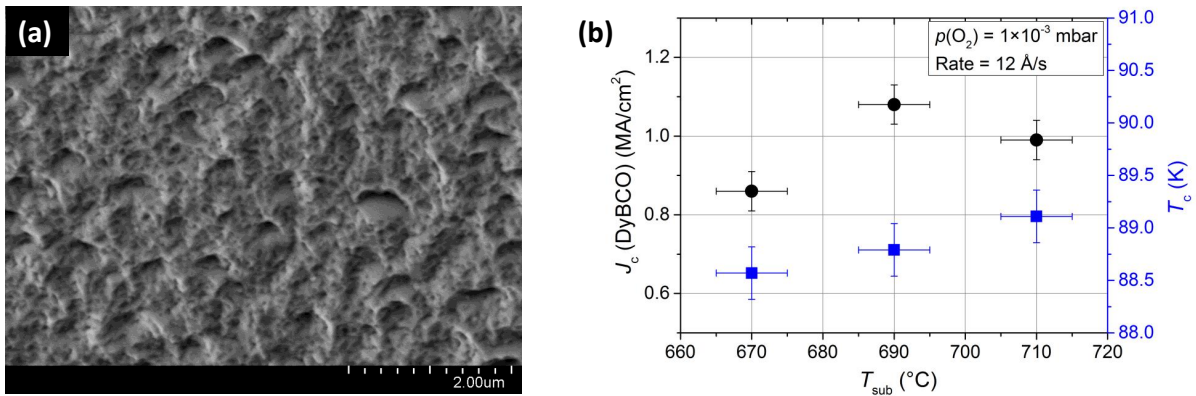
**Abb. 4.16:** (a)  $J_c$  und  $T_c$  Abhängigkeit von der Substrattemperatur beim Wachstum der DyBCO-Schichten mit einer Abscheiderate von  $9 \text{ \AA/s}$ . (b)  $\omega - 2\theta$  Röntgendiffraktogramme der Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen beschichtet wurden. Bildung der Fremdphasen  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  und  $\text{BaCuO}_2$  ist mit zunehmender Substrattemperatur klar sichtbar.

Der positive Effekt des Temperaturanstiegs ist jedoch begrenzt. Mit der weiteren Temperaturerhöhung über  $670^\circ\text{C}$  nehmen die kritischen Parameter der DyBCO-Schichten wieder ab und es bilden sich große Auswüchse auf der Schichtoberfläche (Abb. 4.17 c und d). Beide Beobachtungen sind durch die Zersetzung von DyBCO gemäß dem Stabilitätsdiagramm verursacht. Dies wird auch aus den Röntgendiffraktogrammen der Schichten ersichtlich (Abb. 4.16), denn in den  $\omega - 2\theta$  Scans treten bei  $2\theta = 15,7^\circ$  und  $31,6^\circ$  Reflexe auf, die  $\text{BaCuO}_2$  und  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  zugeordnet werden können.

Bisher wurde nur die Auswirkung einer idealisierten Ratenerhöhung diskutiert und eine sich ändernde Schichtstöchiometrie, die mit der Erhöhung von Tiegeldrehgeschwindigkeit auftritt, unberücksichtigt gelassen. Durch eine Änderung der Schichtstöchiometrie



**Abb. 4.17:** REM-Aufnahmen der DyBCO-Schichten, die bei einer Abscheiderate von  $9 \text{ \AA/s}$  und verschiedenen Temperaturen beschichtet wurden. Wenn die Substrattemperatur von  $650^\circ\text{C}$  auf  $670^\circ\text{C}$  steigt, nimmt die Anzahl der Defekte in den Filmen ab. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung zu Werten über  $670^\circ\text{C}$  bilden sich andere Defekte und Auswüchse, die auf die DyBCO Zersetzung bei diesen Temperaturen hinweisen.



**Abb. 4.18:** (a) REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von einem Film, der mit einer Rate von 12 Å/s bei einer Temperatur von 690°C beschichtet wurde und die Stöchiometrie Dy : Ba : Cu = 20,2 : 32 : 47,8 hat. (b)  $J_c$  und  $T_c$  Abhängigkeit der DyBCO-Filme mit der angegebene Stöchiometrie von der Substrattemperatur bei einer Abscheiderate von 12 Å/s.

(Dy : Ba : Cu = 20,2 : 32 : 47,8) wurden die Schichten ohne Oberflächendefekte mit der Rate von 12 Å/s gewachsen (Abb. 4.18 a), die den  $J_c$  Wert von 1,1 MA/cm<sup>2</sup> haben (Abb. 4.18 b). Das gewonnene Ergebnis zeigt, dass das Wachstum der DyBCO-Schichten mit  $J_c > 1$  MA/cm<sup>2</sup> ohne O<sub>2</sub>-Dose grundsätzlich auch bei höheren Raten möglich ist. Die Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung, Rate und  $J_c$  wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail untersucht.

#### 4.4.2.2 Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Tiegeldrehgeschwindigkeit

Im Abschnitt 4.3.4 wurde gezeigt, dass der Stöchiometrieübertrag von Granulat zu abgechiedener Schicht nicht vollständig aber doch sehr reproduzierbar ist und einem einfachen Gesetz folgt. Dies gilt streng genommen aber nur, wenn die Höhe der Granulatspur und die Tiegel-Drehgeschwindigkeit nicht verändert wird.

Möchte man die Aufdampfrate erhöhen, kann das einfach durch eine Steigerung der Tiegel-Drehgeschwindigkeit erreicht werden. Dadurch ändert sich allerdings der oben genannte Stöchiometrieübertrag und in Folge die Schichtzusammensetzung, wie für fünf Verdampfungsraten in Abb. 4.19 (a) gezeigt wird. Bei einem Ratenanstieg von 3,5 Å/s auf 6,5 Å/s sinkt der Cu-Gehalt in den Filmen um 2,6 %, während der Gehalt von Ba und Dy um 1,2 % bzw. 1,4 % steigt. Mit einer weiteren Erhöhung der Abscheiderate bleibt der Kupfergehalt in den Filmen fast unverändert und die Bariummenge nimmt auf Kosten von Dy zu.

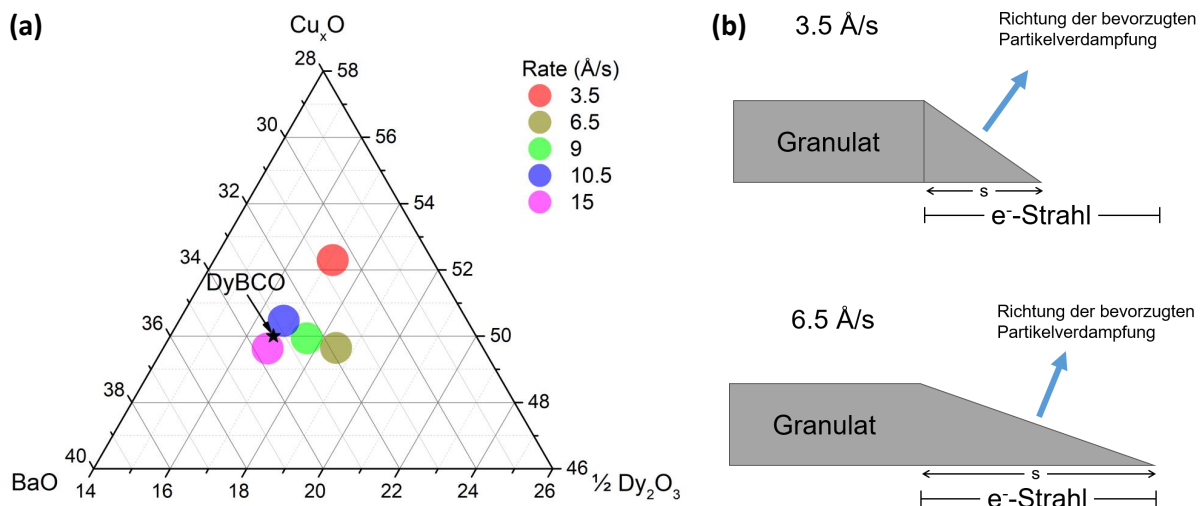
Mit einer Erhöhung der Tiegeldrehgeschwindigkeit bzw. der Verdampfungsrate von 3,5 Å/s auf 6,5 Å/s, wurde eine rückstandsfrei Verdampfung beobachtet. In diesem Fall kann die Änderung der Schichtzusammensetzung durch die Änderung der Richtungswirkung der Verdampfung mit folgender Argumentation erklärt werden.

Wird die Verdampfung angehalten, können im Verdampfungsbereich Schmelztropfen beobachtet werden, die während des Schmelzens von DyBCO-Granulat gebildet wurden. Die Größe dieser Tröpfchen nimmt von der Seite des Eintrittspunktes vom Granulat in den Strahlbereich allmählich ab. Verbindet man die Tröpfchen mit einer Tangente, kann man sich den Verdampfungsort als geneigte Fläche vorstellen [33]. Dann ist die Neigung



der Aufdampffläche bei einer niedrigeren Tiegeldrehgeschwindigkeit schräger als bei einer höheren Geschwindigkeit, da die Größe der Schmelztropfen von der Verweilzeit im Strahlbereich abhängt (Abb. 4.19 b). Damit ist die Richtwirkung der Verdampfung bei  $6,5 \text{ \AA/s}$  steiler nach oben gerichtet. Die chemische Zusammensetzung lässt sich dadurch erklären, dass in dieser Richtung hauptsächlich Dy- und Ba-haltige Partikel verdampfen (Abb. 3.3 b in Abschnitt 3.1.1.2). Somit kommen bei  $6,5 \text{ \AA/s}$  mehr Dy- und Ba-haltige Partikel ans Substrat an und dadurch nimmt die relative Cu-Menge ab.

Bezüglich der Reduzierung des Dy-Anteils in den Schichten bei Verdampfungsraten von über  $6,5 \text{ \AA/s}$  kann wie folgt argumentiert werden. Mit zunehmender Tiegeldrehgeschwindigkeit nimmt die Strahlenergie über die Granulatoberfläche pro Zeiteinheit ab. Ab einem bestimmten Wert der Drehgeschwindigkeit reicht diese Energie nicht mehr für eine vollständige Granulatverdampfung aus und es verbleiben Rückstände auf dem Tiegel. Wie in Abschnitt 3.1.1.2 erklärt wurde, zerfällt die DyBCO Phase während der Verdampfung in Bestandoxide, von denen  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  am schwierigsten zu verdampfen ist [37]. Dadurch nimmt der Gehalt von  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  in den Rückständen auf dem Tiegel mit steigender Drehgeschwindigkeit zu, weshalb der Dy-Gehalt in den Filmen abnimmt. Die Menge an Ba nimmt entsprechend zu, da der relativen Atomgehalt anhand ICP-Analyse dargestellt wird. Die Kupfermenge in den Filmen bleibt dabei konstant, was auf den unveränderten Mechanismus der Kupferverdampfung mit der steigende Tiegeldrehgeschwindigkeit bzw. der Verdampfungsrate  $\geq 6,5 \text{ \AA/s}$  hinweist.



**Abb. 4.19:** (a) Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Filme von der Abscheiderate ist in einem ternären  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$  Diagramm. Die Raten 3,5, 6,5, 9, 10,5 und  $15 \text{ \AA/s}$  wurden durch die Erhöhung der Tiegeldrehgeschwindigkeit bei der Verdampfung einer kleinen Spur erreicht. Der Kreisdurchmesser berücksichtigt die Fehler von ca. 1 %, die durch die Verdampfung verursacht werden kann. (b) Schematische Darstellung des Verdampfungsbereichs.  $s$  ist die Breite der Schmelze. Bedingt durch die Neigung der abstrahlenden Fläche ist die Richtwirkung der Verdampfung bei höherer Tiegeldrehgeschwindigkeit, bzw. höherer Aufdampftrate, gerader nach oben gerichtet.

## 4.5 Zusammenfassung

Das epitaktische Wachstum supraleitender Schichten mittels EB-PVD-Verdampfung von DyBCO- und GdBCO-Granulaten ohne Sauerstoffdose konnte zum ersten Mal gezeigt werden. Die dafür optimale Substrattemperatur und der erforderliche Sauerstoffdruck für das Filmwachstum entsprechen dem REBCO-Stabilitätsdiagramm und sind von der Art des epitaktischen Wachstums, also ob hetero- oder homoepitaktische Wachstum vorliegt, unabhängig. Die beste Schichtkristallinität wurde im Temperaturbereich von 600°C bis 700°C und bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) \geq 5 \times 10^{-4}$  mbar erreicht.

Während des heteroepitaktischen Wachstums von REBCO-Schichten auf einer DECK-MgO Unterlage wurde eine kritische Stromdichte von 0,6 MA/cm<sup>2</sup> erreicht. Die Schichten mit hohen  $J_c$ -Werten wurden in einem großen Stöchiometriebereich von etwa 3 % für jedes Element hergestellt, womit dieses Verfahren für die großflächige Beschichtung qualifiziert ist. Die Abscheiderate beim heteroepitaktischen Wachstum der HTS ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Materialien von Substrat und Schichten mit einer großen Gitterfehlpassung auf 1 Å/s begrenzt. Für eine wirtschaftliche Anwendung muss die Rate erhöht werden, was durch die Trennung des hetero- und homoepitaktischen Wachstums von REBCO erreicht wurde.

Während des homoepitaktischen Wachstums von DyBCO-Filmen auf einer DyBCO-Keimschicht wurde infolge der Parameteroptimierung die kritische Stromdichte von 1,1 MA/cm<sup>2</sup> bei einer Abscheiderate von 12 Å/s erreicht. Bei optimaler Filmstöchiometrie sind höhere Abscheideraten nicht ausgeschlossen. Die Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung, Rate und  $J_c$  muss dafür jedoch im Detail untersucht werden.

# 5 Statische $\text{LaMnO}_3$ -Beschichtung

Die Verdampfung von  $\text{LaMnO}_3$ -Oxidgranulat mit einem Elektronenstrahlverdampfer ist eine neue Methode für die Beschichtung einer MgO-Unterlage mit LMO-Schichten. Um die Eignung einer derart aufgebracht LMO-Schicht als Pufferschicht für REBCO Supraleiter zu beurteilen, müssen zwei Prozesseigenschaften bei der Beschichtung untersucht werden. Um eine hohe Prozesssicherheit zu erreichen ist ein großes Parameterfenster für Temperatur, Druck und Verdampfungsrate wünschenswert, in dem hochwertige LMO-Schichten abgeschieden werden können. Des Weiteren ist die Verteilung der Schichtdicken bei der Beschichtung auf einer großen Fläche zu untersuchen, da diese die wirtschaftliche Eignung dieser Verdampfungsverfahren bestimmt [61]. Bei der Optimierung der Beschichtungsparameter wird als Qualitätsmaßstab der LMO-Schichten die kritische Stromdichte der darauf abgeschiedenen HTS-Filme verwendet.

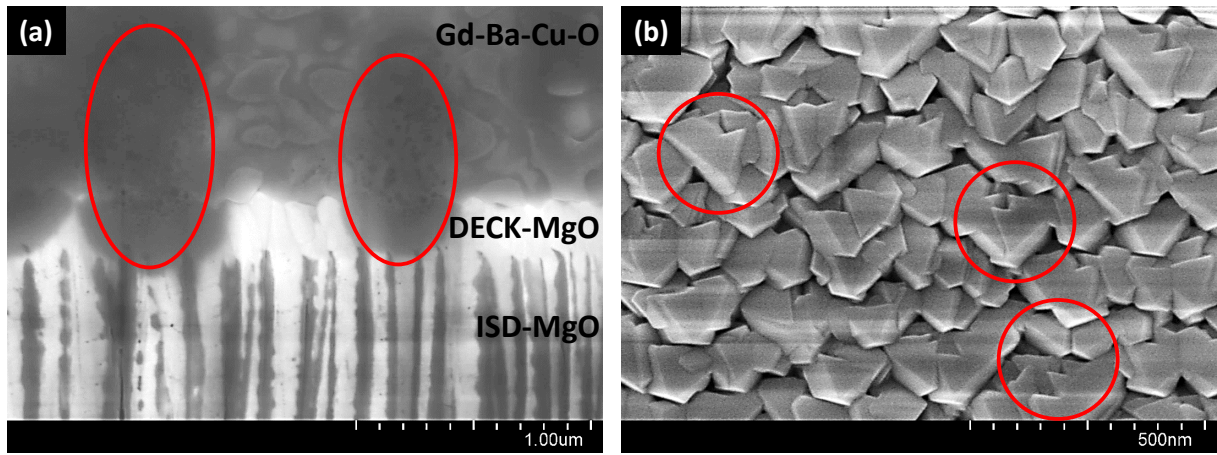
## 5.1 Auswahl der Pufferschicht

Die ersten Versuche zum Flüssigkeit-assistierten Wachstum von GdBCO Filme auf ISD-MgO/DECK-MgO Puffer haben gezeigt, dass GdBCO unter FAW-Wachstumsbedingungen ( $T_{\text{Sub}} = 900^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5} \leq p(\text{O}_2) \leq 10^{-1}$  mbar) mit MgO reagiert. Die Bereiche der Reaktion/Interdiffusion zwischen MgO und GdBCO sind im Schichtquerschnitt in Abb. 5.1 markiert und zeichnen sich durch das Fehlen von scharfen Grenzen zwischen diesen Schichten aus. Eine zusätzliche Schicht zwischen MgO und GdBCO ist somit erforderlich, die unter solch extremen Bedingungen stabil ist.

Die Entwicklung einer für das Flüssigkeit-assistierte GdBCO-Wachstum geeigneten Pufferschicht, die neben der chemischen Stabilität auch eine geringe Gitterfehlpassung aufweisen muss, führt grundsätzlich zu der Frage, ob solch eine Schicht auch für das Standard PVD-Verfahren Vorteile aufweisen könnte. Denn eine Oberfläche mit geringerer Gitterfehlpassung im Vergleich zur MgO/REBCO Schichtfolge könnte die KEIM-Schicht überflüssig machen und im Idealfall auch die DECK-MgO Schicht ersetzen. Kristallines  $\text{LaMnO}_3$  weist hinsichtlich der genannten Punkte die gewünschten Eigenschaften auf und wurde daher für die Entwicklung einer neuen Pufferschicht ausgewählt. Im Folgenden wird dargestellt, warum  $\text{LaMnO}_3$  am geeignetsten erscheint.

Die Pufferschichten für das texturierte REBCO-Wachstum sollen zwei Funktionen erfüllen, nämlich das Bereitstellen einer biaxial texturierten Oberfläche und die Unterdrückung von Diffusion von Metallen vom Substrat in die REBCO Schicht. Die erste ISD-MgO Schicht erzeugt dabei die biaxiale Textur auf der Oberfläche des Hastelloy-Substrats, die DECK-MgO Schicht dient als Diffusionsbarriere für die im Substrat enthaltenen Metalle (Ni, Cr, Mn), die bei den hohen Prozesstemperaturen aus dem Substrat diffundieren [23]. Die DECK-MgO Schicht ist zudem während der REBCO EB-PVD-Beschichtung stabil und bietet außerdem eine atomar glatte Oberfläche für das REBCO-Wachstum [24].

Eine erforderliche zusätzliche Pufferschicht soll auf MgO epitaktisch wachsen und eine kleine Gitterfehlpassung mit REBCO aufweisen. Sie soll zudem nicht mit REBCO und MgO bei den Wachstumsbedingungen reagieren und unter normalen Bedingungen an Luft



**Abb. 5.1:** (a) REM-Aufnahme des ISD-MgO/DECK-MgO/GdBCO Querschnitts. Die GdBCO-Schicht wurde mit dem Flüssigkeit-assistierten Wachstum bei SuNAM gewachsen und ist aufgrund ihrer Reaktion mit MgO nicht supraleitend. Die Bereiche der Reaktion/Interdiffusion zwischen MgO und GdBCO sind mit roten Kreisen markiert. (b) REM-Aufnahme der Oberfläche einer CeO<sub>2</sub>-Schicht, die auf DECK-MgO beschichtet wurde. Die Drehung der CeO<sub>2</sub>-Kristallite relativ zu MgO beträgt 45° und ist mit roten Kreisen markiert.

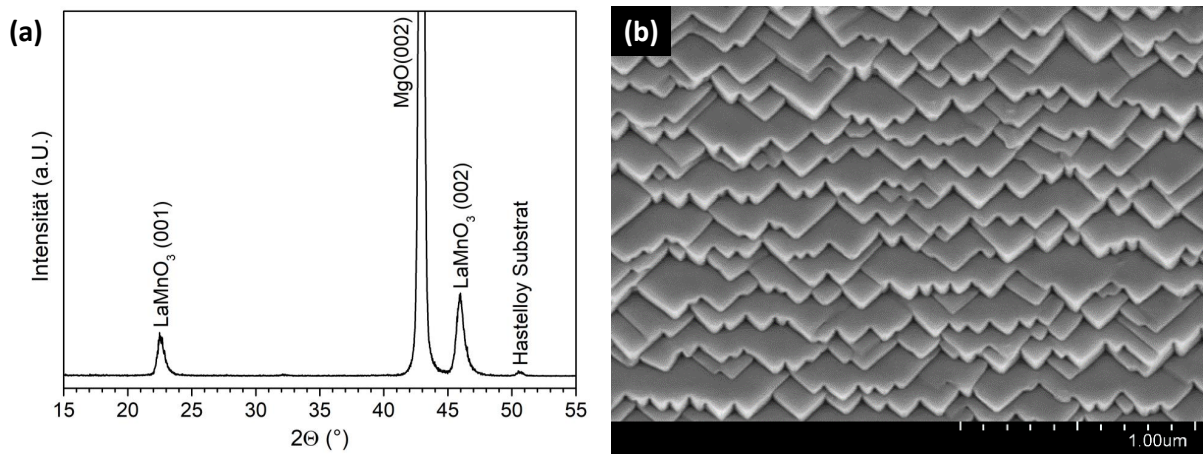
stabil sein. Die Wirkung als Diffusionsbarriere wäre bei dem möglichen Ersatz oder auch nur bei einer Reduktion der DECK-MgO Schichtdicke wünschenswert.

Zahlreiche wissenschaftliche Gruppen haben bereits verschiedene Materialien, welche die oben genannte Voraussetzungen erfüllen, als Pufferschichten für das REBCO-Wachstum qualifiziert. Unter diesen Materialien sind zum einen SrRuO<sub>3</sub> [63], SrTiO<sub>3</sub> [64, 65], LaMnO<sub>3</sub> [66, 67, 68, 69] und CeO<sub>2</sub> [70], die mittels PLD und rf-Sputtern auf Bandleiter mit IBAD-Architektur abgeschieden wurden. Zudem wurden SrRuO<sub>3</sub> [71] und YSZ/CeO<sub>2</sub> [72] Schichten mittels PLD Verfahren auf Bandleitern mit ISD-Architektur abgeschieden wurden. Aus kristallographischer Sicht ist das wichtigste Kriterium für die Auswahl der Pufferschicht eine optimale Gitterfehlانpassung zwischen dem Puffermaterial und der REBCO Schicht. In der Praxis sind für die Produktion die niedrigen Herstellungskosten und ein großes Parameterfenster, in dem ein stabiles Schichtwachstum gewährleistet ist, bei der Schichtauswahl entscheidend [66]. Jedoch verwenden alle Hersteller von Bandleitern heutzutage, unabhängig von den REBCO Beschichtungsverfahren, entweder LaMnO<sub>3</sub> oder CeO<sub>2</sub> als letzte Pufferschicht, so dass sich die Materialauswahl faktisch auf zwei Kandidaten beschränkt. Eigene Voruntersuchungen haben gezeigt, dass CeO<sub>2</sub> zwar auf MgO epitaktisch wächst, aber viele Fehlorientierungen aufweist (Abb. 5.1 b). Im Gegenteil dazu konnte LaMnO<sub>3</sub> bereits nach ersten Versuchen ohne Fehlorientierungen auf MgO gewachsen werden. Darüber hinaus verwendet auch SuNAM LaMnO<sub>3</sub> als oberste Pufferschicht, da es unter Wachstumsbedingungen von GdBCO aus der Schmelze stabil ist, wohingegen CeO<sub>2</sub> bei diesen Bedingungen mit REBCO reagiert [73].

LaMnO<sub>3</sub> kristallisiert in der orthorhombische Perowskitstruktur mit den Gitterparameter  $a = 5,53 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,69 \text{ \AA}$  und hat pseudokubische Gitterparameter von  $3,88 \text{ \AA}$  [67]. Definieren wir die relative Gitterfehlانpassung  $f$  als

$$f = \frac{a_{\text{unter}} - a_{\text{ober}}}{a_{\text{unter}}} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

beträgt die Gitterfehlانpassung  $f$  zwischen der LaMnO<sub>3</sub> Oberschicht und der MgO Unter-



**Abb. 5.2:** (a) Ein typisches  $\omega-2\theta$  Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht, die bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffdruck von  $4 \times 10^{-4}$  mbar beschichtet wurde. (b) REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie dieser  $\text{LaMnO}_3$  Schicht.

lage<sup>1</sup>  $f(\text{MgO}/\text{LMO}) = 7,8\%$  und gegenüber einer GdBCO-Schicht  $f(\text{LMO}/\text{GdBCO}) \approx 0,3\%$ <sup>2</sup>. Im Vergleich zu der Gitterfehlpassung  $f(\text{MgO}/\text{GdBCO}) = 8,1\%$  bei einem  $\text{MgO}/\text{GdBCO}$  System sollte sich daher im  $\text{LaMnO}_3/\text{GdBCO}$  Schichtsystem ein GdBCO Wachstum mit reduzierter Versetzungsdichte erreichen lassen.

LMO-Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wachsen epitaktisch auf MgO, was durch die starken (00*l*)-Reflexe von  $\text{LaMnO}_3$  bei  $22,5^\circ$  und  $45,9^\circ$  im Röntgen-Diffraktogramm belegt wird (Abb. 5.2 a). Daraus lässt sich der entsprechende Gitterparameter  $a$  der pseudo-kubischen Strukturbeschreibung abschätzen, welcher ca.  $3,95 \text{ \AA}$ , beträgt. Abhängig von den Wachstumsbedingungen kann dieser Wert geringfügig variieren. Die Oberfläche der entsprechenden LMO-Schicht ähnelt zudem der DECK-MgO Unterlage, was auch auf das epitaktische Wachstum von LMO hinweist. Sie besteht aus Terrassen, die alle in gleicher Weise ausgerichtet sind (Abb. 5.2 b). Jede Terrasse hat eine glatte Oberfläche mit scharfen Kanten und Ecken. Somit sind die Voraussetzungen gegeben, dass auf einer derartigen  $\text{LaMnO}_3$  Oberfläche qualitativ hochwertige REBCO Schichten abgeschieden werden können.

## 5.2 Optimierung der Beschichtungsparameter der $\text{LaMnO}_3$ Schicht

Die Abscheidung der nachstehend beschriebenen LMO-Filme erfolgte auf Hastelloy C276 Substrate mit ISD-MgO/DECK-MgO Pufferschichten, entsprechend des im Kapitel 4 verwendeten Materials. Dabei wurde LMO-Granulat mit einer Korngröße von  $< 0,5 \text{ mm}$  mittels EB-PVD verdampft, die verwendete Beschichtungskammer ist in Abschnitt 3.1.1 ausführlich beschrieben.

Für die Untersuchung des Wachstumsverhaltens der LMO-Schichten wurden die Substrattemperatur und der Sauerstoffdruck von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  bzw. von  $3 \times 10^{-5}$  mbar

<sup>1</sup>Die MgO-Struktur (kubisch,  $a = 4,21 \text{ \AA}$  [63]) ist isotyp zur NaCl-Struktur.

<sup>2</sup>GdBCO Gitterparameter der orthorhombischen Struktur:  $a = 3,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,7 \text{ \AA}$  [26]. Für die Berechnung der Gitterfehlpassung wurde der Wert  $(a + b)/2 = 3,87 \text{ \AA}$  genommen.

bis  $1,1 \times 10^{-3}$  mbar variiert. LMO-Filme wurden mit Schichtdicken im Bereich von 50 nm bis 450 nm hergestellt und die durchschnittliche Wachstumsrate im Bereich von  $2 \text{ \AA/s}$  bis  $5 \text{ \AA/s}$  geändert. Für die Versuche lagen stöchiometrisches  $\text{LaMnO}_3$ -Granulat sowie manganreiches  $\text{LaMn}_{1,3}\text{O}_3$ -Granulat vor und durch Mischung beider Granulate konnte auch der Mangangehalt im Bereich 50 – 56,5 at.% variiert werden. Um bei der anschließenden Stöchiometriebestimmung mittels ICP-Methode Artefakte durch das Substrat zu vermeiden, Hastelloy enthält unter anderem Mangan, wurden die  $1 \mu\text{m}$  dicken  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  Schichten auf MgO-Einkristallen abgeschieden.

Die Beschichtung von DyBCO-Filmen und deren anschließende Charakterisierung stellt eine einfache Möglichkeit dar die LMO-Pufferschichten zu qualifizieren. Die  $1 \mu\text{m}$  dicken DyBCO-Schichten wurden sowohl auf LMO als auch direkt auf einer DECK-MgO-Unterlage gewachsen. Im Unterschied zu den LMO-Filmen wurden die DyBCO-Schichten in der HTSIV-Kammer hergestellt (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Verdampfungsrate wurde bei  $\leq 3 \text{ \AA/s}$  gehalten. Für die Versuche wurde verfügbares DyBCO-Granulat mit der Stöchiometrie  $\text{Dy} : \text{Ba} : \text{Cu} = 20 : 25 : 55$  verwendet. Diese Stöchiometrie wurde hinsichtlich der erreichbaren  $J_c$ -Werte nicht optimiert. Es ist bekannt, dass die  $J_c$ -Werte von DyBCO-Filmen stark von ihrer Zusammensetzung abhängig sind [54] und außerhalb des optimalen Stöchiometriebereichs abnehmen können [74, 75]. Daher muss in der folgenden Diskussion berücksichtigt werden, dass die DyBCO-Zusammensetzung nicht optimiert wurde um höchste  $J_c$ -Werte zu erreichen.

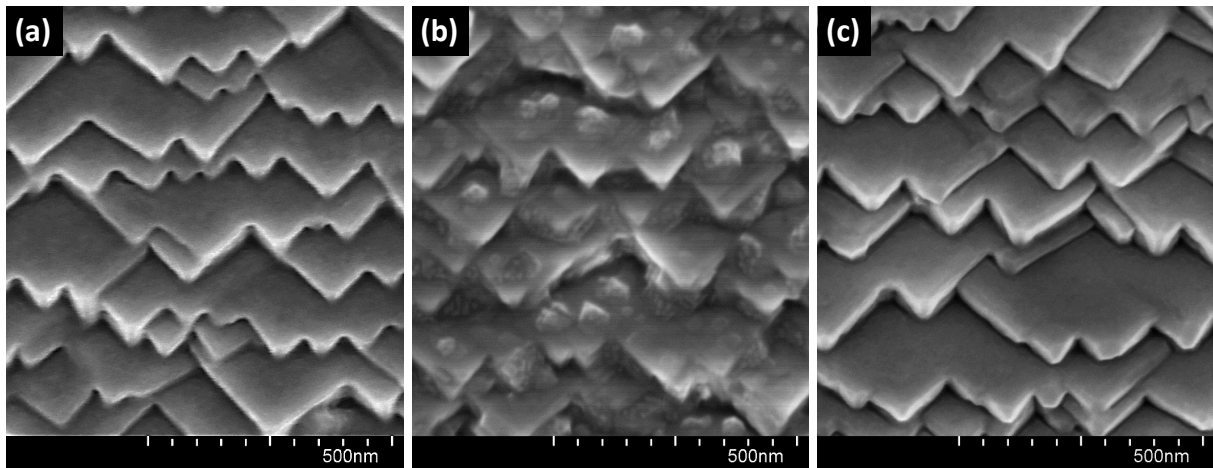
### 5.2.1 Abscheiderate

Ein grundlegender Parameter bei der Beschichtung der Dünnschichten ist die Abscheiderate. Dies ist insbesondere deshalb der Fall, da das Filmwachstum durch die Wachstumskinetik bestimmt wird. Daher wurde zunächst die Änderung der Filmeigenschaften in Abhängigkeit von der Depositionsrate untersucht. Die Schichtdicke betrug 100 nm, als durchschnittliche Abscheideraten wurden  $2 \text{ \AA/s}$  und  $5 \text{ \AA/s}$  gewählt (Abb. 5.3 a und b).

Die Oberflächenmorphologie der LMO-Filme, die mit einer Rate von  $2 \text{ \AA/s}$  abgeschieden wurden, sieht ähnlich wie die DECK-MgO Unterlage aus. Sie besteht aus ausgerichteten Terrassen mit glatten Oberflächen und mit scharfen Kanten und Ecken. Solche Terrassen sind auch in den Schichten, die mit einer Rate von  $5 \text{ \AA/s}$  gewachsen wurden, erkennbar. Es bilden sich jedoch zusätzlich auch viele Fehlorientierungen aus.

Für eine Bewertung dieser Beobachtung ist es wesentlich, die zeitliche Variation der Abscheiderate zu beschreiben. Während der Beschichtung waren regelmäßig kurzzeitige Anstiege der Abscheiderate zu beobachten, und zwar auf bis zu  $4 \text{ \AA/s}$  bei einer Durchschnittsrate von  $2 \text{ \AA/s}$  und auf über  $10 \text{ \AA/s}$  bei einer Durchschnittsrate von  $5 \text{ \AA/s}$ . Diese Spitzen in der Depositionsrate entstehen durch die Bildung großer Schmelztropfen im Verdampfungsbereich und deren anschließende schlagartige Verdampfung. Eine solche Tropfenbildung ist bei dem EB-PVD Verfahren nicht unüblich. Um höhere Verdampfungsraten zu erreichen wird mehr Granulat pro Zeiteinheit in die Verdampfungszone zugeführt. Die Größe der Schmelztropfen nimmt dadurch zu und die Spitzen in der Depositionsrate werden entsprechend höher.

Offensichtlich sind die Anstiege der Abscheiderate auf über  $10 \text{ \AA/s}$ , und nicht die durchschnittliche Rate von  $5 \text{ \AA/s}$ , der limitierende Faktor für die Ausbildung glatter Terrassen. Eine mit Fehlorientierungen übersäte LMO Schicht stellt eine schlechte Unterlage für das epitaktische Wachstum von REBCO dar. Somit sind geringe mittlere Verdampfungsraten eine Voraussetzung für die Herstellung von hochwertigen LMO-Pufferschichten. Es



**Abb. 5.3:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von  $\text{LaMnO}_3$ -Schichten bei der Verdampfung von Granulaten (a)  $\text{LaMnO}_3$  und (c)  $\text{LaMn}_{1,3}\text{O}_3$  mit Spitzen in der Abscheidungsrate kleiner als  $4 \text{ \AA/s}$ . (b) Bei der LMO Verdampfung mit maximalen Raten von über  $10 \text{ \AA/s}$  entstehen Fehlorientierungen. Alle Schichten wurden bei  $T_{\text{Sub}} = 750^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  hergestellt.

muss im Prozess sichergestellt sein, dass die Ratenpeaks unter dem kritischen Wert von ca.  $4 \text{ \AA/s}$  liegen.

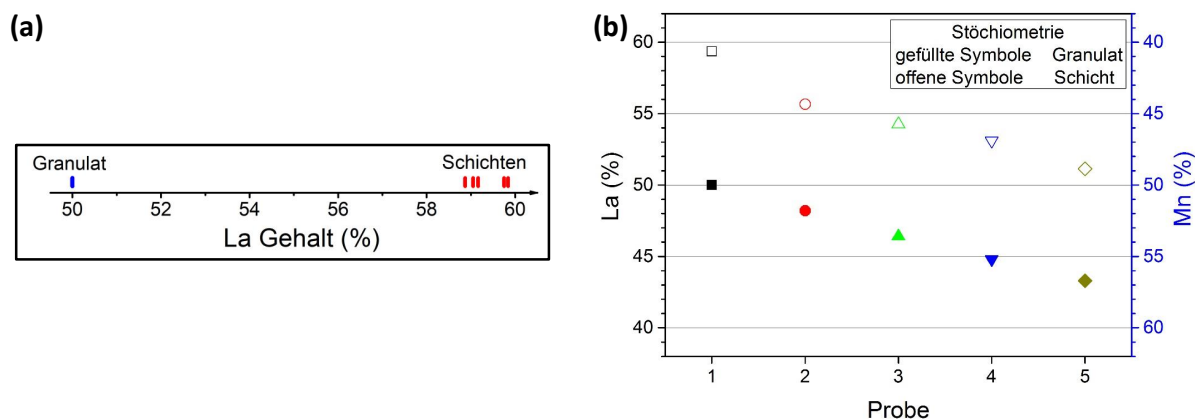
## 5.2.2 Stöchiometrie des Granulats

Wenn stöchiometrisches  $\text{LaMnO}_3$ -Granulat mit dem EB-PVD Verfahren verdampft wird, weisen die resultierenden  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  Schichten gegenüber der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials einen La-Überschuss von ca. 9 at.% auf (Abb. 5.4 a). Die Precursorstöchiometrie wird daher beim EB-PVD nicht genau auf den abgeschiedenen Film übertragen. Ursache hierfür ist, dass sich das  $\text{LaMnO}_3$  Granulat während der Verdampfung in La-haltige und Mn-haltige Tröpfchen mit jeweils unterschiedlicher Abstrahlcharakteristik zersetzt. Auf den genauen Verdampfungsvorgang wird später im Abschnitt 5.2.6 in Detail eingegangen.

Die Filmstöchiometrie ist in einem Bereich von ca. 1% gut reproduzierbar. Die beobachtete Stöchiometrievariation wird hauptsächlich durch eine unvollständige Granulatverdampfung verursacht. Im Falle einer guten thermischen Kopplung können La- und Mn-haltige Tröpfchen auf dem wassergekühlten Kupfertiegel koagulieren und die Leistung des Elektronenstrahls ist dann für ihre Verdampfung zu gering. Die Tröpfchen sind nach der Verdampfung als Rückstände auf dem Tiegel sichtbar. Darüber hinaus kann die Schwankung von 1% im Stöchiometrieübertrag durch die Verdampfungsstechnik an sich verursacht werden, da während der Beschichtung das Ausspritzen von Granulat aus der Verdampfungszone des Elektronenstrahlverdampfers beobachtet wurde.

Für die Abscheidung einer stöchiometrischen  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  Schicht sollte demnach ein Granulat mit  $\text{MnO}_z$  Überschuss verdampft werden, weswegen eine Versuchsreihe mit mehreren, hinsichtlich des Mangengehaltes, überstöchiometrischen Granulaten durchgeführt wurde (Abb. 5.4 b). Die Übertragungsfunktion, die den Stöchiometrieübertrag von Granulat zu Film beschreibt, ist dabei für alle Granulate gleich. Das zeigt, dass der Verdampfungsvorgang von der Granulatzusammensetzung nicht beeinflusst wird.

Für das Wachstum von stöchiometrischen LMO Filmen wurde das Granulat  $\text{LaMn}_{1,3}\text{O}_3$



**Abb. 5.4:** (a) La-Gehalt in verdampften LMO-Granulat und in einer Reihe von fünf abgedampften Filmen (gemessen mit ICP-Analyse). Die Reproduzierbarkeit der Schichtstöchiometrie liegt im Bereich von 1%. (b) Die Stöchiometrieübertrag bei einer Serie von überstöchiometrischen Granulaten.

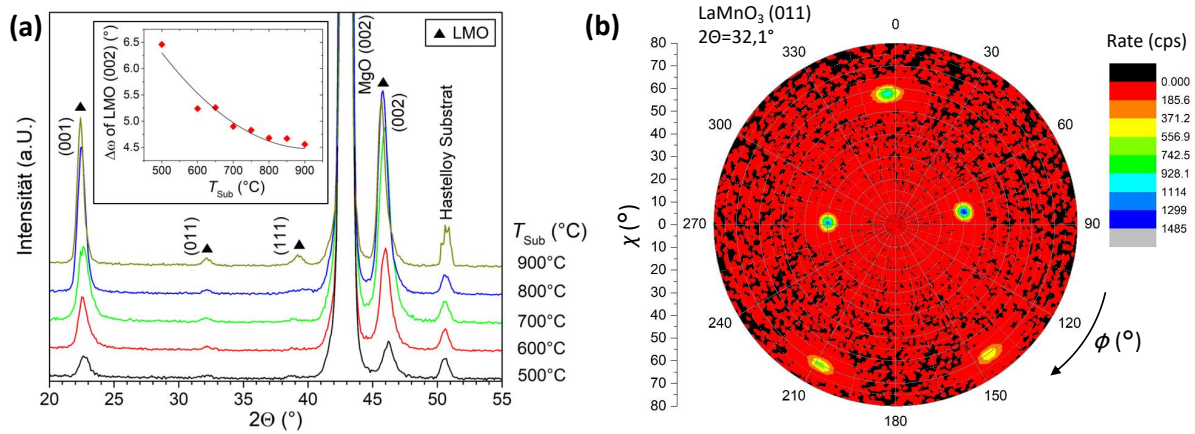
gewählt. Die Oberflächenmorphologie der hergestellten Dünnschichten zeigte jedoch kein einheitliches Bild. Teils gelang es bei der Verdampfung mit einer durchschnittlichen Rate von  $2 \text{ \AA/s}$  die kritische Rate von  $4 \text{ \AA/s}$  nicht zu überschreiten und die Filme wiesen Terrassen mit einer glatten Oberfläche auf (Abb. 5.3 c). In den meisten Fällen überstiegen die Ratenpeaks jedoch diesen kritischen Wert deutlich (über  $10 \text{ \AA/s}$ ), mit der Folge, dass sich eine Oberflächenmorphologie entsprechend Abb. 5.3 (b) ergab. Somit hat ein hoher Mangengehalt einen negativen Einfluss auf die Ratenstabilität. Da am Anfangsstadium dieser Arbeit der genaue Grund für den beobachteten Effekt nicht bekannt war, wurde ausschließlich  $\text{LaMnO}_3$  Granulat für die weiteren Versuche verwendet.

### 5.2.3 Temperatur

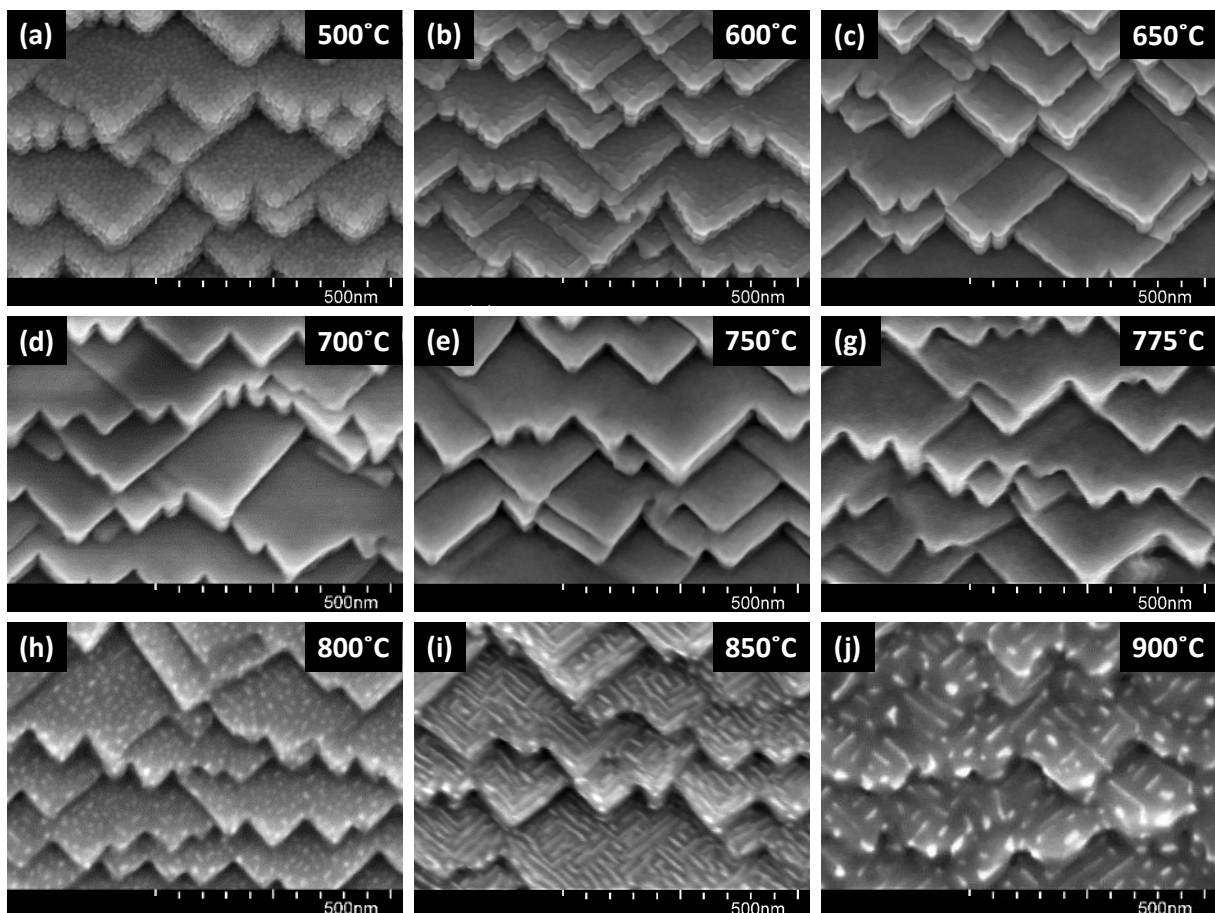
Ziel der im folgenden beschriebenen Experimente ist es, den optimalen Temperaturbereich für das Wachstum hochwertiger LMO-Schichten als Pufferschicht für REBCO zu finden. Dabei wurde die Substrattemperatur im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  variiert und deren Auswirkung auf die sich ausbildende Morphologie und Kristallinität der LMO-Schichten, sowie auf die erreichbaren kritischen Stromdichten von darauf abgedampften DyBCO Filmen untersucht. Um die Abhängigkeiten klarer herauszustellen und die Diskussion zu vereinfachen, werden hier nur Proben beschrieben, die bei einem Sauerstoffdruck von  $4 \times 10^{-4}$  mbar abgedampft wurden, da ein vorher durchgeführtes Parameterscreening zeigte, dass bei diesem Druck hochwertige LMO-Pufferschichten gewachsen werden können.

Grundsätzlich konnten im gesamten untersuchten Temperaturbereich ( $500^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ ) kristalline LMO-Schichten (Dicke 100 nm) auf DECK-MgO epitaktisch und texturiert gewachsen werden, wie die starken (00l) LMO-Peaks in den  $\omega - 2\theta$ -Diffraktogrammen und die ausgeprägten Polfiguren dieser Filme zeigen (Abb. 5.5 a und b). Mit zunehmender Temperatur verbessert sich aber die Schichtkristallinität stetig, was durch die Abnahme der FWHM-Breite der Rocking-Kurve ((002) LMO-Reflex) sichtbar wird (Einsatz in Abb. 5.5 a). Die verbesserte Texturierung ist Folge der Zunahme der Oberflächendiffusion der verdampften Teilchen bei höheren Temperaturen. Hohe Substrattemperaturen begünstigen jedoch auch das Wachstum von Fehlorientierungen wie das Auftreten des





**Abb. 5.5:** (a)  $\omega-2\theta$  Röntgendiffraktogramme von LMO-Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen gewachsen wurden. Im eingebundenen Diagramm sind die Halbwertsbreiten  $\Delta\omega$  des (002) LMO-Reflexes gegen die Substrattemperatur dargestellt. Alle LMO-Schichten wurden bei  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden. (b) (011) LMO Polfigur der LMO-Schicht, die bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  gewachsen wurde. Die in-plane und out-of-plane Texturwerte betragen entsprechend  $\Delta\phi = 8,9^\circ$  und  $\Delta\chi = 5,0^\circ$ .



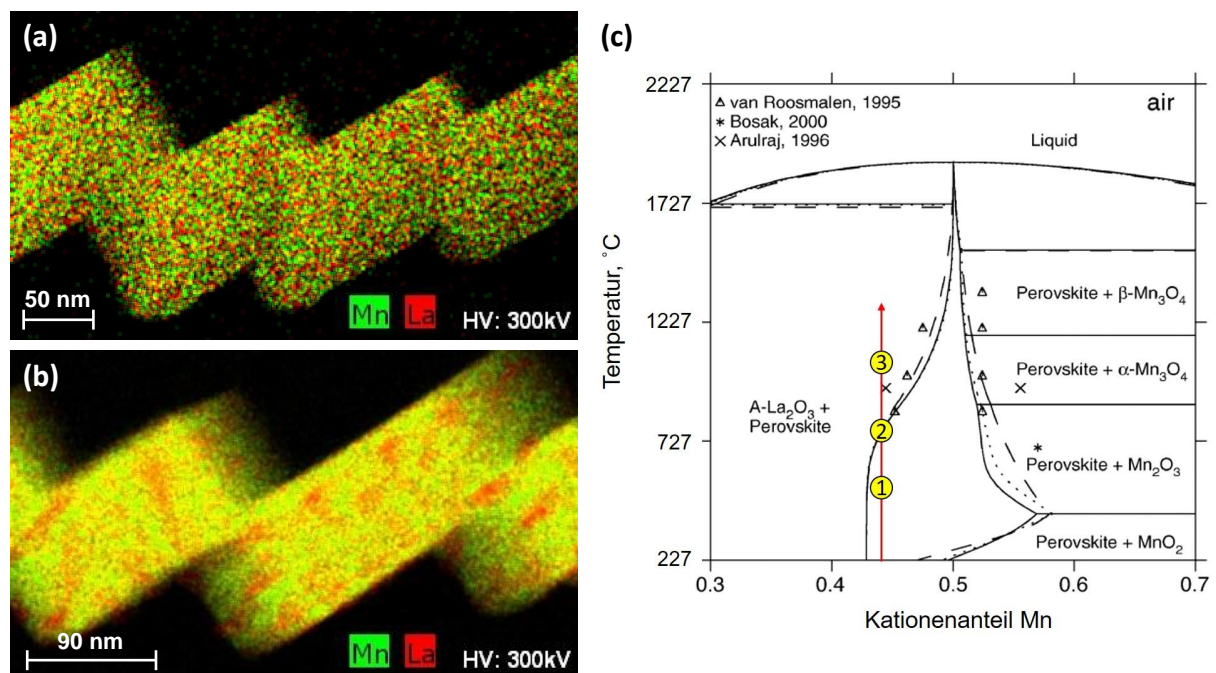
**Abb. 5.6:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von 100 nm dicken LMO-Schichten, die im Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  bei  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4}$  mbar gewachsen wurden.

LMO (111)-Reflexes zeigt.

Die Oberflächen aller gewachsenen LMO-Schichten bestehen aus Terrassen und bilden damit wieder die DECK-MgO-Unterlage in einem großen Temperaturbereich nach (Abb. 5.6). Im Detail sind jedoch deutliche Unterschiede in der Schichtmorphologie erkennbar. So werden bei einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 700°C die Terrassenoberflächen glatter und die Kanten und Ecken schärfer, eine Auswirkung der steigenden Oberflächendiffusion. Im Temperaturbereich von 700°C bis 775°C gibt es keine auffallenden Änderungen der Schichtmorphologie, wohingegen ab 800°C weiße Punkte in den REM-Aufnahmen der Schichtoberfläche beobachtet werden können. Mit einer weiteren Temperaturerhöhung auf über 800°C nimmt die Größe dieser weißen Punkte zu und die scharfen Kanten und Ecken der Terrassen klingen ab.

Hochauflösendes TEM EDX-Mapping der Konstituenten von LMO-Schichten wurde angewandt, um die Zusammensetzung der als weiße Punkte in den REM-Aufnahmen sichtbaren Ausscheidungen zu analysieren. Dafür wurden Schichten ohne und mit Ausscheidungen gewählt, die entsprechend bei  $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{Sub}} = 850^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden (Abb. 5.7 a und b). Während La- und Mn-Atome in dem bei 700°C gewachsenen Film homogen verteilt sind, enthält die zweite Schicht ( $T_{\text{Sub}} = 850^\circ\text{C}$ ) Ausscheidungen mit jeweils einem La-Überschuss und Mn-Mangel. Diese sind gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke verteilt und haben sich offensichtlich während des Schichtwachstums gebildet. Somit entsprechen die weißen Punkte in den REM-Bilder von Filmen, die bei Temperaturen über 800°C abgeschieden wurden, La-reichen Ausscheidungen.

Das Fehlen der als weiße Punkte sichtbaren Ausscheidungen bei niedrigen Temperaturen, ihre Bildung bei hohen Temperaturen und die Zunahme ihrer Größe mit steigender



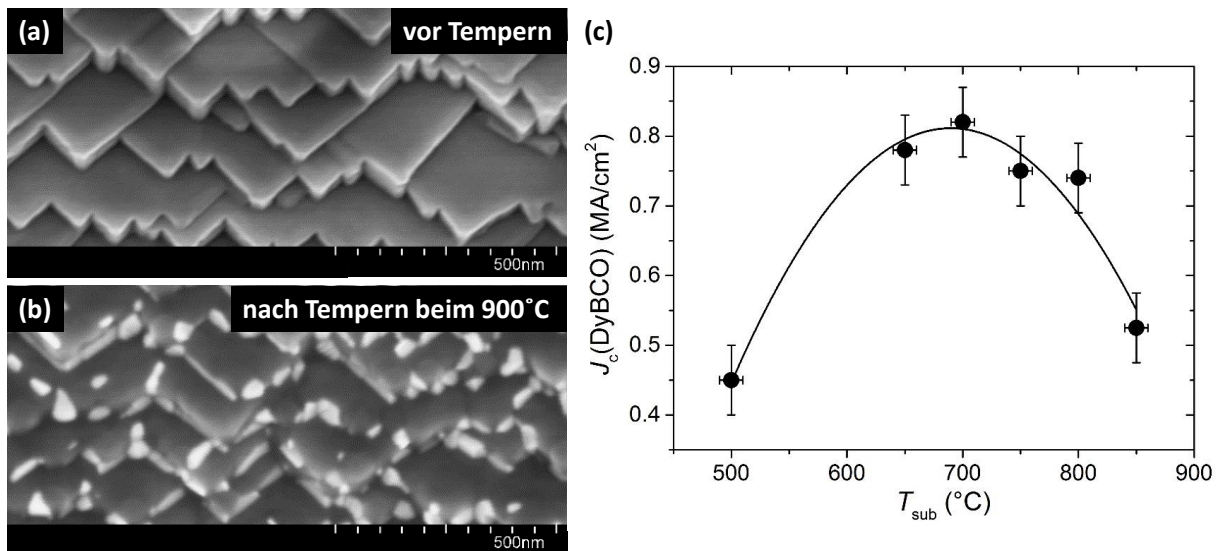
**Abb. 5.7:** (a)-(b): Hochauflösende TEM EDX-Analyse von LMO-Filme, die bei den Substrattemperaturen von (a) 700°C und (b) 850°C abgeschieden wurden. In (b) ist die Bildung von Ausscheidungen mit einem La-Überschuss und einem Mn-Mangel gezeigt. (c) Das Phasendiagramm von  $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_z$ , das in [76] für Bedingungen an Luft berechnet wurde. Punkt 2 markiert die Grenze zwischen zwei verschiedenen Phasenbereichen, die mit den Nummern 1 und 3 gekennzeichnet sind.

Substrattemperatur kann anhand des Phasendiagramms für das System  $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_z$  erklärt werden (Abb. 5.8) [76, 77]. Dieses wurde in [76] für Luft unter Normalbedingungen, was einem Sauerstoffpartialdruck von 210 mbar entspricht, berechnet und wird als Richtlinie verwendet. Richtlinie deshalb, weil sich das Phasendiagramm unter den Bedingungen bei der LMO-Abscheidung ( $p(\text{O}_2) \leq 1 \times 10^{-3}$  mbar) im Detail ändern kann [78]. In diesem La-Mn-O System wird ein kongruent schmelzender, nichtstöchiometrischer Perowskit  $(\text{La}_{1-d}\text{Mn}_d)_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$  [78] mit einem weiten Homogenitätsbereich gebildet, der sich hauptsächlich in La-Richtung erstreckt. Für eine La-reiche Probe, wie im beschriebenen Fall, ist  $d \approx 0$ . Der rote Pfeil zeigt den Temperaturanstieg für eine La-reiche LMO Verbindung mit 56 % La an. Laut Phasendiagramm bildet sich für diese Zusammensetzung bei Temperaturen unterhalb von  $760^\circ\text{C}$  nur eine einzelne Phase, i.e. ein Perowskit (Bereich 1). Bei etwa  $760^\circ\text{C}$  wird an der Zweiphasengrenze aus dem Perowskit die  $\text{La}_2\text{O}_3$  Phase kristallisiert (Punkt 2). Mit der Temperaturerhöhung nimmt der Anteil an  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf Kosten der Perowskit-Phase gemäß der Hebelregel zu, wodurch sich die Zusammensetzung des Perowskits ändert (Bereich 3).

Die im Phasendiagramm beschriebene Phasentrennung mit steigender Temperatur stimmt gut mit unseren experimentellen Beobachtungen überein. Die La-reichen Ausscheidungen bilden sich in LMO-Schichten mit 59 % La bei  $T_{\text{Sub}} = 800^\circ\text{C}$  und wachsen mit zunehmender Substrattemperatur. Daher können diese Ausscheidungen, die als weiße Punkte in den REM-Aufnahmen sichtbar sind, der  $\text{La}_2\text{O}_3$  Phase zugeordnet werden. Im Gegensatz zum Phasendiagramm beobachten wir allerdings einen breiteren Homogenitätsbereich gegenüber La, was vermutlich auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist.

Die Annahme einer Phasentrennung in der LMO-Schicht mit zunehmender Substrattemperatur wird zudem durch den weiteren Versuch untermauert. Eine LMO-Probe mit dem La-Gehalt von 59 %, die bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffdruck von  $4 \times 10^{-4}$  mbar hergestellt wurde, wurde 30 Minuten bei  $T_{\text{Sub}} = 900^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4}$  mbar getempert und anschließend schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Vor dem Tempern waren keine Ausscheidungen auf der Oberfläche sichtbar (Abb. 5.8 a), nach dem Tempersschritt zeigen sich in der REM-Aufnahme wiederum weiße Punkte, die sich hauptsächlich an den Terrassengrenzen befinden (Abb. 5.8 b). Im Anschluss konnten die erzeugten Ausscheidungen in einem weiteren Tempersschritt auch nicht durch langsames Abkühlen von  $T_{\text{Sub}} = 900^\circ\text{C}$  bei einem Sauerstoffdruck von 200 mbar zurückgebildet werden. Es hat demnach eine irreversible Reaktion mit der Bildung der  $\text{La}_2\text{O}_3$  Phase bei hohen Temperaturen stattgefunden. Diesem Versuch zufolge kann das  $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_z$ -Phasendiagramm zumindest qualitativ für das Wachstum der einphasigen LMO-Schichten beim  $p(\text{O}_2) \leq 1 \times 10^{-3}$  mbar benutzt werden.

Die kritische Stromdichte von DyBCO-Schichten auf LMO ändert sich signifikant mit der LMO-Wachstumstemperatur (Abb. 5.8 c). Insbesondere steigt der  $J_c$ -Wert von DyBCO-Schichten mit der LMO-Substrattemperatur an, bis er bei  $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$  ein Maximum erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf  $800^\circ\text{C}$  nimmt  $J_c$  leicht, bei  $T_{\text{Sub}} > 800^\circ\text{C}$  stark ab. Die beobachtete  $J_c$ -Verteilung korreliert stark mit der Oberflächenrauigkeit der LMO-Pufferschichten. Die Oberflächenrauigkeit wurde anhand von REM-Aufnahmen bestimmt (Abb. 5.6), da sie aufgrund der Schichtmorphologie, die aus geneigten Terrassen besteht, mit einem Rasterkraftmikroskop nicht gemessen werden kann. Eine hohe Rauigkeit der LMO-Oberfläche ist bei Temperaturen von weniger als  $650^\circ\text{C}$ , aufgrund der geringen Oberflächendiffusion adsorbierter Partikel, und bei Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$ , aufgrund der Bildung der  $\text{LaMnO}_3$ -Ausscheidungen, erkennbar. Obwohl sich die



**Abb. 5.8:** (a) REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von einer 100 nm dicken LMO-Schicht, die bei  $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden wurde. (b) Die Morphologie der gleichen Probe nach dem Tempern bei  $T_{\text{Sub}} = 900^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4}$  mbar für 30 Minuten. (c) Kritische Stromdichte  $J_c$  von 1  $\mu\text{m}$  dicken DyBCO-Filme, die auf LMO-Pufferschichten gewachsen sind, als Funktion der LMO-Substrattemperatur. Alle LMO-Schichten wurden bei  $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-4}$  mbar gewachsen.

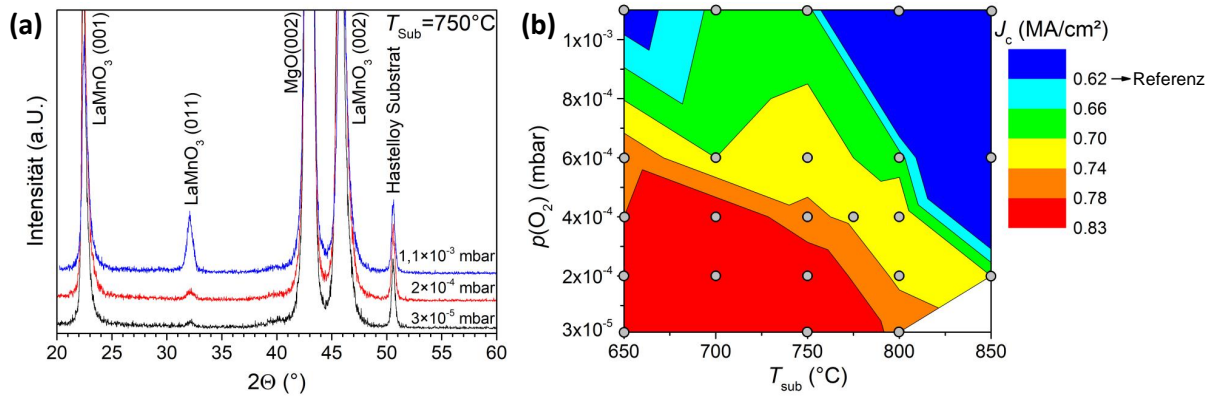
LaMnO<sub>3</sub>-Ausscheidungen bereits bei 800°C bilden, scheinen sie das DyBCO-Wachstum jedoch noch nicht zu stören. Offensichtlich können sie bei geringer Größe und Anzahl von DyBCO noch störungsfrei überwachsen werden.

Insgesamt ist also festzustellen, dass LMO Pufferschichten, auf denen REBCO-Filme mit einem hohen kritischen Strom abgeschieden werden können, in einem weiten Temperaturbereich von 650°C bis 800°C trotz des La-Überschusses realisierbar sind. Solch ein großes Prozessfenster für den Prozessparameter Temperatur macht LMO attraktiv für die Verwendung in einer Produktion, da bei der Dauerbeschichtung auf den bewegten Substraten eine exakte Temperaturstabilisierung nur schwer möglich ist.

## 5.2.4 Sauerstoffdruck

In [33] wird für REBCO- und in [24] für die MgO-Verdampfung gezeigt, dass beim EB-PVD Verfahren sowohl eine Verdampfung der Oxidbestandteile als auch ihr Aufbrechen in Metall- und Sauerstoffatome stattfinden. Das bedeutet, dass Metalle auch atomar auf der Substratoberfläche auftreffen, so dass für die Ausbildung der Oxidkristallgitter zusätzlich Sauerstoff an der Oberfläche benötigt wird. Es ist naheliegend anzunehmen, dass dies auch bei der LaMnO<sub>3</sub>-Verdampfung der Fall ist und Mangan- sowie Lanthanatome auf das Substrat auftreffen. Der zusätzliche Sauerstoff wird aus dem Hintergrunddruck der Vakuumkammer bereitgestellt. In diesem Kapitel wird der Einfluss des Sauerstoffdrucks, der die Stoßrate von Sauerstoff auf dem Substrat bestimmt, bei verschiedenen Temperaturen auf das Wachstum und die Stabilität von LMO-Schichten untersucht.

Unerwarteter Weise wachsen bereits bei extrem niedrigen Sauerstoffdrücken kristalline LMO-Schichten epitaktisch auf MgO, also im gesamten untersuchten Bereich von  $p(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-5}$  mbar bis  $p(\text{O}_2) = 1,1 \times 10^{-3}$  mbar, sowie im Temperaturbereich von 650 – 850°C. Dies wird anhand der ausgeprägten (00l) LMO-Reflexe im Röntgendiffrak-



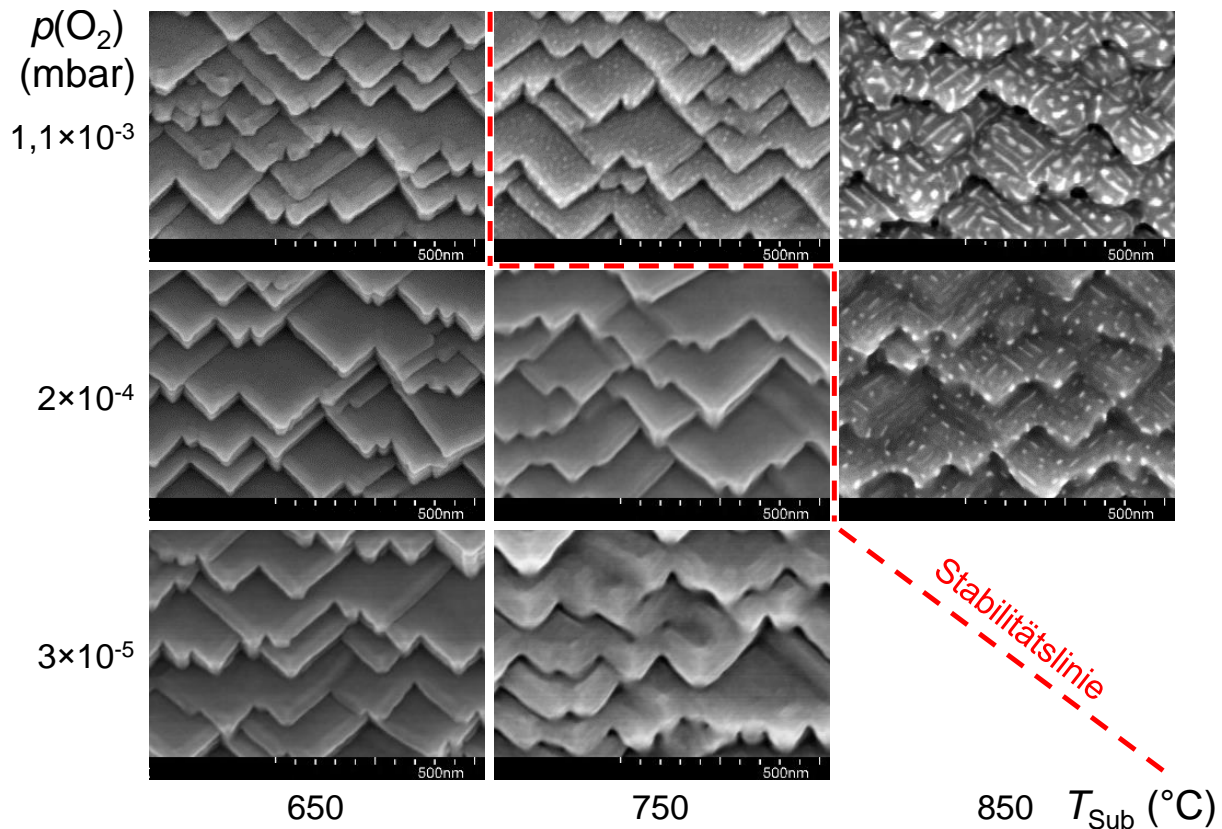
**Abb. 5.9:** (a)  $\omega - 2\theta$  Röntgendiffraktogramme von LMO-Filmen, die bei  $T_{\text{Sub}} = 750^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden. Die zunehmende Intensität des (011) LMO-Reflexes mit zunehmendem Sauerstoffdruck weist auf das zunehmend begünstigte Wachstum von Fehlorientierungen hin. (b) Die kritische Stromdichte von DyBCO-Schichten, die auf 100 nm dicke LMO-Pufferschichten abgeschieden wurden, im  $T - p(\text{O}_2)$  Parameterfeld der LMO Wachstumsbedingungen.

trogramm sichtbar (Abb. 5.9 a). Die Bildung der LMO-Phase bei einem niedrigen Druck von  $p(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-5}$  mbar zeigt, dass entweder Lanthan und Mangan hauptsächlich als Oxide auf das Substrat treffen oder kristalline LMO-Schichten auch bereits bei Sauerstoffmangel gebildet werden können [79, 80]. Für die Beurteilung der Qualität der gewachsenen LMO-Schichten wird im Folgenden wieder die kritische Stromdichte der im Anschluss abgeschiedenen DyBCO-Supraleiterschichten verwendet.

Wie in Abb. 5.9 (b) gezeigt, wurden die höchsten kritischen Stromdichten für die DyBCO-Schichten auf LMO-Pufferschichten erreicht, die bei Sauerstoffdrücken von  $p(\text{O}_2) \leq 4 \times 10^{-4}$  mbar und bei Temperaturen von  $650^\circ\text{C}$  bis ca.  $750^\circ\text{C}$  hergestellt wurden. Mit zunehmender Temperatur und/oder Sauerstoffdruck über dieses optimale Parameterfenster hinaus nehmen die  $J_c$ -Werte deutlich ab. Grundsätzlich liegen die erreichten kritischen Stromdichten aber durchwegs höher als bei einer DyBCO Vergleichsprobe (Referenzprobe), die bei gleichen Prozessbedingungen auf einer MgO Deckschicht Unterlage abgeschieden wurde.

Dass die Qualität von DyBCO Filme auf LMO-Schichten, die bei Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, abnimmt, ist nicht weiter überraschend. Bereits im vorherigen Abschnitt wurde die Ausbildung von  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Kristalliten bei hohen Temperaturen und ihre Auswirkung besprochen.

Allerdings entstehen bei einem Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 1,1 \times 10^{-3}$  mbar bereits bei einer Prozesstemperatur von  $750^\circ\text{C}$  ebenfalls derartige Kristallite, wie in den REM Aufnahmen in Abb. 5.10 erkennbar ist. Darüber hinaus verstärkt eine Sauerstoffdruckerhöhung die Bildung der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Kristallite hinsichtlich ihrer Dichte und Größe, wie es deutlich an den bei  $T_{\text{Sub}} = 850^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Proben zu sehen ist. Dieses Ergebnis deutet auf eine Schrumpfung des La-Löslichkeitsbereichs im Perowskit unter oxidierenden Bedingungen, ähnlich einer Temperaturerhöhung, hin (Abb. 5.7). Die Abhängigkeit der Mn-Löslichkeit in LMO vom Sauerstoffpartialdruck wurde in Ref. [80, 81] untersucht. Von einer vergleichbaren Abhängigkeit für La ist nach aktuellem Kenntnisstand noch nicht berichtet worden. Interessanterweise nimmt mit dem Anstieg des Sauerstoffdrucks sowohl die Anzahl der  $\text{La}_2\text{O}_3$  Einschlüsse in den REM-Bildern als auch die Intensität der (011)- $\text{LaMnO}_3$  Beugungspeaks im  $\omega - 2\theta$  Diffraktogramm zu (Abb. 5.9 a), obwohl die



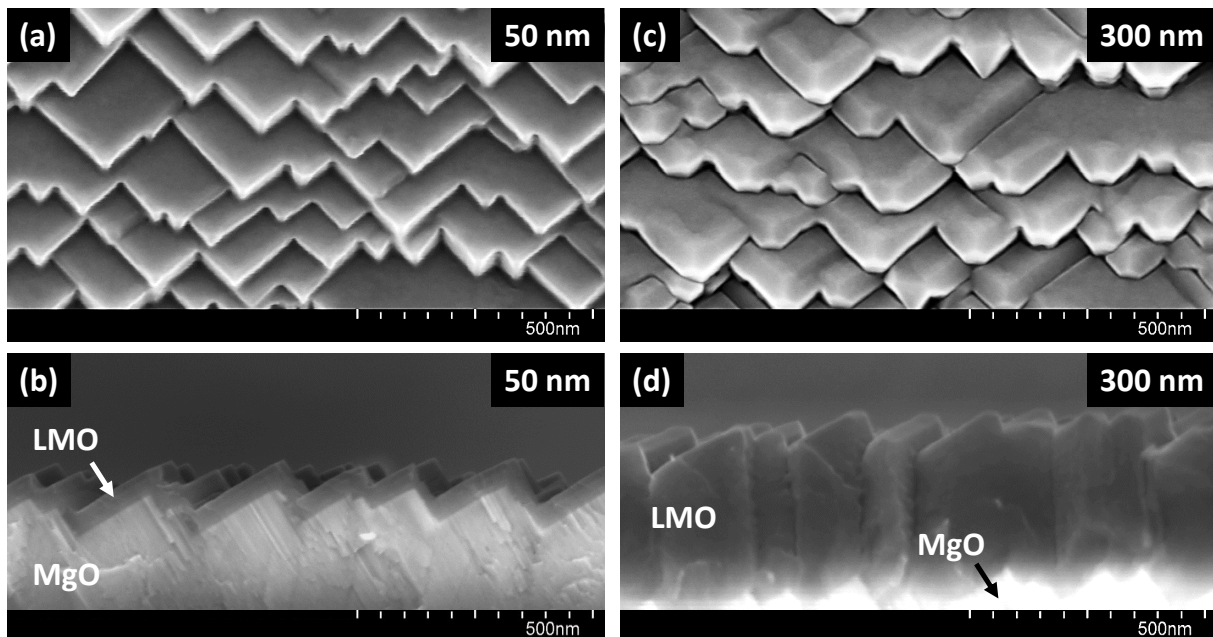
**Abb. 5.10:** REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur von 100 nm dicken LMO-Schichten die bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffdrücken gewachsen wurden. Die rote gestrichelte Linie zeigt den Stabilitätsbereich der LMO-Phase an. Die Erhöhung des Sauerstoffdrucks und/oder der Temperatur begünstigt die Bildung der  $\text{La}_2\text{O}_3$  Ausscheidungen.

in-plane und out-of-plane Texturwerte von LMO druckunabhängig sind und  $\Delta\phi = 8,9^{\circ}$  bzw.  $\Delta\chi = 5,0^{\circ}$  betragen. Da die Intensität des (011)-Reflexes proportional zur Anzahl der Fehlorientierungen in der LMO-Pufferschicht ist, kann erwartet werden, dass die  $J_c$ -Werte der darauf gewachsenen DyBCO-Filme sinken, was auch mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt.

### 5.2.5 Schichtdicke

Bisher zeigen unsere Ergebnisse, dass die kritische Stromdichte von DyBCO-Schichten um mehr als 30 % verbessert werden kann, wenn DyBCO auf 100 nm dicke LMO-Pufferschichten gewachsen wird. Um die minimale und maximale LMO-Schichtdicke zu bestimmen, die immer noch eine  $J_c$ -Erhöhung zulässt, wurden die Eigenschaften und  $J_c$ -Werte von DyBCO Filmen auf LMO-Pufferschichten mit einer Dicke zwischen 50 nm und 450 nm untersucht. LMO Schichten wurden bei  $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  mbar and  $T_{\text{Sub}} = 700^{\circ}\text{C}$  abgeschieden, um die Bildung der Ausscheidungen, die die Datenanalyse erschweren, zu vermeiden.

Die Oberflächenmorphologie der 50 nm dicken Filme weist scharfe Kanten und glatte Terrassen auf (Abb. 5.11 a). Die Terrassen und Stufen von MgO sind vollständig und homogen mit LMO bedeckt (Abb. 5.11 b). Bei noch kleineren Dicken war diese Bedeckung nicht klar erkennbar. Steigt die Schichtdicke weiter auf 300 nm an, ist die gleichmäßige



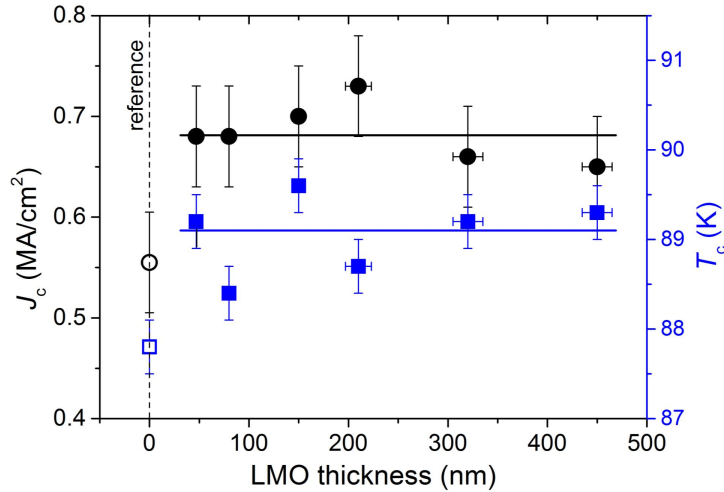
**Abb. 5.11:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie (a, c) und von Schichtquerschnitten (b, d) der 50 nm und 300 nm dicken LMO-Schichten, die bei  $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  mbar auf DECK-MgO abgeschieden wurden. Die MgO-Terrassen sind bereits bei einer Schichtdicke von 50 nm vollständig mit LMO bedeckt. Die scharfen Kanten des 50 nm dicken Films unterscheiden sich deutlich von den abgerundeten Kanten des 300 nm dicken Films.

Orientierung der Terrassen an der Oberfläche nicht mehr so ausgeprägt und die Kanten der Terrassen sind verrundet oder zeigen Facetten (siehe Abb. 5.11 c und d). Die Fläche der Terrassen mit einer glatten Oberfläche wird bei dieser Schichtdicke daher reduziert.

Die Ursachen für die Änderung der Schichtmorphologie mit zunehmender Schichtdicke sind nicht genau bekannt. Was aber einen Hinweis auf sich ändernde Wachstumsbedingungen mit fortschreitender Dicke geben kann, ist die zunehmende Schwärzung dicker Schichten. Während 50 nm dicke LMO Schichten noch weiß bzw. transparent erscheinen, zeigen die Schichten ab einer Dicke von 300 nm ein annähernd dunkelgraues Erscheinungsbild. Eine derartige Farbänderung hat bei gleichbleibender Beheizung (durch Strahlungsheizung der Substratrückseite) jedoch Auswirkungen auf die Oberflächentemperatur. Eine mit der Schwärzung einhergehende Änderung des Emissionskoeffizienten im Stefan-Boltzmann Gesetz führt zu einer mit wachsender Schichtdicke steigenden Abstrahlung und damit einer abnehmenden Oberflächentemperatur. Die daraus resultierende Reduktion der Diffusionslänge der adsorbierten Partikel auf der Oberfläche kann zu der beobachteten Änderung der Schichtmorphologie führen.

Die  $J_c$ - und  $T_c$ -Werte von DyBCO auf LMO sind von der LMO-Schichtdicke im untersuchten Bereich unabhängig (Abb. 5.12). Dies bedeutet, dass die beobachtete Morphologieänderung der LMO-Filme mit zunehmender Dicke keinen starken Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften von DyBCO hat. Diese Beobachtung bestätigt Ergebnisse für YBCO-Filme, die auf IBAD-MgO basierte Pufferschichten gewachsen wurden, bei denen ebenfalls keine Abhängigkeit zwischen  $J_c$  (YBCO) und der LMO-Dicke im Bereich von 30 nm bis 240 nm gefunden wurden [69].

Die  $J_c$ - und  $T_c$ -Werte der DyBCO-Filme auf LMO-Puffer sind höher im Vergleich zur Referenzprobe, die auf einer DECK-MgO-Unterlage gewachsen wurde. Mann kann keine



**Abb. 5.12:**  $J_c$  und  $T_c$  Werte der DyBCO-Filme aufgetragen gegen die Dicke der darunterliegenden LMO-Pufferschichten. Zum Vergleich dazu sind die  $J_c$  und  $T_c$  Werte einer Referenzprobe (DyBCO-Schicht auf einer DECK-MgO-Unterlage) gezeigt.

Korrelation zwischen  $J_c$  und der in-plane Textur von DyBCO (gemessen am (103)-Peak) auf diesen Pufferschichten erkennen. Daher muss es andere Ursachen für diese Beobachtung geben. Aufgrund einer geringeren Gitterfehlانpassung von nur etwa 1 % zwischen DyBCO und LMO, verglichen mit 8 % bei DyBCO und MgO, könnte es zu einem anderen Deformationszustand von DyBCO auf LMO kommen [67]. Demzufolge könnte ein größeres Stöchiometriefenster beim Wachstum von DyBCO auf LMO im Vergleich zur DECK-MgO erwartet werden. Andererseits könnte eine leichte Mg-Vergiftung von DyBCO auf MgO vorliegen, die  $T_c$  reduziert [82]. Mittlerweile weißt man, dass Mn, das möglicherweise in DyBCO beim Wachstum auf LMO diffundiert, DyBCO nicht vergiften [83]. Unter der Annahme einer ähnlichen  $J_c(T/T_c)$ -Abhängigkeit für alle diese Proben können höhere  $T_c$ -Werte leicht durch höhere  $J_c$ -Werte erklärt werden.

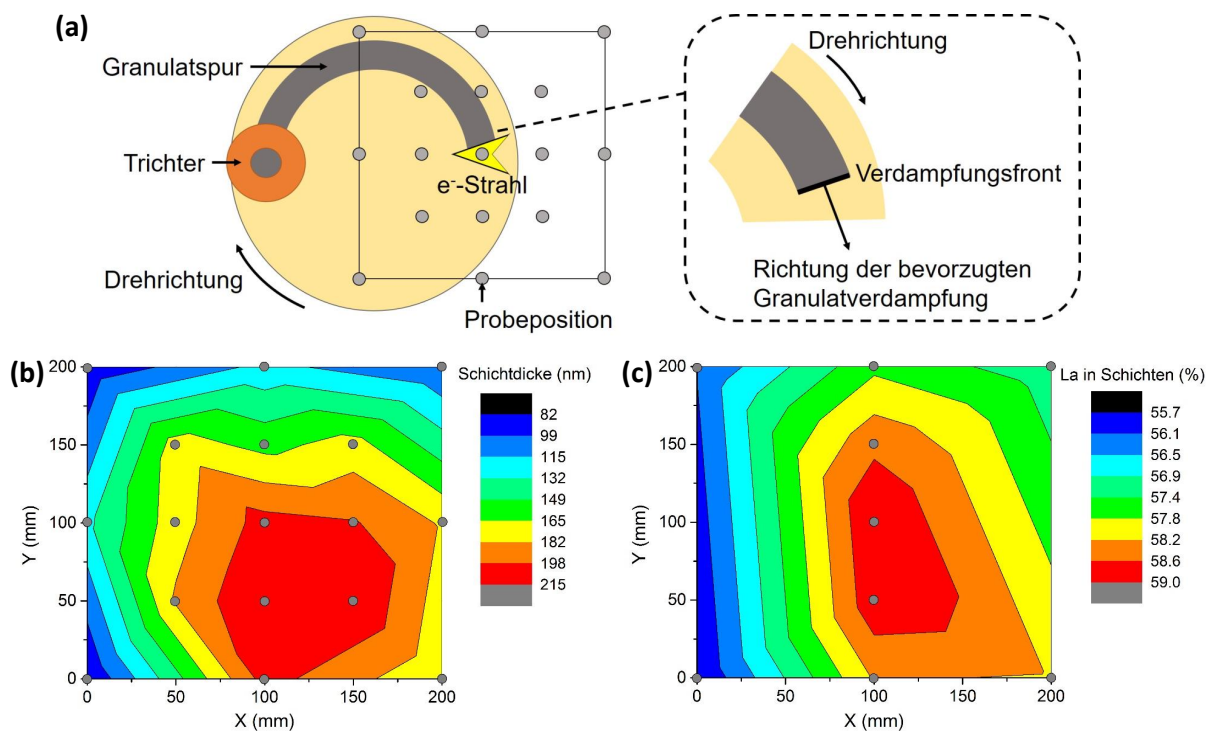
### 5.2.6 Verteilung der Dicke und Stöchiometrie über eine große Beschichtungsfläche

Die Stöchiometrie und die Dicke der LMO-Schichten können in einem größeren Raumwinkel, oder anders ausgedrückt, über eine große Beschichtungsfläche variieren. Die Kenntnis über das Ausmaß dieser Variation ist bei der Auswahl der relativen Position des Substrats zu der Verdampfungsquelle für eine effektive Materialausnutzung hilfreich [61]. Sie ist auch für die Bestimmung der maximal zulässigen Beschichtungsfläche notwendig, um die Bildung von Ausscheidungen, die das  $J_c$  (REBCO) beeinträchtigen, zu vermeiden (siehe Abschnitt 5.2.3).

Die räumliche Anordnung der Verdampfungsquelle und der Substrate in der Versuchskammer sind in Abb. 5.13 (a) in Aufsicht dargestellt. Die relative Lage der Substrate bezüglich der Verdampfungszone wird dabei durch graue Punkte angegeben, der Beschichtungsbereich ist  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  groß. Die Farbverteilung zeigt die Dicke (Abb. 5.13 b) und die Zusammensetzung (Abb. 5.13 c) der abgeschiedenen Schichten im Beschichtungsbereich, die anhand entsprechender Messungen an Proben gewonnen wurden, die an den mit grauen Punkten gekennzeichneten Positionen lagen.

Das Maximum der Schichtdickenverteilung ist nach rechts und nach unten aus der Mit-

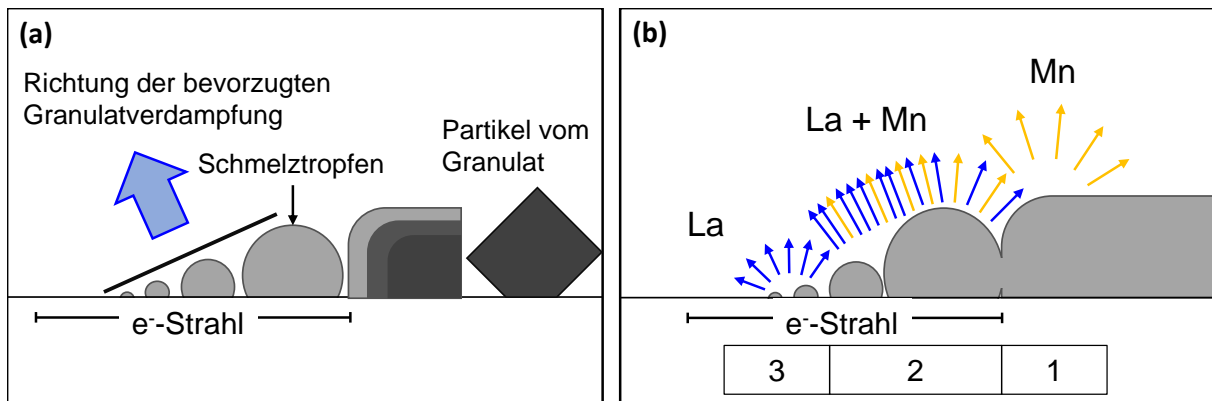




**Abb. 5.13:** (a) Die Lage des Beschichtungsbereichs relativ zur Verdampfungsstelle. Die Positionen der Proben, die für die Messungen verwendet wurden, sind mit grauen Punkten markiert. Die Verteilung der (b) Dicke und (c) Stöchiometrie der LMO-Schichten im Beschichtungsbereich mit der Größe  $20 \times 20 \text{ cm}^2$ .

telposition verschoben, was auf eine Richtwirkung der Verdampfungswolke hinweist. Die Ursache und der zugrundeliegende Mechanismus der Richtwirkung von verdampften Molekülen ist in [33] für die YBCO-Elektronenstrahlverdampfung ausführlich beschrieben. Auch die hier gezeigten Ergebnisse und Beobachtungen bei der  $\text{LaMnO}_3$  Verdampfung stimmen damit überein. Grundlage dieses Richtmechanismus ist die Beobachtung, dass das LMO-Granulat im Strahlbereich geschmolzen wird und sich Schmelztropfen ausbilden. Die Größe dieser Schmelztropfen nimmt mit der Verweildauer im Strahlbereich ab und zwar in einer Richtung, die durch die Tiegeldrehung vorgegeben ist (Abb. 5.14 a). Grundsätzlich dampfen Teilchen von jedem Schmelztropfen isotrop in alle Richtungen ab. Aufgrund der geringen Nähe der Schmelztropfen im Verdampfungsbereich kommt es bei hohen Dampfstraten aber zu einer großen Anzahl von Kollisionen der Teilchen untereinander, welche dann zu einer gerichteten Abstrahlcharakteristik führen. Die räumliche Richtwirkung wird dabei durch die Lage der Verdampfungsfront bestimmt und bildet sich vorwiegend senkrecht zu ihr aus. In Abb. 5.13 (a) ist die Verdampfungsfront gezeigt, die sich aufgrund der dreieckigen Form des Elektronenstrahls und der Drehrichtung des Tiegels so ausgerichtet, dass die Verdampfungswolke sich nach rechts und unten vom Verdampfungsleck neigt. Dies erklärt die beobachtete Schichtdickenverteilung über die Beschichtungsfläche.

Bemerkenswert ist die Korrelation zwischen der Verteilung des Lanthangehalts und der Schichtdicke im Beschichtungsbereich, die offensichtlich wird, wenn man die Intensitätsverteilung in den entsprechenden Abbildungen 5.13 (b) und (c) vergleicht. Aufgrund der ungleichen Anzahl der Proben entlang der Abszissenachse ist die Verteilung jedoch nicht vollkommen gleich. Die Ähnlichkeit der beiden Verteilungen deutet aber auf eine identische



**Abb. 5.14:** (a) Die Bildung der Schmelztropfen beim Eintritt des LMO-Granulats in den Strahlbereich und die Abnahme ihrer Größe mit der Verweildauer im Strahlbereich. Die Verdampfungsfront und die bevorzugte Verdampfungsrichtung sind dabei gezeigt. (b) Der Verdampfungsprozess bei der EB-PVD von LMO-Granulat (angepasst für LMO basierend auf dem YBCO-Abscheidungsprozess in [33]).

Ursache hin, nämlich die Verhältnisse beim Abdampfen unmittelbar an der Verdampfungsfront. Berücksichtigt man den La-Überschuss in den Schichten im Vergleich zum Granulat und seine Verteilung im Beschichtungsbereich, kann davon ausgegangen werden, dass La-haltige Partikel eher orientiert und Mn-haltige Partikel isotrop verdampft werden. Der Stöchiometrieübertrag im Beschichtungsbereich ist damit durch den Verdampfungsprozess des  $\text{LaMnO}_3$  Granulat bestimmt<sup>3</sup>.

Unterbricht man den Verdampfungsprozess und betrachtet die auf dem Tiegel vorliegende Granulat- und Tropfenspur, erkennt man, dass vor dem Granulateintritt in den Elektronenstrahlbereich bereits eine Rötung des Granulats vorliegt. Die große Strahlungsleistung in unmittelbarer Umgebung der Verdampfungszone führt offenbar dazu, dass das  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_z$  zerfällt und aufgrund des hohen Dampfdrucks von  $\text{MnO}_z$ -Oxiden bereits isotrop  $\text{MnO}_z$  verdampft wird. Dies wird schematisch in Abb. 5.14 (b) (Zone 1) dargestellt. Beim Eintritt des Granulats in den Elektronenstrahlbereich werden alle Bestandteile des Granulats verdampft (Zone 2). Die bevorzugte Verdampfungsrichtung ist dabei senkrecht zur Verdampfungsfront und in die Richtung der Spurbewegung geneigt. Im weiteren Verlauf bleiben La-haltige Tropfen mit dem niedrigsten Dampfdruck in der Zone 3 auf dem Tiegel. Es kommt daher nicht nur zu einer gerichteten Abstrahlcharakteristik und damit Dickenverteilung (Abb. 5.13 b), sondern aufgrund der Mn-Verarmung in der Zone 1 (mit isotroper Abstrahlung) und einer vorwiegend gerichteten Verdampfung der La-haltigen Teilchen in Zone 2 auch zu der beobachteten La-Verteilung im Beschichtungsbereich (Abb. 5.13 c).

### 5.3 Zusammenfassung

$\text{LaMnO}_3$ -Schichten wurden zum ersten Mal erfolgreich auf ISD-MgO/DECK-MgO Pufferschichten mit dem EB-PVD Verfahren abgeschieden. Die LMO-Filme wachsen epitaktisch auf MgO in einem sehr weiten Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  und bei

<sup>3</sup>Der Verdampfungsprozess wurde bei der Elektronenstrahlverdampfung von YBCO in der Arbeit [33] beschrieben. Die Ergebnisse und Beobachtungen bei der LMO Verdampfung weisen auf die Konformität des Verdampfungsmechanismus hin.

Sauerstoffdrücken von  $3 \times 10^{-5}$  mbar bis  $1,1 \times 10^{-3}$  mbar. Bei der Verdampfung eines stöchiometrischen LMO-Granulats mit dem Elektronenstrahl bilden sich LMO-Filme mit einem überstöchiometrischen La-Anteil von 59 at.%. Trotzdem wurden aufgrund eines großen Homogenitätsbereichs von LMO gegenüber La einphasige Filme bei Temperaturen  $T_{\text{Sub}} \leq 775^\circ\text{C}$  und Drücken  $p(\text{O}_2) \leq 4 \times 10^{-4}$  mbar gebildet. Zu den Einschränkungen denen das LMO-Wachstums mit EB-PVD unterliegt, gehören die Bildung von Fehlorientierungen an der Filmoberfläche bei Abscheideraten über ca.  $5 \text{ \AA}/\text{s}$  sowie die Fehlorientierungen, die bei hohen Temperaturen und Sauerstoffdrücken auftreten. Im letzteren Fall korrelieren die LMO-Fehlorientierungen mit der Bildung von  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen aufgrund des La-Überschusses in den Proben und können durch die Beschichtung der stöchiometrischen Filme beseitigt werden.

DyBCO-Schichten, die auf LMO-Puffer mit einer Dicke von über 50 nm gewachsen wurden, haben bis zu 30 % höhere  $J_c$ -Werte (77 K, Nullfeld) im Vergleich zu den DyBCO-Schichten, die direkt auf der DECK-MgO-Unterlage beschichtet wurden. Höhere  $J_c$ -Werte von DyBCO auf LMO im Vergleich zur Referenzprobe sowie ein großes Parameterfenster für das LMO-Wachstum weisen darauf hin, dass die LMO-Pufferschicht auf einer ISD-MgO basierten Unterlage ein vielversprechender Kandidat für die Verwendung in industriell hergestellten HTS-CC ist.

Die LMO-Beschichtung ist jedoch ein zusätzlicher Prozessschritt in der Produktionskette, der eine eigene Anlage und das Personal für ihre Bedingung erfordert. Es muss daher überprüft werden, inwieweit die LMO-Beschichtung in der Produktion möglich ist und ob sich wirklich ein wirtschaftlicher Vorteil ergibt.



# 6 Kontinuierliche LaMnO<sub>3</sub>-Beschichtung auf langen beweglichen Bändern

In diesem Kapitel wird die Machbarkeit der Beschichtung von langen bewegten Metallbändern mit epitaktischen LMO-Schichten demonstriert. Die Schichten wurden mit Hilfe des EB-PVD-Verfahren aus zwei gleichzeitig betriebenen Quellen in der Produktionsanlage SL1B hergestellt. Die detaillierte Anlagenbeschreibung befindet sich im Abschnitt 3.1.3. Für die Qualitätskontrolle der gewachsenen LMO-Schichten wurden im Anschluss GdBCO-Schichten abgeschieden und deren kritische Stromdichte gemessen.

Bei der Langzeitverdampfung des LMO-Granulat ist die Prozessstabilität wichtig, da die Beschichtung von 100 m langen Bändern bis zu 7,5 Stunden dauert. Der Prozess wird als stabil angesehen, wenn die Abscheidungsparameter in einem Bereich bleiben, in dem Schichten mit der erforderlichen Qualität gewachsen werden können. Die Laborversuche haben gezeigt, dass kleine Änderungen der Bandtemperatur und des Sauerstoffdrucks für das epitaktische LMO-Wachstum auf einer MgO Unterlage nicht kritisch sind. Eine hohe Abscheiderate und eine stark nichtstöchiometrische Zusammensetzung machen LMO-Schichten hingegen ungeeignet für das darauffolgende GdBCO-Wachstum mit einer hohen kritischen Stromdichte. Für die Stabilisierung der Verdampfungsrate während der Dauerbeschichtung wurden insbesondere die Tiegeldrehgeschwindigkeit und die Spur des LMO-Granulats, sowie die Partikelgrößenverteilung im Granulat optimiert.

Für eine Prozessoptimierung ist es ferner notwendig, den gegenseitigen Einfluss zweier Verdampfungsquellen bei der Beschichtung auf einer großen Fläche von  $37 \times 22 \text{ cm}^2$  zu verstehen. Hierzu wurde die Verteilung der Stöchiometrie und Abscheiderate in der Beschichtungszone untersucht.

## 6.1 Optimierung der Granulatspur

LMO-Schichten ohne Fehlorientierungen entstehen nach den Laborergebnissen bei der Beschichtung mit einer geringen Verdampfungsrate und geringen Ratenschwankungen. Dies kann durch Optimierung der Granulatspurgeometrie und der Tiegeldrehgeschwindigkeit erreicht werden, die in diesem Kapitel beschrieben wird. Die LaMnO<sub>3</sub>-Spur soll dabei während der Langzeitbeschichtung in der Produktionsanlage unverändert bleiben.

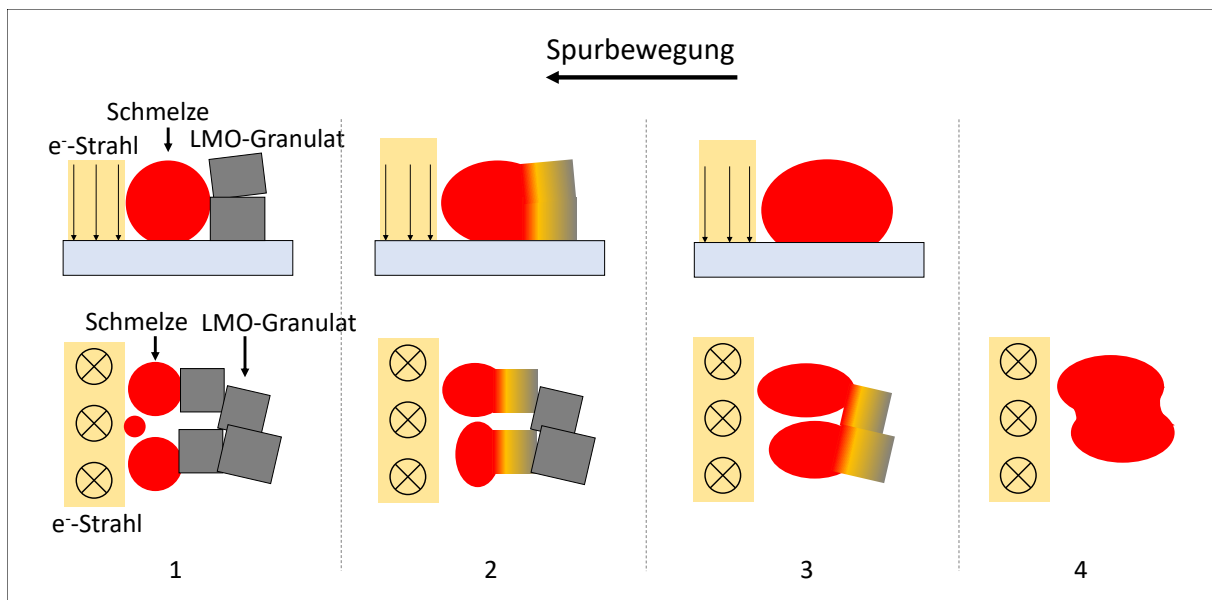
Die Kriterien für die Optimierung der Granulatspur wurden durch die Auswertung von photographischen Aufnahmen und der Messungen der Verdampfungsrate bestimmt. Unabhängig von den Parametern die variiert wurden, erfolgt die Granulatverdampfung mit dem Elektronenstrahl bei allen Versuchen nach einem einheitlichen Verfahren. Aufeinanderfolgende Ereignisse, die während des Verdampfungsprozesses beobachtet wurden, werden im nächsten Abschnitt erläutert.

### 6.1.1 Der Mechanismus der Bildung großer Schmelztropfen

Bei genauerer Betrachtung des vom Elektronenstrahl überstrichenen Bereichs während der  $\text{LaMnO}_3$ -Verdampfung, kann man die Bildung großer Schmelztropfen bereits vor dem Eintritt des Granulats in den Strahlbereich erkennen. Wenn solch ein Tropfen in den Elektronenstrahlbereich eintritt, wird er schlagartig verdampft. Dabei kann eine Abscheiderate von bis zu  $50 \text{ \AA/s}$  erreicht werden, die deutlich über der Soll-Rate von  $2 \text{ \AA/s}$  liegt und Fehlorientierungen in der LMO-Schicht erzeugt. Deshalb müssen mögliche Mechanismen für die Bildung großer Schmelztropfen verstanden werden und geeignete Maßnahmen zu ihrer Verhinderung entwickelt werden. Mögliche Ansätze werden im Folgenden vorgestellt.

Die Draufsicht und die Seitenansicht der Spur aus LMO-Granulat in der Nähe des vom Elektronenstrahl erfassten Bereichs sind in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Die Zahlen bezeichnen aufeinanderfolgende Zeitpunkte bei der Granulatbewegung in Pfeilrichtung. In der Nähe des Elektronenstrahls wird das Granulat erhitzt und geschmolzen, was zur Bildung der kleinen Schmelztropfen führt (Abb. 6.1-1). Benachbarte Partikel erwärmen sich und schmelzen beim Kontakt mit diesen Schmelztropfen (Abb. 6.1-2). Bei der Koagulation der benachbarten Schmelztropfen entstehen größere Tropfen (Abb. 6.1-3). Diese können auch senkrecht zur Bewegungsrichtung des Granulats unter Bildung länglicher Tropfen miteinander koagulieren (Abb. 6.1-4). Wenn ein solcher Tropfen den Elektronenstrahlbereich eintritt, wird er schlagartig verdampft.

Durch die Reduzierung der Kontaktfläche zwischen Granulatteilchen wird die Koagulation der Schmelztropfen und die Zunahme ihrer Größe begrenzt. Deshalb soll zunächst vorgestellt werden, wie eine Granulatspur aus Partikeln, die eine Monolage bilden, erstellt werden kann. Dabei soll durch eine relativ lose Partikelpackung in der Monolage eine weitere Reduzierung ihrer Kontaktfläche gewährleistet werden. Dies kann durch Anpassung der Spurgeometrie und der Partikelgrößenverteilung im Granulat erreicht werden.



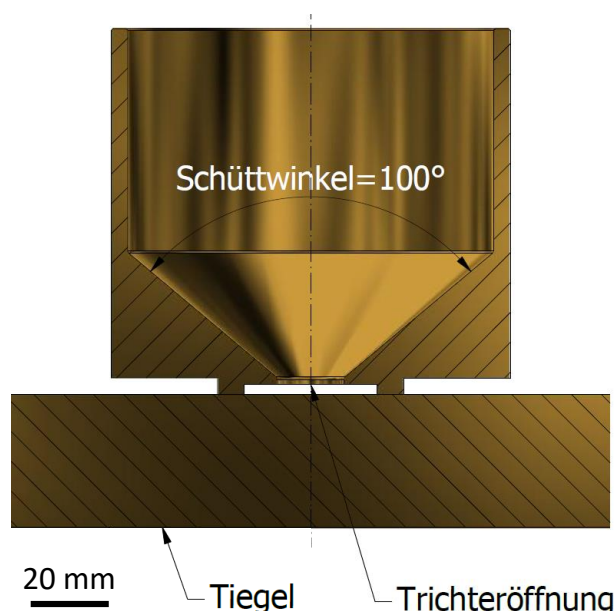
**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung der Bildung großer Schmelztropfen bei der Verdampfung der LMO-Granulat. Aufsicht und Seitenansicht der Granulatspur in der Elektronenstrahl-nähe zu aufeinanderfolgenden Zeitpunkten bei der Granulatbewegung in Pfeilrichtung. Bei einer dichten Partikelpackung in der Spur wachsen die Schmelztropfen mit der Bildung von Seen, die in der Größe die Spurbreite erreichen können.

## 6.1.2 Die Geometrie der Granulatspur

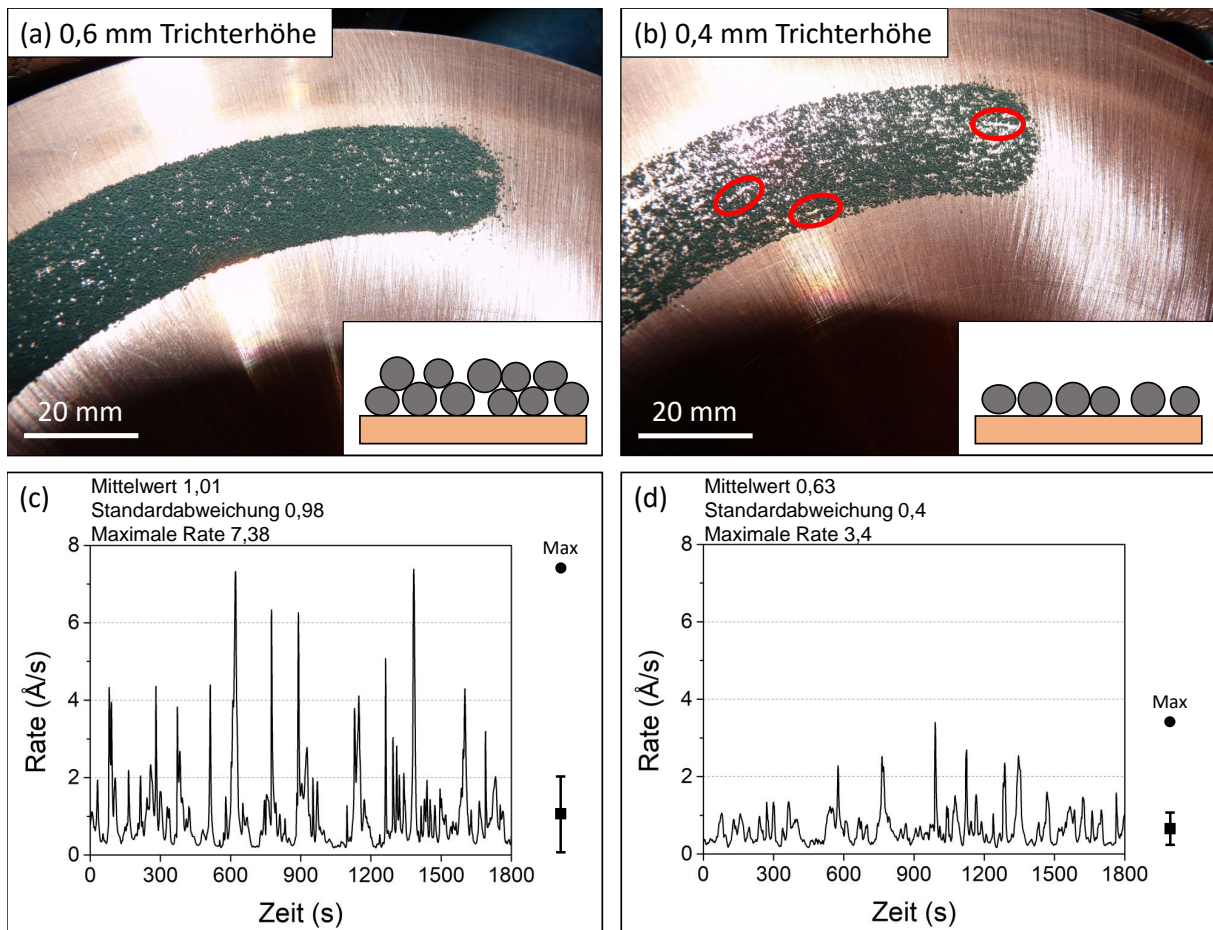
Der Trichter, der bisher in der Produktion eingesetzt wurde, ist in Abb. 6.2. dargestellt. Das Granulat rieselt unter der Schwerkraftwirkung durch die Öffnung und wird mit Hilfe eines rotierenden Tiegels in Form einer Spur in den Elektronenstrahlbereich transportiert. Die Spurbreite wird dabei durch die Trichteröffnung bestimmt und beträgt 16 mm, während die Spurbhöhe durch die Trichterbeine bestimmt wird. Der Einfluss der Spurbhöhe auf die Verdampfungsrate wird im Folgenden beschrieben.

Die Fotos von zwei Spuren, die mit einer typischen Trichterhöhe von 0,6 mm und einer bis auf die Partikelgröße reduzierten Trichterhöhe von 0,4 mm gezogen wurden, sind in Abb. 6.3 (a) und (b) dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Partikel bei einer höheren Spur übereinander liegen, so dass fast kein Blitzlicht direkt auf die metallische Tiegeloberfläche fallen kann (Einsatz in Abb. 6.3 a). Bei einer kleineren Spurbhöhe wird eine Monolage aus Granulatteilchen gebildet (Einsatz in Abb. 6.3 b). Die Tiegeloberfläche reflektiert das Blitzlicht der Kamera und weist somit auf eine undichte Partikelpackung in der Monolage hin. Bei der näheren Betrachtung dieser Spur können lange und kurze Furchen, die mit roten Kreisen markiert sind, unterschieden werden. Es wird angenommen, dass die einzelnen Teilchen aufgrund ihrer unrunder Form einige Zeit zwischen dem Tiegel und Trichter stecken bleiben. Somit versperren sie den Weg für weitere Partikel ab, wodurch die Furchen in der Spur erzeugt werden. Die zwischen Tiegel und Trichter feststeckenden Partikel werden nach einiger Zeit durch die Tiegeldrehung durchgeschoben. Die Furchen bekommen dadurch eine endliche Länge. Die Abscheideraten, die bei der Verdampfung beider Spuren ermittelt wurden, sind in den Abb. 6.3 (c) und (d) dargestellt.

Zum Vergleich der Abb. 6.3 (c) und (d) werden die Mittleren- und Maximalwerte der Abscheidungsraten verwendet. Im Fall der höheren Spur ist der Mittelwert der Beschichtungsrate 1,6-Fach höher als bei der niedrigeren Spurbhöhe. Dieser Wert liegt nahe an dem Verhältnis von Spurbhöhen, das 1,5 beträgt. Gute Übereinstimmung zwischen diesen Wer-



**Abb. 6.2:** Der Querschnitt des Trichters, der für die Materialnachfüllung und für die Bildung der Granulatspur benutzt wird. Die Trichterbeine und die Öffnungsbreite bestimmen dementsprechend die Spurbhöhe und -breite. Der richtige Schüttwinkel sorgt für das Gleiten des Granulats aus dem Trichter.



**Abb. 6.3:** (a) und (b): Fotografien der Granulatspuren, die mit den Trichterhöhen von 0,6 mm und 0,4 mm erhalten wurden. Die Partikel bei einer höheren Spur liegen aufeinander (Einsatz a), während bei einer kleineren Spurhöhe eine Monolage aus Granulatteilchen gebildet wird (Einsatz b). In (c) und (d) ist die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Zeit bei der Verdampfung der hohen und niedrigen Granulatspur gezeigt. Rechts in jedem Bild sind die mittleren und maximale Werte der Abscheiderate dargestellt.

ten weist darauf hin, dass die mittlere Rate derjenigen Materialmenge entspricht, die in den Verdampfungsbereich gelangt.

Auffallend ist auch die beobachtete größere Anzahl und Höhe der Spitzen im Ratenverlauf bei der Verdampfung einer hohen Spur im Vergleich zur Verdampfung der Monolage. Im Rahmen des oben beschriebenen Verdampfungsmechanismus bilden sich die Raten­spitzen bei der raschen Verdampfung der Schmelztropfen. Die Anzahl der Raten­spitzen gibt also die Häufigkeit der Bildung großer Schmelztropfen an. Unterschiedliche Höhen der Peaks weisen auf unterschiedliche Größen der Schmelztropfen hin. Dagegen deuten die geringe Anzahl und Höhe der Spitzen im Falle der niedrigen Spur klar auf die Bildung kleinerer und weniger Schmelztropfen hin, die für die LMO-Beschichtung akzeptabel sind. Klares Fazit ist, dass der Beschichtungsprozess auf der Basis der Verdampfung der Granulatspur aus einer Monolage am stabilsten ist und somit das Optimierungsziel für die Spurgeometrie erfüllt. Es wird daher in nachfolgenden Versuchen nur die Trichterhöhe verwendet, die eine Monolage aus Granulatteilchen erzeugt.

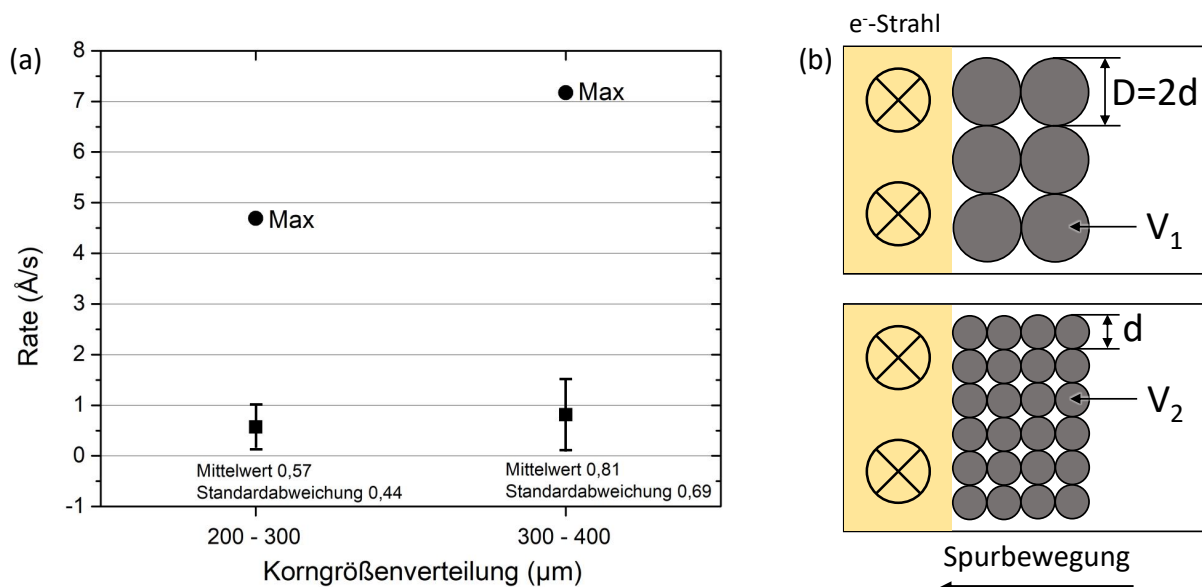


### 6.1.3 Partikelgrößenverteilung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Partikelgrößenverteilung im Granulat auf die Verdampfungsrates diskutiert.

Das Granulat, das bisher in der Produktion verwendet wurde, besteht aus Partikeln mit der Größe von weniger als  $400\ \mu\text{m}$ . Deswegen konnte die Verdampfung der Partikel mit dem Durchmesser größer als  $400\ \mu\text{m}$  nicht untersucht werden. Das Granulat aus Partikeln mit einer Korngröße kleiner als  $200\ \mu\text{m}$  weist leider eine schlechte Rieselfähigkeit auf, was zu einer Verstopfung im Trichter führen kann. Aus diesem Grund wurden in den durchgeführten Versuchen die Granulatspuren verdampft, die aus einer Monolage von Partikeln mit einer Größe zwischen  $300\ \mu\text{m}$  und  $400\ \mu\text{m}$  sowie zwischen  $200\ \mu\text{m}$  und  $300\ \mu\text{m}$  bestehen. Dafür wurden die Trichter mit der entsprechende Trichterhöhe von  $0,4\ \text{mm}$  und  $0,3\ \text{mm}$  und der gleiche Öffnungsbreite genommen. Die Tiegeldrehgeschwindigkeit war dabei in allen Versuchen gleich. Die Abhängigkeit der gemessenen Verdampfungsrates von der Partikelgröße ist in Abb. 6.4 dargestellt.

Der Mittelwert der Abscheidungsrate bei der Verdampfung des feinen Granulats ist ungefähr 1,4-Fach geringer als bei der Verdampfung des groben Granulats. Dieser Unterschied wird dadurch erklärt, dass eine unterschiedliche Materialmenge pro Zeiteinheit in beiden Fällen in den Elektronenstrahlbereich eintritt und kann detailliert anhand des nachfolgend beschriebenen Modells erklärt werden. Wir nehmen an, dass die Granulatspur aus kugelförmigen Partikeln besteht, die eine Monolage bilden und dicht auf der Tiegeloberfläche gepackt sind. Die Partikel mit einem Durchmesser von  $D = 2d = 400\ \mu\text{m}$  und einem Durchmesser von  $d = 200\ \mu\text{m}$  sollen zuerst betrachtet werden (siehe Abb. 6.4 b). Da der Tiegel mit konstanter Geschwindigkeit gedreht wird, treten in gleichen Zeitspannen drei Kugeln größeren Volumens  $V_1$  und zwölf Kugeln kleineren Volumens  $V_2$  in den



**Abb. 6.4:** (a) Die Abhängigkeit der Verdampfungsrates von der Partikelgröße bei der Verdampfung der Spur aus einer Partikelmonolage. Die Punkte stellen die mittleren Rates mit Standardabweichung dar. Mit Max gekennzeichnete Balken geben die maximalen Rateswerte an. (b) Schematische Darstellung einer Spur aus Partikeln, die eine Monolage bilden und auf gleiche Weise auf der Tiegeloberfläche gepackt sind. Der Partikeldurchmesser unterscheidet sich in den gezeigten Darstellungen um die Hälfte.

Verdampfungsbereich ein. Das Verhältnis der Materialvolumina  $V_1^*/V_2^*$ , die in den Elektronenstrahlbereich eintreten, kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{V_1^*}{V_2^*} = \frac{3}{12} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\frac{\pi}{6} \cdot D^3}{\frac{\pi}{6} \cdot d^3} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^3 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2d}{d}\right)^3 = 2 \quad (6.1)$$

Im Grenzfall, bei  $D = 2d$  wird also bei einem feinen Granulat nur halb so viel Material in den Verdampfungsbereich eintreten als beim groben Granulat. In der Wirklichkeit, hat das Granulat aber eine bestimmte Partikelgrößenverteilung. Für einen beliebigen Durchmesser kann Gleichung (6.1) wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{V_1^*}{V_2^*} = \left(\frac{D}{d}\right)_{\text{horizontal}} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)_{\text{vertikal}} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^3 = \frac{D}{d} \quad (6.2)$$

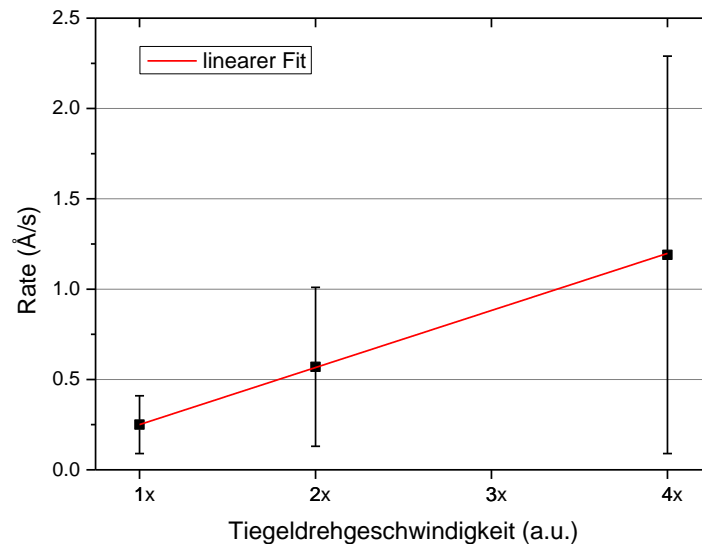
Bei einer Gauß-förmigen Korngrößenverteilung für feines und grobes Granulat mit Maxima bei  $250 \mu\text{m}$  und  $350 \mu\text{m}$  beträgt das Verhältnis des Materialvolumens, das pro Zeiteinheit verdampft wird, laut Gleichung (6.2) das 1,4-fache und ist somit mit dem Verhältnis der gemessenen Raten identisch, das auch 1,4 beträgt. Gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und nach ((6.2)) erwarteten Wert belegt, dass die angenommene Modellbeschreibung die tatsächliche Situation sehr gut widerspiegelt. Insbesondere wird bestätigt, dass hauptsächlich die Partikelgröße die Materialmenge beeinflusst, die pro Zeiteinheit in die Verdampfungszone eintritt.

Des Weiteren ist der Maximalwert der Abscheiderate bei der Verdampfung des feinen Granulats geringer als bei der Verdampfung des groben Granulats. Wie im Abschnitt 6.1.1 bereits beschrieben wurde, entstehen aus Partikeln in der unmittelbaren Elektronenstrahl-nähe die Schmelztröpfchen, die miteinander interagieren und unter der Bildung großer Tropfen koagulieren. Bei der schnellen Verdampfung solche Tropfen werden die Maximalwerte der Rate erreicht. Die Größe der Schmelztropfen aus dem feinen Granulat ist geringer als aus dem groben Granulat, was die unterschiedlichen Maximalwerte der Abscheideraten bei ihrer Verdampfung erklärt.

Es ist bemerkenswert, dass eine breitere Partikelgrößenverteilung, beispielsweise  $200 - 400 \mu\text{m}$ , wirtschaftlich ergiebiger als eine engere Verteilung ist. Trotzdem wurde das Granulat mit der Korngröße von  $200 \mu\text{m}$  bis  $300 \mu\text{m}$  zusammen mit einer Trichterhöhe von  $0,3 \text{ mm}$  für die weiteren Versuche verwendet, da es kleinere Ratenschwankungen gewährleistet. Dies führt insgesamt zu einem stabilen und sicheren Prozess, was in der Anfangsphase der Entwicklung in der Produktion entscheidend ist.

#### 6.1.4 Die Drehgeschwindigkeit des Tiegels

Bei der Verdampfung einer Spur aus einer Partikelmonolage nehmen die Verdampfungsraten und ihre Schwankungen mit steigender Drehgeschwindigkeit des Tiegels linear zu. Die in Abb. 6.5 gezeigte lineare Zunahme der durchschnittlichen Abscheideraten bei verschiedenen Tiegeldrehgeschwindigkeiten deuten darauf klar hin. Dieser Zusammenhang ist evident, da bei einer vierfachen Tiegeldrehgeschwindigkeit viermal mehr Granulat pro Zeiteinheit in den Verdampfungsbereich eintritt als bei einer einfachen Drehgeschwindigkeit.



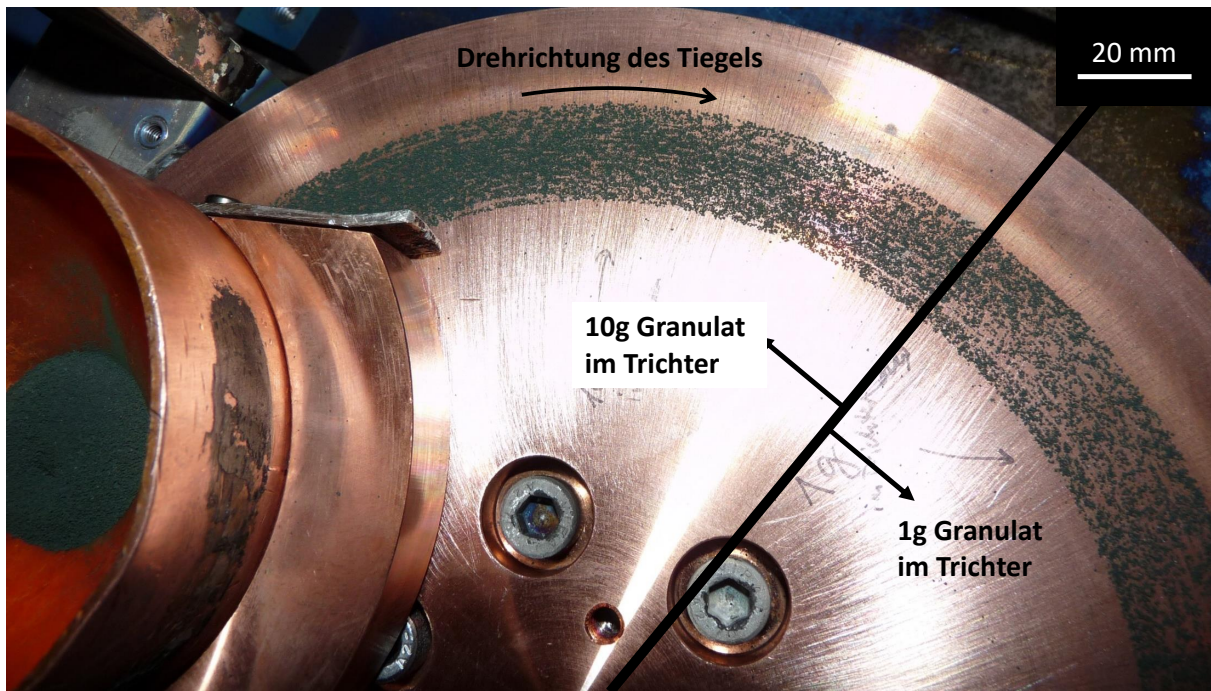
**Abb. 6.5:** Die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Tiegeldrehgeschwindigkeit. Die Rate sowie die Ratenschwankungen steigen linear mit zunehmender Tiegeldrehgeschwindigkeit.

### 6.1.5 Granulatgewicht

Die Packungsdichte der Partikel in der Spur, und folglich die Abscheiderate, hängen vom Granulatgewicht im Trichter ab. Dies liegt daran, dass auf die Partikel im Trichter die Schwerkraft wirkt, die nach Newtons zweitem Gesetz von der Granulatmasse abhängig ist. Vereinfacht erklärt wirkt bei einer größeren Granulatmenge im Trichter eine größere Schwerkraft auf die Partikel an der Trichteröffnung. Somit ist die Packung der Partikel in der Spur unter Wirkung der größeren Schwerkraft dichter. Dieser Zusammenhang wird mit den in Abb. 6.6 gezeigten Bildern belegt. Der genaue Zusammenhang dürfte allerdings komplizierter sein, schon wegen der Trichterform und den teilweise von den Trichterwänden aufgenommenen Kräften.

Diese Erkenntnis ist für die Dauerbeschichtung wichtig, da während der Beschichtung die Granulatmenge im Trichter allmählich abnimmt. Somit ergibt sich zu Beginn einer Beschichtung die dichtere Spur, bzw. größere Verdampfungsrate, als zu Beschichtungsende. Dies kann zu unterschiedlichen LMO-Schichtdicken am Anfang und am Ende des Bandes führen. Dieser Effekt ist nicht gewünscht, da die LMO-Schichtdicke die thermische Abstrahlung des Bandes und damit die Bandtemperatur beeinflusst. Die Temperaturoptimierung der nachfolgenden HTS-Beschichtung auf einer solchen LMO-Unterlage wird somit durch die variierende LMO-Schichtdicke entlang des Bandes schwieriger. Aus diesem Grund sollte die Spur während der Verdampfung möglichst unverändert bleiben.

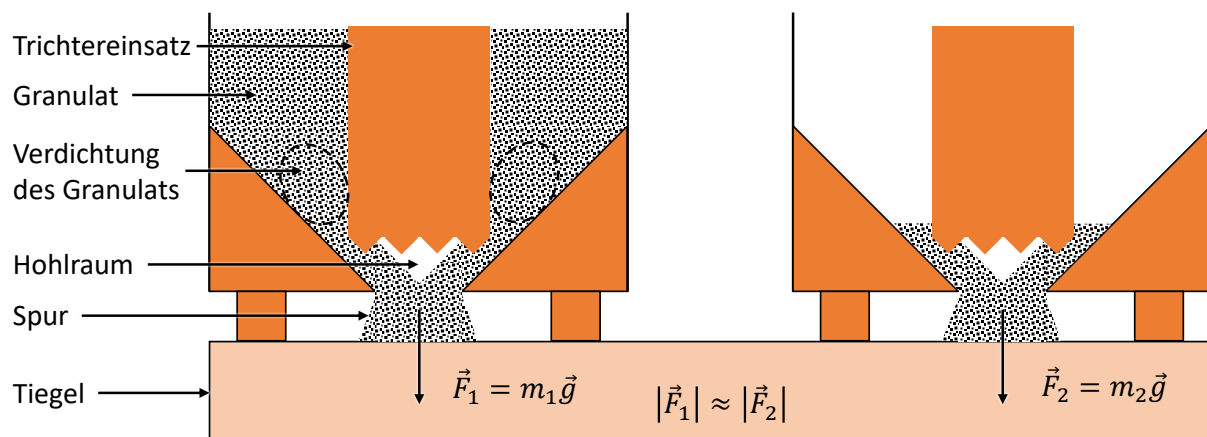
Die technische Lösung zur Erzeugung einer konstanten Granulatspur besteht im Einbau eines zylinderförmigen Einsatzes mit Zickzackrand direkt über der Trichteröffnung, der für ein gleichförmiges Ausschütten des Granulats sorgt. (Abb. 6.7). Das Arbeitsprinzip des Zylindereinsatzes kann man sich ähnlich zu der Situation an Mautstellen auf der Autobahn veranschaulichen. Auf der mautpflichtigen Autobahn stauen sich vor dem Kontrollpunkt die Autos. Eine bestimmte Anzahl der Autos fährt durchschnittlich pro Zeiteinheit durch den Kontrollpunkt, unabhängig von Ihrer Gesamtzahl in der Schlange. Mit Hilfe des Zylindereinsatzes wird das Granulat vor ihm verdichtet („verstaut“) und eine bestimmte Granulatmenge tritt pro Zeiteinheit durch die zickzack-förmigen Öffnungen, unabhängig



**Abb. 6.6:** Die Darstellung der Granulatspur in Abhängigkeit vom Granulatgewicht im Trichter. Die Spur, die mit 10g Granulat im Trichter gezogen wurde (links von der schwarzen Linie), besteht aus dichter gepackten Teilchen als die Spur, die mit 1g Granulat im Trichter gezogen wurde (rechts von der Linie).

von der Granulatmenge „im Stau“. Die Schwerkkräfte, die auf das Granulat bei der Spurbildung wirken, sind bei den verschiedenen Granulatmengen im Trichter nahezu identisch. Dadurch bleibt die Packungsdichte der Teilchen in der Spur bei der Dauerbeschichtung möglichst unverändert.

Der Nachteil der Konstruktion mit dem Trichtereinsatz ist die Verstopfungsanfälligkeit aufgrund der Granulatverdichtung vor dem Einsatz. Dieses Problem wurde teilweise durch Verwendung eines Trichtereinsatzes mit einem Durchmesser, der etwas größer als die



**Abb. 6.7:** Schematische Darstellung des Trichtereinsatzes. Die Partikeldichte in der Spur links und rechts ist einigermaßen gleich und ist vom Granulatgewicht im Trichter unabhängig.

Trichteröffnung ist, gelöst und kann folgendermaßen erklärt werden. Die Partikel werden durch die Tiegelrotation aus dem Trichter extrahiert und weitertransportiert. Aufgrund der Reibung zwischen den Teilchen werden die Partikel aus dem Verdichtungsbereich dadurch mitgezogen. Das Granulat verhält sich in dem Fall wie eine viskose Flüssigkeit. Die Wirkungsstrecke dieses Effektes ist jedoch limitiert, weswegen es bei einem großen Einsatzdurchmesser nicht funktioniert.

## 6.2 LaMnO<sub>3</sub>-Beschichtung auf statischen Bändern

Während der Beschichtung in der Produktionsanlage SL1B wird das Band mehrmals umgespult und durchläuft somit jeden Punkt des Beschichtungsbereichs. Die Verdampfungsrates und die Stöchiometrie an verschiedenen Stellen der Beschichtungsfläche beeinflussen das LMO-Wachstum und werden in diesem Kapitel untersucht. Diese Parameter können nur bei der Beschichtung von statischen, d.h. unbewegten Bänder gemessen werden.

In der Produktionsanlage SL1B wird im Gegensatz zur eine Laborbeschichtungskammer HTS-V-cc unter anderem eine gleichzeitige Abscheidung aus zwei Quellen angewandt. Dabei wurde einen Drehtiegel im Uhrzeigersinn und der andere Tiegel gegen den Uhrzeigersinn gedreht, wie in Abb. 3.8 in Abschnitt 3.1.3 gezeigt ist. Bei der Interpretation der Messergebnisse wird der gegenseitige Einfluss der Verdampfungsquellen auf die Verteilung der Stöchiometrie und der Abscheideraten in der Beschichtungszone berücksichtigt.

### 6.2.1 Abscheiderate und Schichtdicke

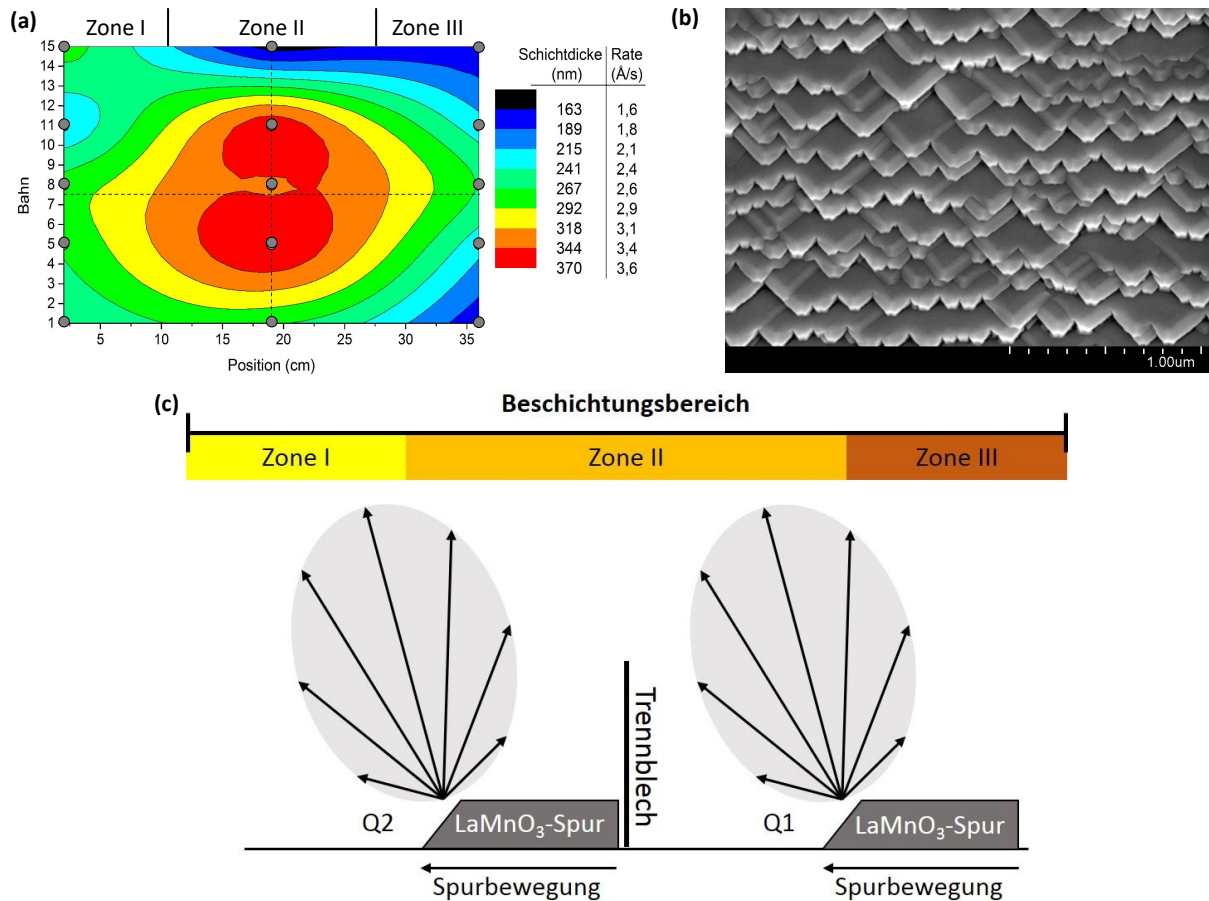
Die Verteilung der Schichtdicken, bzw. Aufdampfraten, im Beschichtungsbereich ist in Abb. 6.8 (a) dargestellt. Bemerkenswert zunächst ist die Schichtdickenabnahme von der Mitte zu den Rändern. Diese Beobachtung lässt sich durch die Verwendung von zwei Quellen und ihre gegenseitige Beeinflussung erklären. Bei dem quantitativen Verdampfen ist die Dampf Wolke in die Richtung der Spurbewegung am Verdampfungsfleck geneigt (siehe Abschnitt 5.2.6), wie dies in Abb. 6.8 (c) für beide Verdampfungsquellen schematisch dargestellt ist. Die Dampf Wolken der Quellen Q1 und Q2 kreuzen sich in der Mitte des Beschichtungsbereichs (Zone II), wodurch die höchsten Schichtdicken in dieser Zone erreicht werden.

Es ist weiterhin auffallend, dass mehr Material im linken Teil des Beschichtungsbereichs (Zone I) im Vergleich zum rechten Teil (Zone III) abgeschieden wird. Diese Beobachtung kann durch die Richtwirkung der Dampfquellen erklärt werden. Für eine effizientere Granulatverwendung könnte die Beschichtungsfläche um einige Zentimeter nach links vergrößert werden.

Die maximale Aufdampfrate von 4 Å/s soll bei der statischen Beschichtung nicht überschritten werden, da sich bei höheren Raten Fehlorientierungen in der Schicht bilden (siehe Abschnitt 5.2.1). Die höchste Abscheiderate im Versuch mit der Schichtdickenverteilung in Abb. 6.8 (a), die durch Optimierungen der Tiegeldrehgeschwindigkeit erhalten wurde, beträgt 3,6 Å/s<sup>1</sup>. Die Oberflächenmorphologie der LMO-Schicht, die mit der Abscheiderate von 3,6 Å/s gewachsen wurde, besteht aus glatten Terrassen ohne Fehlorientierungen (Abb. 6.8 b). Dies zeigt die Anwendbarkeit der in der Laboranlage gewonnenen Erkenntnisse für die Produktion.

---

<sup>1</sup>Die Abscheideraten wurden aus dem Verhältnis der Schichtstärken zur Beschichtungszeit berechnet.

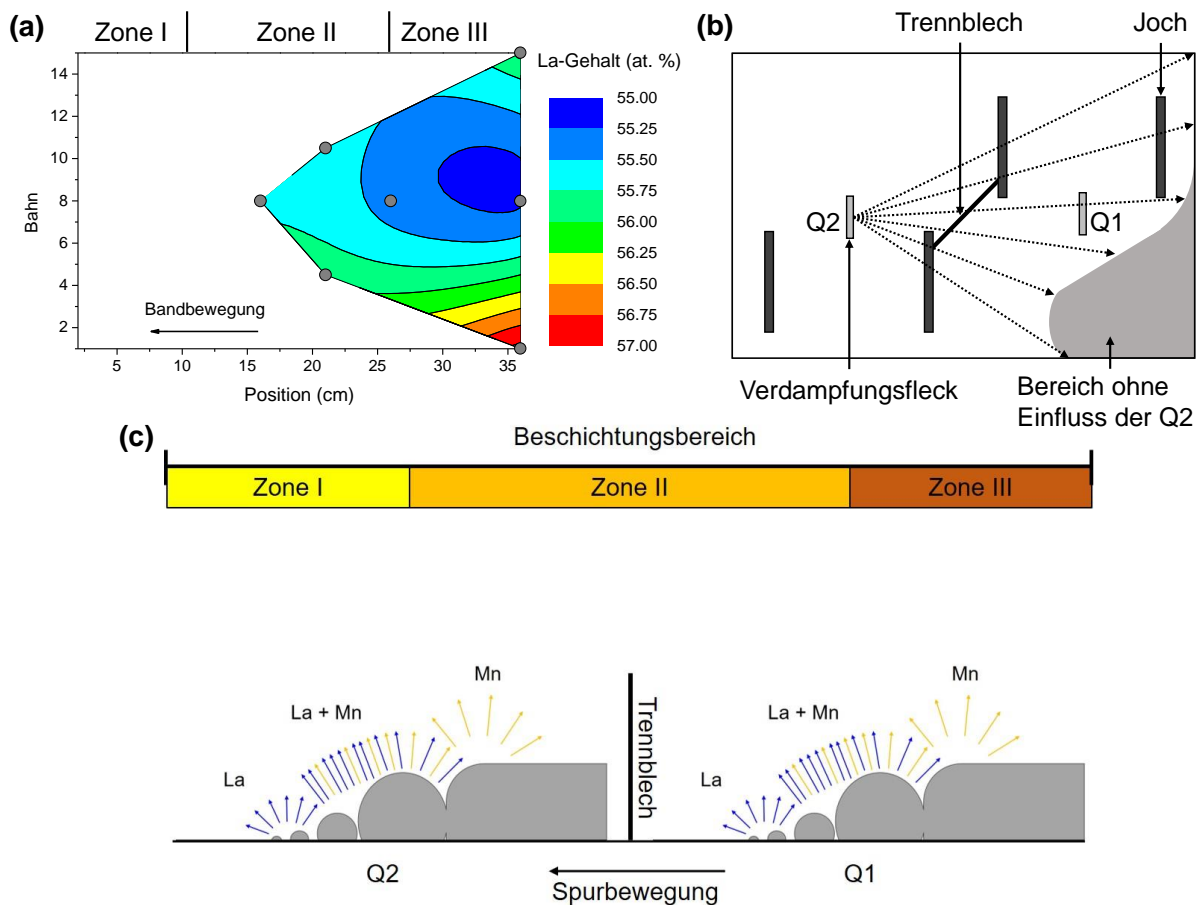


**Abb. 6.8:** (a) Die Schichtdickenverteilung und die Verdampfungsrate über den Beschichtungsbereich. Die Stellen, an denen die Schichtdicke anhand vom REM-Querschnitten gemessen wurde, sind mit grauen Kreisen bezeichnet. (b) REM-Bild der Oberflächenmorphologie von einer LMO-Schicht, die mit der maximalen Rate von  $3,6 \text{ \AA/s}$  in (a) beschichtet wurde. (c) Der Einfluss der Verdampfungswolken aus den Quellen Q1 und Q2 auf die Verteilung der Abscheideraten und Schichtdicken im Beschichtungsbereich. Die Pfeillängen geben die Verdampfungsraten des Materials in die angegebene Richtung an.

Der nächste Schritt auf dem Weg zur Beschichtung auf bewegte Bänder ist die Berechnung der linearen Bandgeschwindigkeit für das Schichtwachstum mit der optimalen Dicke im Bereich von  $150 - 200 \text{ nm}$ . Bei einer durchschnittlichen Abscheiderate von  $2,2 \text{ \AA/s}$ , die aus den Daten in Abb. 6.8 (a) erhalten wurde, und einer Schichtstärke von  $1500 \text{ \AA}$  sollte jeder Punkt des Bandes im Abscheidungsgebiet von  $1500/2,2 = 682 \text{ s}$  bleiben. Insgesamt durchläuft jeder Punkt des Bandes in der Beschichtungszone 15 Bahnen mit einer Länge von  $38 \text{ cm}$ , also  $5,7 \text{ m}$ . Diese Strecke durch die Zeit geteilt ergibt eine Bandgeschwindigkeit von  $30 \text{ m/h}$ . Für das Schichtwachstum mit der Dicke von  $150 \text{ nm}$  soll also die lineare Bandgeschwindigkeit  $30 \text{ m/h}$  betragen.

## 6.2.2 Stöchiometrie

Um die Bildung von Ausscheidungen in der Schicht zu vermeiden, muss die Stöchiometrieverteilung im Beschichtungsbereich optimiert werden. Insbesondere Fremdphasen auf der Oberfläche der LMO-Schicht führen zu einer  $J_c$ -Reduzierung der darauf aufgewachsenen GdBCO-Schicht (siehe Abschnitt 5.2.3). Die Schwierigkeit bei der Versuchsvorbereitung



**Abb. 6.9:** (a) Die Verteilung des La-Gehalts in der rechten Hälfte der Beschichtungszone. Die Schichtzusammensetzung wurde durch ICP-Analyse an Punkten gemessen, die mit grauen Kreisen markiert sind. (b) Der Beschichtungsbereich der Quelle 2 bedeckt konstruktionsbedingt die Beschichtungszone nicht vollständig. (c) Die Seitenansicht der Verdampfungseinheit aus Quellen Q1 und Q2 und Beschichtungsbereich. Der Beschichtungsbereich besteht aus drei Zonen: Zone I ist La-reich, Zone II besteht aus einer Mischung von La- und Mn-haltige Partikel, Zone III ist Mn-reich. Das Trennblech schirmt zum Teil den Einfluss der Quelle 1 auf die Zone I und der Quelle 2 auf die Zone II.

bestand darin, dass das Bandmaterial Mangan enthielt, das die Zusammensetzung der  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht, die durch ICP-Analyse bestimmt wurde, verfälschte. Die Beschichtung wurde daher auf MgO-Einkristallen durchgeführt. Es wurde dabei angenommen, dass die Schichtstöchiometrie nicht vom Substratmaterial und seiner Temperatur abhängt. Die Substrattemperatur konnte nicht genau eingestellt werden, da der mit Einkristallen bestückte Substrathalter die Strahlung anders absorbiert als bei der Beschichtung von Bändern. Aufgrund der kleinen Form des Substrathalters und der begrenzten Zeit an der Produktionsanlage konnte die Stöchiometrieverteilung nur in einem Teil des Beschichtungsbereichs, die  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  groß ist, untersucht werden. Es wurde dabei der rechte Teil dieses Bereichs ausgewählt. Die Verteilung des La-Gehalts in abgeschiedenen Schichten ist in Abb. 6.9 (a) dargestellt.

Alle gemessenen Proben haben einen Lanthanüberschuss, mit einem Höchstwert des La-Gehalts von 57 %.  $\text{LaMnO}_3$  weist laut Laborversuchen einen großen Homogenitätsbereich in La-Richtung von bis zu 59 % auf. Dies bedeutet, dass in den Messpunkten sich  $\text{LaMnO}_3$ -

Schichten bilden, die aus einer Phase bestehen, was bei der Keimbildung besonders wichtig ist (Pos. 36 cm/Bahn 1 in Abb. 6.9 a), da die ersten Monolagen beim heteroepitaktischen Wachstum die Qualität der gesamten Schicht bestimmen.

Die Stöchiometrievariation über den Beschichtungsbereich trotz seiner großen Fläche und der Verwendung von zwei Verdampfungsquellen ist relativ klein. Die Stöchiometrievariation entlang der Bewegungsrichtung der Bänder (entlang Bahn 8) lässt sich anhand der Partikelverteilung in der Dampf Wolke jeder Quelle und anhand ihrer gegenseitigen Beeinflussung erklären. Wie bereits für eine Quelle beschrieben wurde, entstehen bei der Verdampfung drei Bereiche mit der charakteristischen Abstrahlcharakteristik und Dampfzusammensetzung (siehe Abschnitt 5.2.6). Im ersten Bereich werden zunächst die Partikel, die nur Mangan enthalten, verdampft. Im zweiten Abschnitt werden am meisten gerichteten Teilchen verdampft, die eine Mischung aus Mangan und Lanthan enthalten. In den dritten Bereich werden die Partikel verdampft, die nur Lanthan enthalten. Bei der Verwendung von zwei Quellen kann der Beschichtungsbereich in drei Zonen untergeteilt werden, wie in Abb. 6.9 (c) dargestellt ist. Die Zone III hat den niedrigsten La-Gehalt, da die Partikel mit dem höchsten Mangangehalt aus beiden Quellen hier ankommen. In der Zone II werden die Partikel mit dem höchsten La-Gehalt aus der Quelle 1 und dem höchsten Mn-Gehalt aus der Quelle 2 gemischt. Hier ist dann mehr Lanthan als in der Zone III enthalten wegen der Neigung der Dampf Wolke von der Quelle 1 in diese Richtung. Und schließlich ist die Zone I am meisten mit Lanthan gesättigt, da die Partikel mit dem höchsten La-Gehalt aus beiden Quellen hier eintreffen. Diese drei Zonen können auch in Abb. 6.9 (a) identifiziert werden, wodurch die Erhöhung des Lanthangehalts entlang der Bewegungsrichtung der Bänder erklärt werden kann.

Das betrachtete Schema erklärt jedoch nicht die Stöchiometrievariation senkrecht zur Bewegungsrichtung der Bänder. Hierfür sollte im Beschichtungsbereich die Fläche, die durch eine einzelne Quelle, z.B. Q2, beschichtet wird, genauer betrachtet werden. Unter der Annahme, dass sich die Dampf Wolke wie das Licht in der Kammer geradlinig ausbreitet, wurde folgender Versuch durchgeführt. Eine Leuchtdiode wurde an die Strahlstelle auf dem Tiegel der Quelle 2 gesetzt und dabei der Beschichtungsbereich fotografiert. Der ganze Bereich außer einer Ecke wurde beleuchtet (Abb. 6.9 b). Das weist darauf hin, dass die Partikel aus der Quelle 2 den hellen Bereich erreichen und den dunklen Bereich nicht erreichen. Die Lichtausbreitung hängt von der Entfernung der Quelle 2 zu den Jochen und den Trennblech zwischen Quellen ab. Je größer dieser Abstand ist, desto weiter breitet sich das Licht von der Quelle 2 aus, wie es mit den Pfeilen angedeutet ist. Entlang der Pfeile aus der Quelle 2 werden hauptsächlich manganhaltige Partikel verdampft. Aus diesem Grund wird die Position 36 cm/Bahn 1 am wenigsten durch diese Teilchen aus der Quelle 2 erreicht. Das Verhältnis La/Mn nimmt in Folge von Bahn 8 zu Bahn 1 zu. Den Anstieg des La/Mn Verhältnisses von Bahn 8 zu Bahn 15 kann mit dem Lichtexperiment nicht erklärt werden.

### 6.3 LaMnO<sub>3</sub>-Beschichtung auf beweglichen Bändern

In diesem Kapitel werden technische Probleme bei der LMO-Langzeitverdampfung auf beweglichen Bändern diskutiert. Die Beseitigung dieser Probleme hat zur Folge, dass anschließend hochwertige LMO-Pufferschichten auf 100 m langen Bändern hergestellt werden konnten. Als Qualitätskriterium für die LMO-Schichten wurden bei der Optimierung die REM-Aufnahmen ihrer Oberfläche benutzt, da die Fehlorientierungen und die Einschlussphasen auf REM-Bilder deutlich sichtbar sind. Darüber hinaus wurde die Zieldicke der



LMO-Pufferschichten im Bereich von 100 nm bis 200 nm gewählt (siehe Abschnitt 5.2.5).

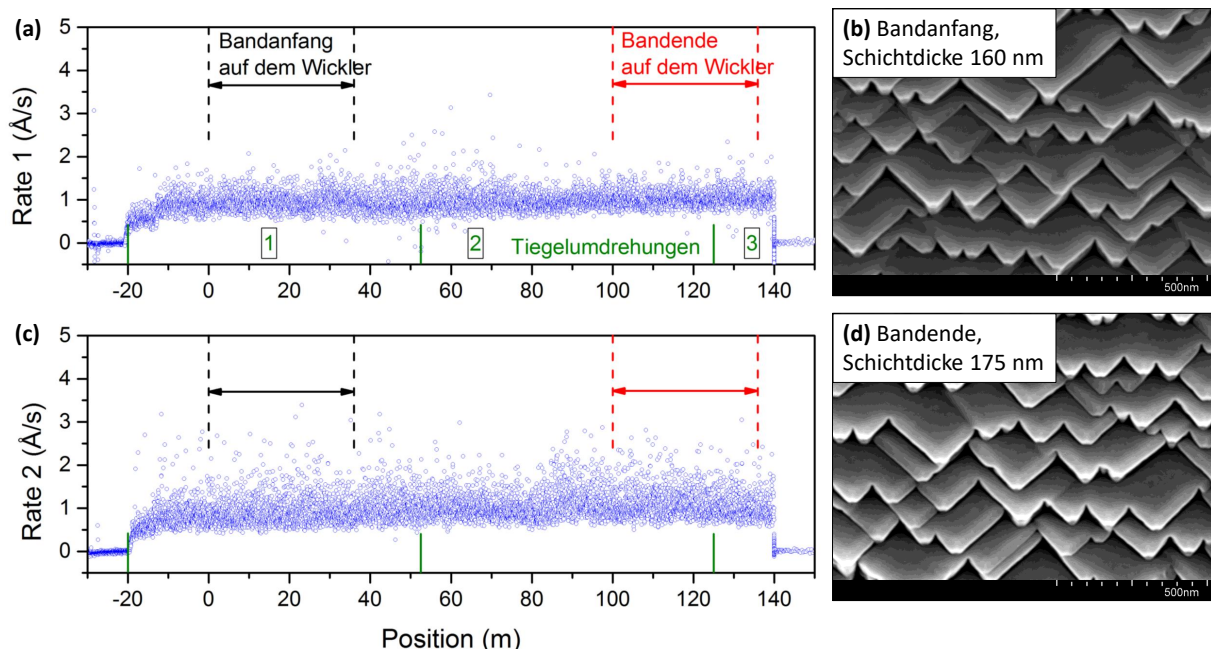
Die Bildung von Fehlorientierungen aufgrund der hohen Abscheiderate ist das Hauptproblem beim heteroepitaktischen Wachstum der LMO-Schicht auf der MgO-Unterlage. Die Optimierung der Beschichtung wurde somit auf die Korrelation der Verdampfungsra-ten mit REM-Bilder der LMO-Schichten reduziert.

### 6.3.1 Ein Beispiel für eine erfolgreiche LMO-Beschichtung

Die Abhängigkeit der gemessene Verdampfungsrate<sup>2</sup> von der Bandposition bei der Be-schichtung eines 100 m langen Bandes ist für die Verdampfungsquellen Q1 und Q2 in Abb. 6.10 (a) und (c) dargestellt. Zwischen den Prozesspositionen 0 – 36 m wird der Ban-danfang mehrmals auf dem Wickler umgespult und durch den Beschichtungsbereich ge-fahren. Aufgrund des Einflusses beider Quellen auf die Abscheiderate wird das Schicht-wachstum am Bandanfang durch die Summe der Aufdampfraten beider Quellen zwischen diesen Positionen beeinflusst. Das REM-Bild der Schichtoberfläche am Bandanfang ist in Abb. 6.10 (b) dargestellt. Sie besteht aus glatten Terrassen mit scharfen Kanten und Ecken, was auf ein Schichtwachstum ohne Fehlorientierungen hinweist. Die Summe der mittleren Raten beider Quellen von 1,8 Å/s zwischen den Positionen 0 – 36 m ist daher für das Wachstum hochwertiger LaMnO<sub>3</sub>-Schichten zulässig. In ähnlicher Weise weist die Schichtoberfläche ohne Fehlorientierungen am Bandende die Zulässigkeit der Gesamtrate zwischen den Positionen 100 – 136 m auf (Abb. 6.10 d).

In Abb. 6.10 (a) und (c) sind neben der Ratenaufzeichnung die Tiegelumdrehungen markiert. Auffallend ist die Zunahme der Summe der Abscheideraten beider Quellen mit den Tiegelumdrehungen, was sich in einer Zunahme ihrer Mittelwerte (Tab. 6.1) und der

<sup>2</sup>Hier wird die gemessene Verdampfungsrate angezeigt. Sie hängt vom Abstand der Messkopf zur Quelle ab und ist nicht gleich die Rate am Band.



**Abb. 6.10:** (a) und (c): Die Abhängigkeit der gemessene Verdampfungsrate von der Bandposition für die Quellen Q1 und Q2. (b) und (d): REM-Bilder der Oberflächenmorphologie und die Schichtdicke von Anfang zum Ende des Bandes.

**Tabelle 6.1:** Mittlere Abscheideraten beider Quellen und ihre Summe nach jeder Tiegelumdrehung.

Tiegelumdrehungen	1	2	3
Mittlere Abscheiderate 1 ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	0,9	0,99	1,05
Mittlere Abscheiderate 2 ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	0,9	1,08	1,04
Die Summe der mittleren Raten beider Quellen ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	1,8	2,07	2,09

Schichtdicke (Abb. 6.10 b, d) vom Anfang zum Ende des Bandes bemerkbar macht. Der Grund dafür ist die Granulatverdampfung mit Rückständen, die sich auf der Tiegeloberfläche nach jeder Umdrehung akkumulieren. Die Schichtstärke kann als Folge davon mit zunehmender Bandlänge, bzw. mit der zunehmenden Anzahl der Tiegelumdrehungen, unkontrolliert variieren. Um diesen Effekt zu beseitigen und eine stabilere Abscheiderate während der Dauerbeschichtung zu erzielen, kann in Zukunft ein Abschaber verwendet werden, der nach jeder Umdrehung die Rückstände auf der Tiegeloberfläche entfernt.

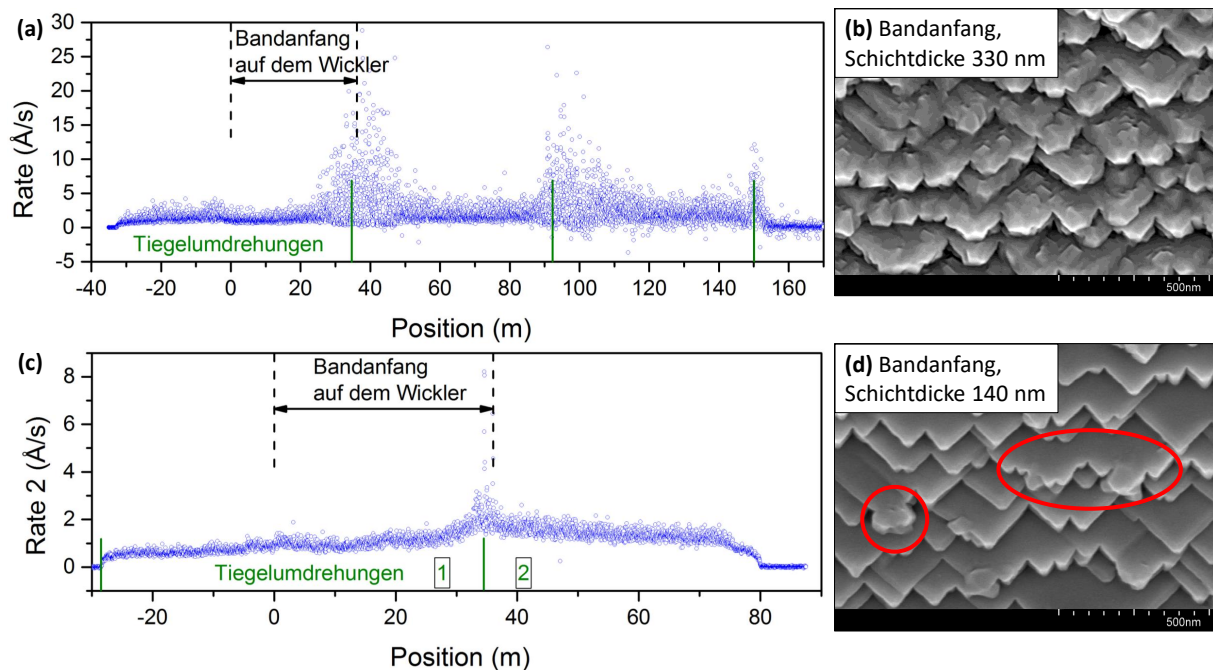
Im betrachteten Beispiel sind die Schwankungen der Abscheideraten zulässig und führen zu keinen wesentlichen Änderungen der Schichtdicke und Oberfläche der gewachsenen LMO-Schicht. Es wurden jedoch nicht alle Beschichtungen gemäß einem solchen Szenario durchgeführt. Nachfolgend werden deshalb die Probleme und ihre Beseitigung bei der LMO-Dauerverdampfung auf beweglichen Bändern betrachtet.

### 6.3.2 Probleme und ihre Beseitigung bei der LMO-Dauerbeschichtung

Ein REM-Bild der LMO-Schichtoberfläche vom Bandanfang bei der schiefgegangenen Verdampfung ist in Abb. 6.11 (b) dargestellt. Die Terrassenoberflächen bestehen aus zufällig orientierten Kristalliten, die Terrassenränder sind nicht scharf, die Schichtdicke ist doppelt so groß wie geplant. Diese Beobachtungen weisen auf eine hohe Aufdampfrate zwischen Positionen 0 m und 36 m hin, während sich dieser Bandabschnitt in auf dem Wickler der Kammer befindet. An der entsprechenden Abhängigkeit der Verdampfungsrate der Quelle 2 von der Bandposition ist zu erkennen, dass diese periodisch bis auf 40 – 50  $\text{\AA}/\text{s}$  an den Positionen 34, 92 und 150 m ansteigt. Die Periode entspricht einer Tiegelumdrehung und weist darauf hin, dass nach jeder Umdrehung eine größere Granulatmenge als erforderlich aus dem Trichter ausgeschüttet und verdampft wurde. Dieses Problem wurde durch die lokale Welligkeit der Tiegeloberfläche verursacht und gelöst, nachdem der Tiegel auf einer Drehbank abgedreht wurde.

Die LMO-Schichtoberfläche, die infolge einer anderen erfolglosen Verdampfung gebildet wurde, ist in Abb. 6.11 (d) gezeigt. Die Terrassenoberflächen sind glatt, aber an den Spitzen und Kanten wurden Fehlorientierungen gebildet. Die Schichtdicke ist wie erwartet und weist somit auf einen kurzfristigen Rateanstieg hin. Die entsprechende Verdampfungsrate der Quelle 2 in Abhängigkeit von der Bandposition ist in Abb. 6.11 (c) dargestellt. Tatsächlich, stieg an der Position von 34 m die Abscheiderate stark an, während der Bandanfang die letzten Bahnen im Beschichtungsbereich durchlaufen ist. Die Summe der Raten beider Quellen erreicht in dieser Position 11  $\text{\AA}/\text{s}$  und liegt oberhalb des Grenzwertes, für den eine hochwertige LMO-Schicht gewachsen werden kann, wodurch die Fehlorientierungen entstanden sind.

Die Steigung der Aufdampfrate an der Position 34 m entspricht in diesem Versuch einer



**Abb. 6.11:** (a) und (c): Die Abhängigkeit der gemessenen Verdampfungsraten von der Bandposition. Die hohe Rate bei der Position 34m führt zur Bildung von Fehlorientierungen auf der Schichtoberfläche am Bandanfang, wie in REM-Aufnahmen in (b) und (d) sichtbar ist. Die Fehlorientierungen in (d) bilden sich an den Spitzen und Kanten der gewachsenen Terrassen, obwohl ihre Oberflächen glatt sind.

vollen Tiegelumdrehung seit Beginn der Granulatverdampfung. Die Tiegelwelligkeit ist in diesem Fall ausgeschlossen, da sie vor dem Versuch beseitigt wurde. Bei einer gründlichen Tiegelreinigung vor jeder Beschichtung und einer Verdampfung mit Rückständen wird aus diesen Rückständen an der Stelle, wo das Granulat zum ersten Mal in den Elektronenstrahlbereich eintritt, auf der Tiegeloberfläche eine Stufe gebildet. Die Verdampfungsrate steigt sprunghaft an, wenn diese Stufe nach einer Tiegelumdrehung wieder in den Verdampfungsbereich eintritt. Dieses Problem wurde gelöst, indem die Reinigungsintensität vor jeder Beschichtung reduziert wurde. Der Mittelwert und die Schwankungen der Abscheiderate nehmen dabei zu. Dies wurde dann wiederum kompensiert, indem die Tiegeldrehgeschwindigkeit reduziert wurde.

## 6.4 DyBCO-Beschichtung auf langen Bänder mit LMO-Pufferschichten

Für die quantitative Qualitätsprüfung der LMO-Schichten, die in der Produktionsanlage beschichtet wurden, wurde der folgende Versuch durchgeführt. Die Bänder mit den DECK-Puffer wurden in der Mitte geteilt. Eine Hälfte wurde aufgehoben und die andere wurde mit LMO beschichtet. Dann wurden 10 cm langen Proben aus jeder Hälfte zum Vergleich mit einer DyBCO-Schicht in der HTS-IV Depositionsanlage beschichtet und ihre kritische Stromdichte gemessen. Die Messergebnisse sind in Tab. 6.2 dargestellt. DyBCO-Schichten, die auf LMO-Puffer gewachsen wurden, haben eine höhere kritische Stromdichte im Vergleich zu den DyBCO-Schichten, die auf der DECK-Unterlage ohne LMO hergestellt wurden. Dieses Ergebnis weist auf die hohe Qualität der LMO-Schichten

**Tabelle 6.2:** Vergleich der kritische Stromdichten  $J_c$  (77 K, Nullfeld) von DyBCO-Schichten, die auf MgO und LMO Unterlagen beschichtet wurden. DyBCO auf LMO-Puffer weisen höhere  $J_c$  im Vergleich zur DyBCO auf MgO-Puffer für drei unterschiedliche Bandchargen.

Band	Puffer	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )	$J_c$ Standardabweichung
18316-x-10-BL	DECK-MgO	0,69	0,02
	DECK-MgO/LMO	0,88	0,02
18316-x-10-BL	DECK-MgO	0,69	0,03
	DECK-MgO/LMO	0,79	0,04
18308-x-12-BL	DECK-MgO	0,58	0,02
	DECK-MgO/LMO	0,9	0,02

hin, die in der Produktion auf langen Bändern beschichtet wurden. Bemerkenswert ist auch die Anwendbarkeit der aus den Laborversuchen gewonnenen Ergebnisse für die LMO-Beschichtung für das Wachstum der LMO-Schichten in der Produktion.

## 6.5 Zusammenfassung

Die erfolgreiche Herstellung von hochwertigen LMO-Schichten beim Verdampfen von LMO-Granulat mit dem Elektronenstrahl aus zwei Quellen auf bewegten Bändern mit der Länge von bis zu 100 m in der Produktionsanlage wurde erstmalig demonstriert. LaMnO<sub>3</sub>-Schichten wurden in einer zweiwöchigen Studie auf Bändern mit einer Gesamtlänge von 600 m abgeschlossen. 330 m davon sind für die darauffolgende HTS-Beschichtung qualifiziert. Anschließend wurde ein  $J_c$ -Anstieg der DyBCO-Schichten, die auf den LMO-Puffer gewachsen wurden, im Vergleich zur DyBCO auf typischen MgO-Puffer, gezeigt. Somit wurde die hohe Qualität der LMO-Schichten, die in der Produktionsanlage beschichtet wurden, nachgewiesen.

Die Reproduzierbarkeit der LMO-Langzeitverdampfung weist auf die erreichte Stabilität der Beschichtungsparameter hin. Der kritischste Parameter für das heteroepitaktische Wachstum der LMO-Schichten auf der MgO-Unterlage war eine signifikant schwankende Abscheiderate. Sie wurde mit der Optimierung der Tiegeldrehgeschwindigkeit und der Spurgeometrie stabilisiert. Die Messung der Abscheiderate hat sich dabei als ein gutes Mittel zur Bestimmung der Änderungen der Verdampfungsleistung herausgestellt, sei es durch das Granulat, den Tiegel oder den Elektronenstrahl.

Um die Eignung der LMO-Verdampfung aus zwei Quellen auf die Fläche von  $37 \times 22$  cm<sup>2</sup> festzustellen, wurde ihr gegenseitiger Einfluss auf die Verteilung der Stöchiometrie und der Abscheiderate in der Beschichtungszone untersucht. Trotz La-Überschuss in allen Proben, wurden im größeren Teil der Beschichtungszone aufgrund der großen Homogenitätsbereich in La-Richtung einphasige LMO-Schichten gebildet. Aufgrund der großen Beschichtungsfläche und der Richtwirkung der Verdampfungsquellen unterscheiden sich die Verdampfungsraten an verschiedenen Stellen im Beschichtungsbereich um bis zu 45 %. Dieser Unterschied wirkt sich nicht auf die Schichtdicke entlang des Bandes aus, weil das Band während der Bewegung durch alle Punkte der Beschichtungszone läuft. Für die Schichtqualität war dabei entscheidend, dass bei der maximalen Abscheiderate von 3,6 Å/s keine Fehlorientierungen in der LMO-Schicht gebildet wurden.

# 7 Flüssigkeit-assistiertes Wachstum der GdBCO-Schichten

Wie bereits im Kapitel 1 und 5 erwähnt wurde, sollte für die potentielle Reduktion der Herstellungskosten des supraleitenden Kabels eine einfache Schichtarchitektur bestehend aus zwei Pufferschichten ISD-MgO/DECK-MgO der Firma THEVA mit dem schnellen Flüssigkeit-assistierten Wachstum von GdBCO der Firma SuNAM [12] kombiniert werden. Das Ziel dieser Studie ist das Flüssigkeit-assistiertes Wachstum von texturierten GdBCO Schichten mit  $T_c > 77\text{ K}$  auf dem Substrat mit ISD-MgO-basierten Pufferschichten.

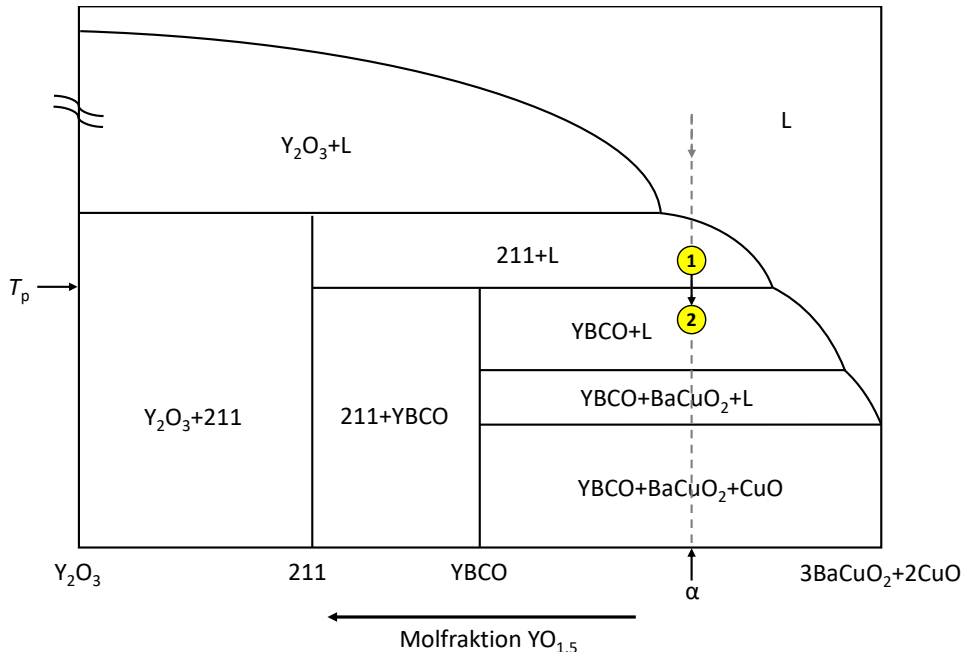
Das Verfahren für das Wachstum von REBCO-Schichten mit der Flüssigkeitsunterstützung ist relativ neu und ist in Büchern über das Wachstum von Supraleitern nicht beschrieben [28]. Aus diesem Grund werden im ersten Teil dieses Kapitels die theoretischen Grundlagen und die Grundbegriffe dieses Verfahrens erklärt. Historisch gesehen ist YBCO das am meisten untersuchte supraleitende Material dieser Klasse, daher wird die Theorie an diesem Beispiel diskutiert. Obwohl die YBCO Eigenschaften sich von GdBCO, das in den folgenden Versuchen verwendet wurde, unterscheiden [44], ist das Prinzip des Flüssigkeit-assistierten Wachstums für beide Materialien gleich. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die experimentellen Details und Ergebnisse des FAW von GdBCO-Schichten erörtert.

## 7.1 Literaturübersicht

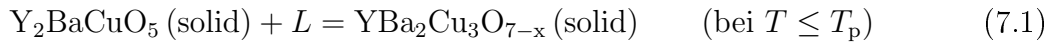
### 7.1.1 Prinzip des Flüssigkeit-assistierten Wachstums von REBCO

Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum von YBCO basiert auf demselben Prinzip wie die Flüssigphasenepitaxie (FPE) von YBCO-Einkristallen, die in der Literatur ausführlich beschrieben ist [84]. Das Wachstum von YBCO-Kristallen mit Flüssigphasenepitaxie erfolgt in der Regel an Luft bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 mbar und wird anhand des entsprechenden Phasendiagramms für die Systeme  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $(3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO})$  im Folgenden kurz beschrieben (Abb. 7.1).

Gemäß dem Phasendiagramm befinden sich die feste Phase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (211) und eine flüssige Schmelze mit variabler Zusammensetzung Ba-Cu-O, die auch als  $L$  bezeichnet wird ( $L$  steht für englisches Wort „liquid“) (Punkt 1), im Gleichgewicht, wenn ein Gemisch aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -, BaO- und CuO-Granulaten einer bestimmten allgemeinen Zusammensetzung  $\alpha$  über die peritektische Temperatur  $T_p$  erhitzt wird. Bei einem raschen Temperaturabfall unter  $T_p$  geht das System in den Gleichgewichtsbereich der Phasen YBCO und  $L$  (Punkt 2) über. Aufgrund der schnellen Temperatursenkung haben die Atome jedoch keine Zeit, sich für die Bildung von YBCO neu zu ordnen. Infolgedessen wird eine Übersättigung der Flüssigkeit mit Yttriumatomen erzeugt und das System befindet sich in einem metastabilen Zustand. Im nächsten Schritt wird ein YBCO Kern bis auf Kontakt in diese Schmelze eingetaucht. Das heterogene Wachstum des YBCO-Einkristalls beginnt auf seinen Flächen, um die Gesamtenergie des Systems zu senken. Durch die peritektische Reaktion



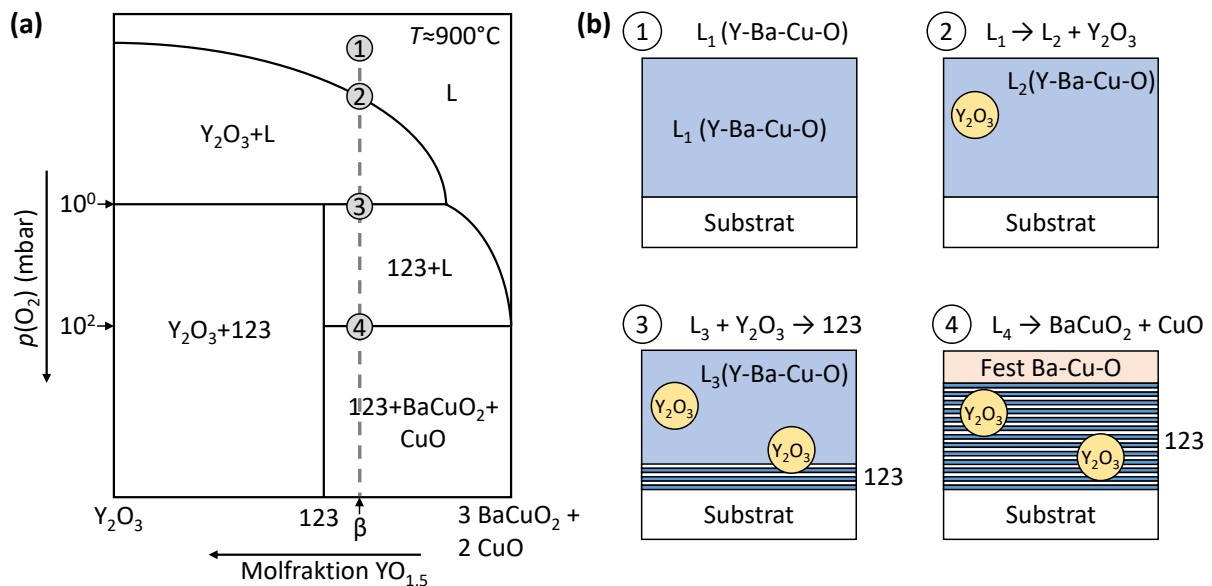
**Abb. 7.1:** Das Phasendiagramm im System aus  $Y_2O_3$  und  $(3BaCuO_2 + 2CuO)$  in Luft (schematische Darstellung ist aus [84] angepasst). Die Zahlen markieren die Phasenfelder, deren Übergang der peritektischen Reaktion (7.1) entspricht, indem YBCO aus 211 und  $L$  gebildet wird. Die graue Linie bezeichnet den Kristallisationsweg bei der Zusammensetzung  $\alpha$ .



entsteht ein YBCO-Kristall, der mit Einschlüssen der  $Y_2BaCuO_5$ -Phase wächst [84].

Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum von YBCO-Schichten auf einem Substrat erfolgt auf ähnliche Weise, es gibt jedoch einige Unterschiede. Dazu gehört beim FAW die Erzeugung einer Übersättigung durch Änderung des Sauerstoffpartialdrucks bei niedrigeren Temperaturen als bei der Flüssigphasenepitaxie. Dies kann man sich leicht vorstellen, wenn man den Druck anstelle der Temperatur in der Ordinatenachse des Phasendiagramms in Abb. 7.1 aufträgt. Ein solcher Austausch ist zulässig, da das Phasengleichgewicht im System sowohl temperatur- als auch druckabhängig ist. Ein weiteres charakteristisches Merkmal des FAW von YBCO-Schichten ist ein hoher Übersättigungsgrad und eine schnelle Kristallwachstumsrate unter Nichtgleichgewichtsbedingungen entsprechend [85]. Des Weiteren ermöglicht ein hoher Übersättigungsgrad die Verwendung von Substraten aus Materialien mit ähnlichen Gitterparametern wie YBCO für dessen epitaktisches Wachstum. Laut [86] führen diese Faktoren während des Flüssigkeit-assistierte Wachstums zur Bildung von  $Y_2O_3$  anstelle von  $Y_2BaCuO_5$ , das unter Gleichgewichtsbedingungen gebildet wird.

Zum besseren Verständnis der Prozesse, die beim Flüssigkeit-assistierte Wachstum von YBCO-Schichten stattfinden, wird das pseudo-binäre Phasendiagramm von  $Y_2O_3$  und  $(3BaCuO_2 + 2CuO)$  verwendet (Abb. 7.2 a). Es ist eine schematische Darstellung, da das FAW-Verfahren unter Nichtgleichgewichtsbedingungen stattfindet. Die entstehende Phasen wurden in Quellen [73, 86] untersucht. Die graue Linie in Abbildung 7.2 (a) bezeichnet den Kristallisationsweg für die Zusammensetzung  $\beta$ . Die entsprechenden Schritte der Precursorschicht-Umwandlung mit der Angabe der ablaufenden Reaktionen und der



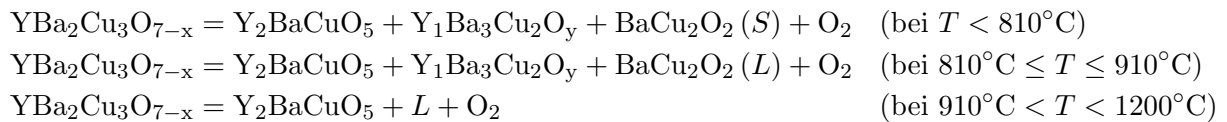
**Abb. 7.2:** (a) Die Schematische Darstellung des pseudo-binären Phasendiagramms von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $(3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO})$  bei der Substrattemperatur von ca.  $900^\circ\text{C}$ . Die graue Linie bezeichnet den Kristallisationsweg bei der Zusammensetzung  $\beta$ . Die Phasenzusammensetzung und das Wachstum in (b) zeigen schematisch den angegebenen Kristallisationsweg in (a) (eingekreiste Zahlen 1 bis 4). Adaptiert von [73].

gebildeten Phasen ist schematisch in Abb. 7.2 (b) dargestellt. Bei niedriger Temperatur wird der Y-Ba-Cu-O Precursor einer bestimmten Zusammensetzung auf das Substrat verdampft, der dann bis zum Schmelzen erhitzt wird (Abb. 7.2-1). Während einer schnellen Änderung der Temperatur oder des  $\text{O}_2$ -Drucks wird die Schmelze  $L$  mit Yttrium übersättigt und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aus der Schmelze heraus gebildet (Abb. 7.2-2). Dabei gelangt das System in den Gleichgewichtsbereich der Phasen YBCO und  $L$ , in dem die Bildung von YBCO möglich ist. Durch die Reaktion zwischen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und Flüssigkeit  $L$  wird, wie bei Reaktion 7.1, ein YBCO-Film auf der Substratoberfläche gebildet (Abb. 7.2-3). Wenn YBCO wächst, wird das Yttrium in der Flüssigkeit auf der Schichtoberfläche verbraucht und nach Abschluss der Precursorschicht-Umwandlung wird diese Flüssigkeit beim Abkühlen fest. Insgesamt entsteht ein YBCO-Film mit überwiegend  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einschlüssen, die erstarrte Flüssigkeit besteht aus den  $\text{BaCuO}_2$ - und  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phasen (Abb. 7.2-4) [86, 87].

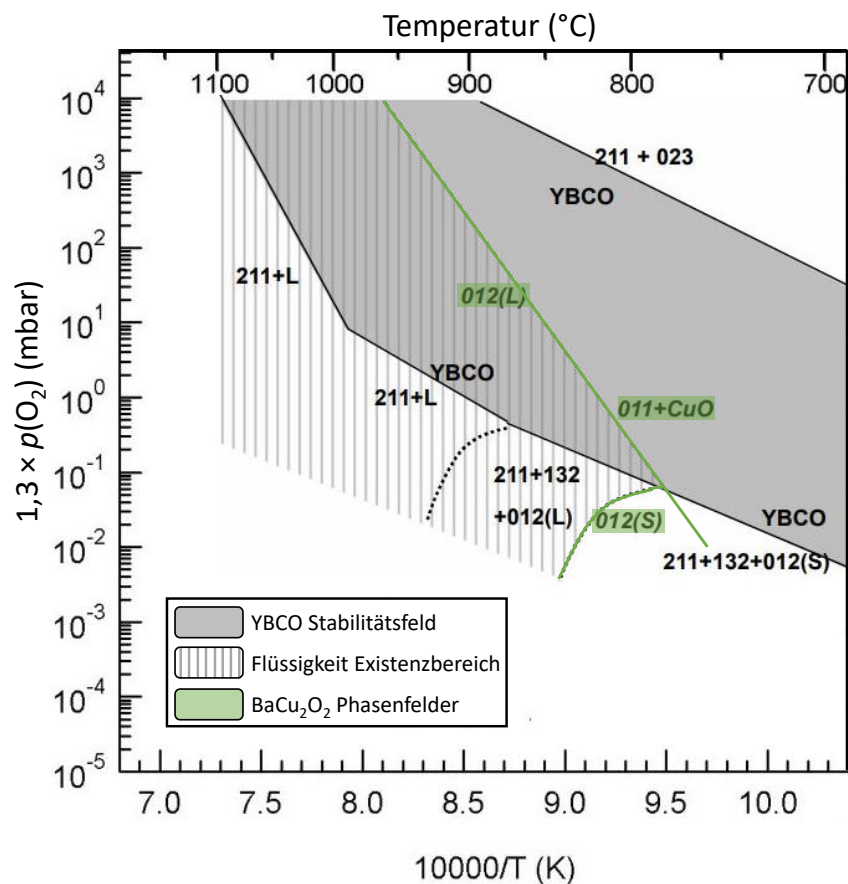
### 7.1.2 YBCO Stabilitätsdiagramm

Das vorherige Kapitel zeigt das Gleichgewicht der Phasen im  $\text{Y}_2\text{O}_3 - (3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO})$  System bei konstantem Druck. Für das kontrollierte Wachstum der texturierten YBCO-Schichten mittels FAW ist das Verständnis der Gleichgewichte im Y-Ba-Cu-O-System bei Temperaturen über  $750^\circ\text{C}$  und bei Sauerstoffdrücken, die unter dem Atmosphärendruck liegen, erforderlich. Die Stabilität von YBCO wurde unter diesen Bedingungen in [88] untersucht. Die entsprechende Phasenfelder sind im Stabilitätsdiagramm ( $pT$ -Diagramm) in Abb. 7.3 dargestellt.

Im grauen Bereich ist die YBCO-Phase stabil. Die untere Stabilitätslinie von YBCO kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Nach der Überquerung dieser Abschnittslinien mit steigender Temperatur und/oder abnehmendem Sauerstoffpartialdruck finden die folgenden Zersetzungsreaktionen von YBCO statt:



Da eine Ba-Cu-O-Flüssigkeit zum Flüssigkeit-assistierten YBCO-Wachstum benötigt wird, wurde die Stabilität der  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ -Phase in [88] separat untersucht. Der Stabilitätsbereich, die Stabilitätslinien und die Zersetzungsprodukte sind in Abb. 7.3 mit grüner Farbe markiert.  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  ist bei niedrigem Druck im Temperaturbereich  $750^\circ\text{C} < T < 820^\circ\text{C}$  stabil und ist als  $\text{BaCu}_2\text{O}_2 (S)$  oder  $012(S)$  bezeichnet ( $S$  steht für das englische Wort „solid“). Mit abnehmender Temperatur und/oder zunehmendem Druck zersetzt sich  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  in  $\text{BaCuO}_2$  und  $\text{CuO}$ . Mit zunehmender Temperatur geht  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  von der Fest- in die Flüssigphase über. Es wird dabei die flüssige Phase  $\text{BaCu}_2\text{O}_2 (L)$ , dessen Phasenbereich in Abb. 7.3 durch die schraffierte Fläche markiert ist, gebildet.



**Abb. 7.3:** Überlagerte Stabilitätsdiagramme von YBCO und  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  [89]. Der graue Bereich zeigt den Stabilitätsfeld für YBCO. Die grünen Linien bezeichnen Phasengrenzen für  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ , wobei die  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ -Flüssigphase im schraffierten Bereich vorliegt. Im Schnittbereich von grauen und schraffierten Feldern koexistieren die Phasen von festen YBCO und flüssigen  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ , was das Wachstum von YBCO ermöglicht. Die verwendeten Abkürzungen sind  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (211),  $\text{Y}_1\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$  (132),  $\text{BaCuO}_2$  (011),  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  (012), 012(S) ist feste Phase  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ , 012(L) ist die flüssige Phase  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  und L ist die Flüssigkeit der unbekanntens Zusammensetzung, die aus Ba-Cu-O Atome besteht.



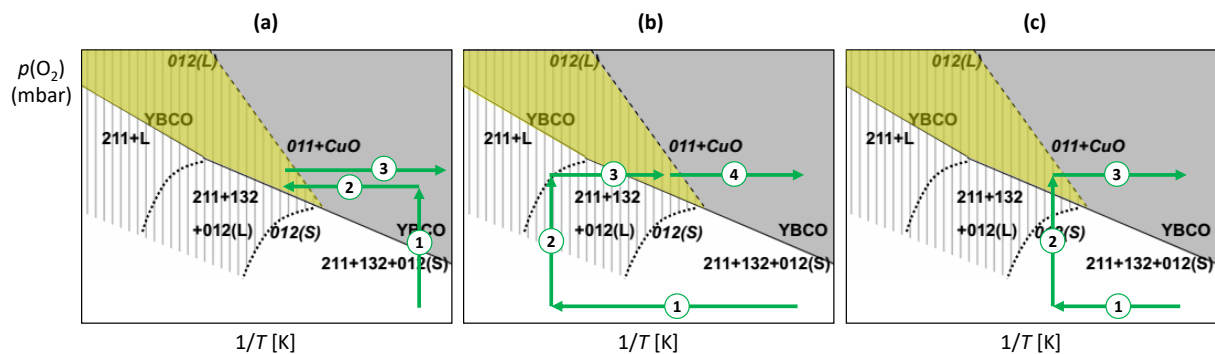
### 7.1.3 Prozessablauf

Wie eine Probe in den für das Wachstum von YBCO notwendigen Bereich, bzw. in den Koexistenzbereich von YBCO und  $\text{BaCu}_2\text{O}_2(L)$  im Stabilitätsdiagramm gebracht werden kann, wurde in [73] näher untersucht. Zu diesem Zweck wurden in den nachstehend beschriebenen Versuchen die Proben mit einem YBCO-Precursor entweder bei Argonspülung und damit einem Sauerstoffpartialdruck von Null oder in eine Vakuumkammer beim Druck von  $5 \times 10^{-5}$  mbar eingebracht. Dann wurden der Sauerstoffpartialdruck und die Temperatur geändert, und schliesslich wurde die Probe aus der Kammer entfernt und mit XRD analysiert. Die Parameteränderungen sind im YBCO Stabilitätsdiagramm in Abb. 7.4 als eine Abfolge der Schritte dargestellt. Beachtenswert ist in diesem Fall die schematische Darstellung dieses Diagramms, da die Umwandlung des Precursors in die YBCO-Schicht mit der Flüssigkeit-Unterstützung nicht im Gleichgewicht stattfindet [86].

Bei der in Abb. 7.4 (a) gezeigten Reihenfolge der Parameteränderungen, wird der Druck erhöht (1), dann die Temperatur bis zum Eintritt von rechts in den Wachstumsbereich erhöht (2), und schließlich, nachdem das Wachstum abgeschlossen ist, die Probe abgekühlt (3). Während des YBCO-Wachstums hat die Schmelze mit der Pufferschicht unter Bildung der Nebenprodukte reagiert. Die Reaktion zwischen Schmelze und Pufferschicht macht den vorgestellten Ablauf ungünstig.

Bei der Abb. 7.4 (b) gezeigten Reihenfolge tritt die Probe nach aufeinanderfolgender Aufheizung (1) und Druckerhöhung (2) von links in den Wachstumsbereich ein, bis sie schließlich abgekühlt wird (3). Durch diese Prozessierung werden vor dem YBCO-Wachstum mehrere Sekundärphasen, die nicht indiziert wurden, gebildet. Aus diesem Grund ist dieser Prozessablauf auch nicht empfehlenswert. Zu den Nachteilen dieser Abfolge gehört auch die Notwendigkeit von vier Schritten gegenüber nur drei in den beiden anderen Fällen.

Bei dem in Abb. 7.4 (c) gezeigten Prozessablauf wird die Probe erst auf die gewünschte Temperatur (1) aufgeheizt und danach der Druck erhöht, bis der Wachstumsbereich (2) erreicht wird. Nach Wachstumsabschluss wird die Probe abgekühlt (3). Zu den Vorteilen dieses Prozessablaufs gehören eine schnelle Kinetik aufgrund der hohen Temperatur und



**Abb. 7.4:** Stabilitätsdiagramme von YBCO und  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ . Mit Ziffern ist die Reihenfolge der Änderung von Temperatur- und Sauerstoffdruck angezeigt. Die verschiedenen Reihenfolgen der Parameteränderung stellen drei Möglichkeiten dar, die Probe in den Bereich des Flüssigkeit-assistierten Wachstums (gelb markiert) zu bringen. Diese Möglichkeiten sind durch (a) Aufheizung von links und (b) Abkühlung von rechts bei hohem Druck sowie bei der Erhöhung des Sauerstoffdrucks bei hoher Temperatur realisierbar (nach [73]).

die Kontrolle der Wachstumszeit durch präzise Druckregelung [88]. Es gibt zudem keine Literaturhinweise auf eine Reaktion zwischen der Schmelze und dem Puffermaterial aufgrund des schnellen YBCO-Wachstums infolge der schnellen Druckerhöhung. Dieser Prozessablauf wurde in [90] und [12] für die Herstellung von Proben mit einem  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  benutzt. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit dieser Ablauf für die Herstellung der supraleitenden Schichten verwendet.

### 7.1.4 Übersättigung

Der Begriff „Übersättigung“ wird in diesem Kapitel bei der Diskussion des Flüssigkeit-assistierten YBCO-Wachstum wiederholt verwendet. Er wird normalerweise in der Chemie verwendet, wenn es um Kristallwachstum aus einer Lösung geht. In diesem Abschnitt wird dieser Begriff definiert und dabei diskutiert, wovon er abhängig ist und welche Auswirkung er auf die Keimbildung und das Kristallwachstum hat.

Die gesättigte Lösung ist eine Lösung, in der eine gelöste Substanz bei bestimmter Temperatur und Druck eine maximale Konzentration erreicht hat. Eine übersättigte Lösung ist eine Lösung, die mehr gelösten Stoff enthält, als die gesättigte Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht bei der betreffenden Temperatur und Druck eigentlich aufnehmen kann. Der Übersättigungsgrad oder die „relative Übersättigung“  $\sigma$  kann im Fall des Flüssigkeit-assistierten YBCO-Wachstums als Differenz zwischen der tatsächlichen Konzentration von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in Ba-Cu-O,  $C_\delta$ , und der Gleichgewichtskonzentration dieser Substanzen  $C_e$  bei bestimmter Temperatur und Druck, geteilt durch diese Gleichgewichtskonzentration definiert werden [91]:

$$\sigma = \frac{C_\delta - C_e}{C_e} \quad (7.2)$$

Normalerweise ist eine übersättigte Lösung metastabil und wird durch schnelles Abkühlen einer bei einer höheren Temperatur gesättigten Lösung erhalten. Die Parameterabhängigkeit der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase  $pV = nRT$ <sup>1</sup> zeigt jedoch, dass der Druck und das Volumen auch verwendet werden können, um einen übersättigten Zustand in einem System zu erzeugen. Im Fall eines Flüssigkeit-assistierten YBCO-Wachstums ändert sich der Übersättigungsgrad durch die Temperatur- und Druckänderung (Abschnitt 7.1.3) und hängt auch von der Zusammensetzung der Y:Ba:Cu-Probe ab, da diese das Verhältnis zwischen dem Ba-Cu-O-Lösungsmittel und der gelösten Y-haltigen Substanz bestimmt (Abschnitt 7.1.5).

Der Grad der Übersättigung beeinflusst die Keimbildung und die Kristallwachstumsrate und damit den Mechanismus des Kristallwachstums. Bei einem geringen Übersättigungsgrad,  $\sigma < 0,1$ , wie im Fall der Flüssigphasenepitaxie, wachsen YBCO-Kristalle langsam gemäß dem „layer-by-layer“-Mechanismus [92]. Die treibende Kraft für die Keimbildung ist gering und daher muss die Fehlanpassung zwischen dem Substrat und dem Kristall sehr gering sein. Daher wird in der Flüssigphasenepitaxie ein YBCO-Kern als Substrat verwendet [85]. Bei einem mittleren Übersättigungsgrad von  $\sigma \approx 1,5$  sind eine heterogene Keimbildung auf dem Substrat und ein Wachstum durch den Inselwachstumsmechanismus möglich [91]. Größere Werte der Gitterfehlanpassung zwischen dem Substrat und dem Kristall sind dabei zulässig, was epitaktisches YBCO-Wachstum auf  $\text{SrTiO}_3$ - und sogar auf MgO-Pufferschichten ermöglicht [85]. Bei einem hohen Übersättigungsgrad von  $\sigma > 10$  findet eine homogene Keimbildung im Volumen der Lösung/Schmelze statt. Das

---

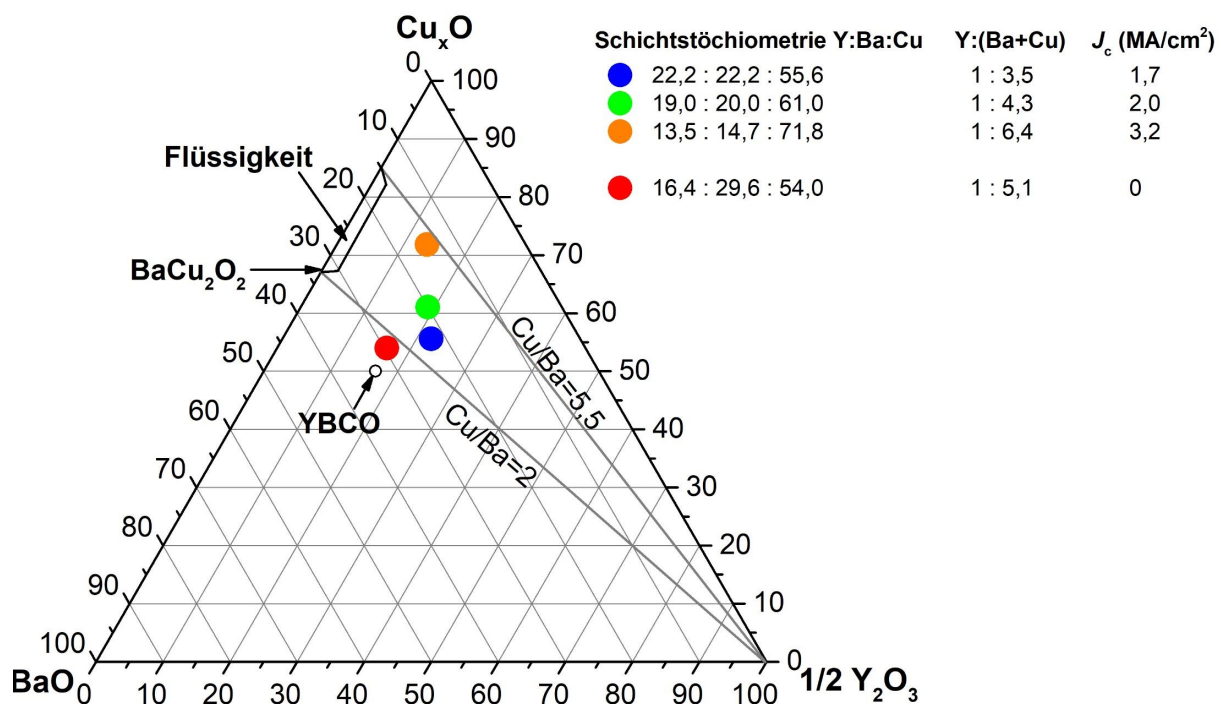
<sup>1</sup> $p$  – Druck,  $V$  – Volumen,  $n$  – Stoffmenge,  $R$  – universelle Gaskonstante,  $T$  - Temperatur

Flüssigkeit-assistierte YBCO-Wachstum ist in einem breiten Bereich von Übersättigungswerten möglich, aber YBCO mit maximalen  $J_c$ -Werte wird an der bedingten Grenze zwischen mittlerer und hoher Übersättigung in dem metastabilen Ostwald-Miers Bereich gebildet, wo eine homogene Keimbildung von Sekundärphasen möglich wird [85, 91]. Hohe  $J_c$ -Werte in dieser Region werden dadurch erklärt, dass die gebildeten Sekundärphasen, hauptsächlich  $Y_2O_3$  [93], als Pinning-Zentren bei 77 K und  $B \leq 1$  T wirken können [94].

### 7.1.5 Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Precursors ist neben der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck einer der wichtigsten Parameter für die mit dem Flüssigkeit-assistierten Wachstum hergestellten supraleitenden Schichten mit  $J_c > 1$  MA/cm<sup>2</sup>. Das ternäre Phasendiagramm  $\frac{1}{2}Gd_2O_3 - BaO - Cu_xO$  ist bei der Auswahl der passenden Zusammensetzung hilfreich (Abb. 7.5). In dem Diagramm sind die YBCO-Phase, der Bereich der Ba-Cu-O-Flüssigkeitsbildung und die Zusammensetzungen, die in der Literatur untersucht wurden, markiert. Die Lage des Flüssigkeitsbildungsbereichs wurde von Driscoll in [86] basierend auf der Arbeit von Wong-Ng und Cook [95] vorgeschlagen und ist schematisch dargestellt, da sie bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck nicht untersucht wurde. Diesem Bereich entspricht das Verhältnis von  $2 \leq Cu/Ba \leq 5,5$ . Die untere Grenze wird offensichtlich durch die Bildung der  $BaCu_2O_2$ -Verbindung bestimmt, die für das Flüssigkeit-assistierte YBCO-Wachstum erforderlich ist. Bei der Überquerung der oberen Grenze werden laut [95] im System die Sekundärphasen gebildet.

Driscoll hat in [86] vorgeschlagen, dass für das Flüssigkeit-assistierte Wachstum der



**Abb. 7.5:** Ternäres Phasendiagramm  $\frac{1}{2}Gd_2O_3 - BaO - Cu_xO$  mit der Markierung der YBCO-Phase, des Bereichs der Ba-Cu-O-Flüssigkeitsbildung und den Zusammensetzungen, die in der Literatur untersucht wurden. Der Stöchiometrie, die durch den roten Kreis gekennzeichnet ist, ist aus [73], die anderen drei Kreise sind aus [86].

YBCO-Schichten mit  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  ihre Zusammensetzungen auf der Quasi-Gleichgewichtslinie liegen sollten, die  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit dem Bereich der Flüssigkeitsbildung verbindet (Abb. 7.5). Alle Punkte auf dieser Linie haben das gleiche Cu/Ba-Verhältnis. Dies ist in Wirklichkeit für eine Vielzahl von Linien im Bereich zwischen  $\text{Cu/Ba} = 2$  und  $\text{Cu/Ba} = 5,5$  möglich, wie in Abb. 7.5 gezeigt ist. Dieser Vorschlag basiert darauf, dass das Flüssigkeit-assistierte Wachstum bei der Reaktion zwischen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und der Flüssigkeit  $L(\text{Ba-Cu-O})$  stattfindet, wobei folgende Reaktion abläuft:



Alle YBCO-Schichten mit Zusammensetzungen, die innerhalb Quasi-Gleichgewichtslinien  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Flüssigkeit mit  $2 \leq \text{Cu/Ba} \leq 5,5$  liegen, haben tatsächlich ein  $J_c$ -Wert über  $1 \text{ MA/cm}^2$  [12, 86]. Außerhalb dieses Bereichs, z.B. mit der Zusammensetzung 16,4 : 29,6 : 54 mit dem Verhältnis  $\text{Cu/Ba} = 1,8 < 2$ , ist das Wachstum von texturierten YBCO-Filmen ebenfalls möglich, aber ihr  $J_c$  ist Null [89, 93].

Die zweite Möglichkeit für die Optimierung der Zusammensetzung ist die Änderung des Mengenverhältnisses zwischen seltener Erde und flüssiger Fraktion, bzw. das Verhältnis  $\text{Y} : (\text{Ba} + \text{Cu})$ . Es bestimmt den Übersättigungsgrad der Flüssigkeit während der Keimbildung und des Schichtwachstums, was wiederum die Anzahl und Größe der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in YBCO-Filmen beeinflusst. Je näher im ternären Diagramm die Zusammensetzung an  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$  liegt, desto höher ist der Übersättigungsgrad der Schmelze und desto mehr  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Partikel werden während des Wachstums gebildet. Im Bereich  $2 \leq \text{Cu/Ba} \leq 5,5$  sind drei Stöchiometrien mit einem unterschiedlichen Verhältnis  $\text{Y} : (\text{Ba} + \text{Cu})$  dargestellt. Mit zunehmender  $(\text{Ba} + \text{Cu})$ -Menge steigt das  $J_c$  der Schichten bei 77 K im Nullfeld, was darauf hinweist, dass eine größere Flüssigkeitsmenge das Wachstum der Filme beeinflusst.

Beachtenswert ist, dass in den in [86] untersuchten Proben sowohl das Verhältnis von Kupfer zu Barium als auch das  $\text{Y} : (\text{Ba} + \text{Cu})$  Verhältnis gleichzeitig geändert wurde. Daher ist es allein aufgrund dieser Daten schwer zu sagen, welches Verhältnis eine entscheidende Rolle bei der Erzeugung von Filmen mit hoher Stromtragfähigkeit spielt.

Die Breite des Bereichs, wo die Flüssigkeit gebildet wird, hängt offensichtlich von den Wachstumsparametern ab [95, 88], aber die Quasiequilibriumlinie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Flüssigkeit ist ein guter Leitfaden für die Auswahl der Zusammensetzung des Precursors in den ersten Versuchen.

## 7.2 Flüssigkeit-assistiertes Wachstum von GdBCO auf metallischen Substraten

Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum von texturierten GdBCO-Schichten wird in diesem Abschnitt besprochen. Diese Studie wurde in zwei Phasen durchgeführt. Zunächst wurde die Depositionsanlage vorbereitet (Abschnitt 3.1.4) und der Herstellungsprozess von GdBCO-Schichten mit der Flüssigkeit-Unterstützung optimiert. Dafür wurden die Hastelloy C276 Substrate mit IBAD-MgO basierten Pufferschichten verwendet, da auf diesen Substraten bereits GdBCO-Filme mit  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  mit dieser Methode erfolgreich gewachsen wurden [12]. In der zweiten Phase der Studie wurde das Flüssigkeit-assistierte Wachstum dann auf Hastelloy C276 Substraten mit ISD-MgO-basierten Pufferschichten untersucht.

## 7.2.1 GdBCO-Wachstum auf IBAD-basierten Pufferschichten

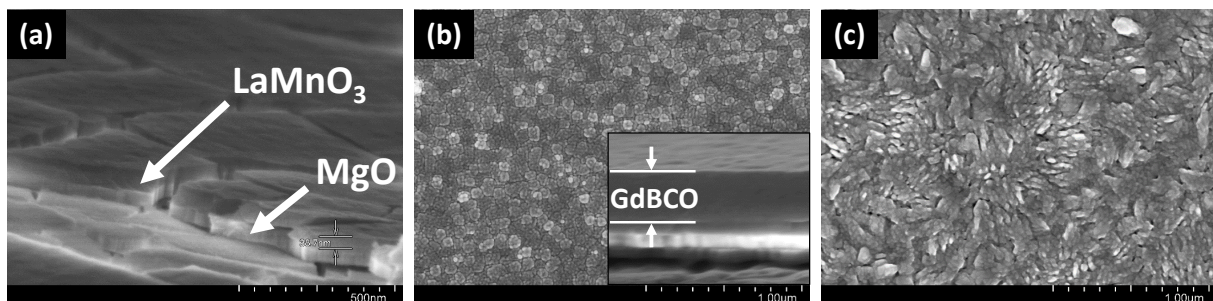
Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum der GdBCO-Filme besteht aus zwei Schritten und zwar aus der Abscheidung eines Precursor und seiner anschließenden Umwandlung in eine supraleitende Schicht. Bei jedem Schritt gibt es eine große Anzahl von Parametern, die die Bildung des Precursors und das Schichtwachstum während seiner Umwandlung beeinflussen können. Wie stark das Endergebnis von diesen Parameter beeinflusst wird, war in der Anfangsphase der Studie nicht möglich zu beurteilen. Für die Vereinfachung wurden die Abscheidungsparameter der Precursor anhand einer Literaturstudie fixiert und nur der Einfluss von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Stöchiometrie während der Umwandlung der Precursor-Schicht in eine GdBCO-Schicht im Detail untersucht.

### 7.2.1.1 Die Abscheidung der Precursor

Der Gd-Ba-Cu-O-Precursor wurde auf einem Hastelloy C276 Substrat mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Epi-MgO}/\text{LaMnO}_3$ -Pufferschichten abgeschieden, das von der Fa. SuNAM hergestellt wurde. Die oberste Schicht aus LMO mit der Dicke von etwa 50 nm hat eine glatte Oberfläche (Abb. 7.6 a) und eine (00 $l$ )-Orientierung, die senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist [12]. Die Zusammensetzung aller Precursor enthält einen Kupferüberschuss und einen Bariummangel im Vergleich zur GdBCO-Phase und wurde abhängig von den Versuchen variiert.

Zudem ist bekannt, dass beim Flüssigkeit-assistierten Wachstum von GdBCO-Filmen Schwierigkeiten bei der Herstellung von dicken Schichten von mehr als 1 – 1,5  $\mu\text{m}$  auftreten [96]. Da die Ursachen dafür in der Literatur nicht beschrieben sind, wurde eine Mindestdicke des Precursors im Bereich von 200 – 350 nm ausgewählt.

Vor der Beschichtung wurde das Substrat im Vakuum auf 300°C erhitzt, um adsorbiertes Wasser von seiner Oberfläche zu entfernen, damit der darauf abgeschiedene GdBCO-Film gut haftet [24]. Die Precursor-Abscheidung wurde bei Temperaturen im Bereich von 200°C bis 400°C durchgeführt. Die Oberfläche des bei 300°C abgeschiedenen Precursors ist glatt und besteht aus dicht gepackten Clustern mit abgerundeten Kanten, was darauf hinweist, dass er amorph ist (Abb. 7.6 b). Bei einem Temperaturanstieg auf 400°C besteht der Film aus Strukturen mit scharfen Kanten, die auf eine Teilkristallisation der Schicht hinweisen (Abb. 7.6 c). Man kann vermuten, dass während der anschließenden Umwandlung des GdBCO-Precursors die amorphe Struktur gleichmäßiger schmilzt und reagiert als die teilkristalline Schicht. Daher wurden in dieser Arbeit die Precursor stets bei einer



**Abb. 7.6:** (a) REM-Bild des Substrats mit IBAD-MgO-basierter Pufferschichtarchitektur. (b) REM-Aufnahme der Oberfläche des Precursors, der bei (b) 300°C und (c) 400°C beschichtet wurde. Im Teilbild von (b) ist der entsprechende Querschnitt gezeigt, aus dem die Filmdicke bestimmt werden kann.

Temperatur von  $T \geq 300^\circ\text{C}$  beschichtet.

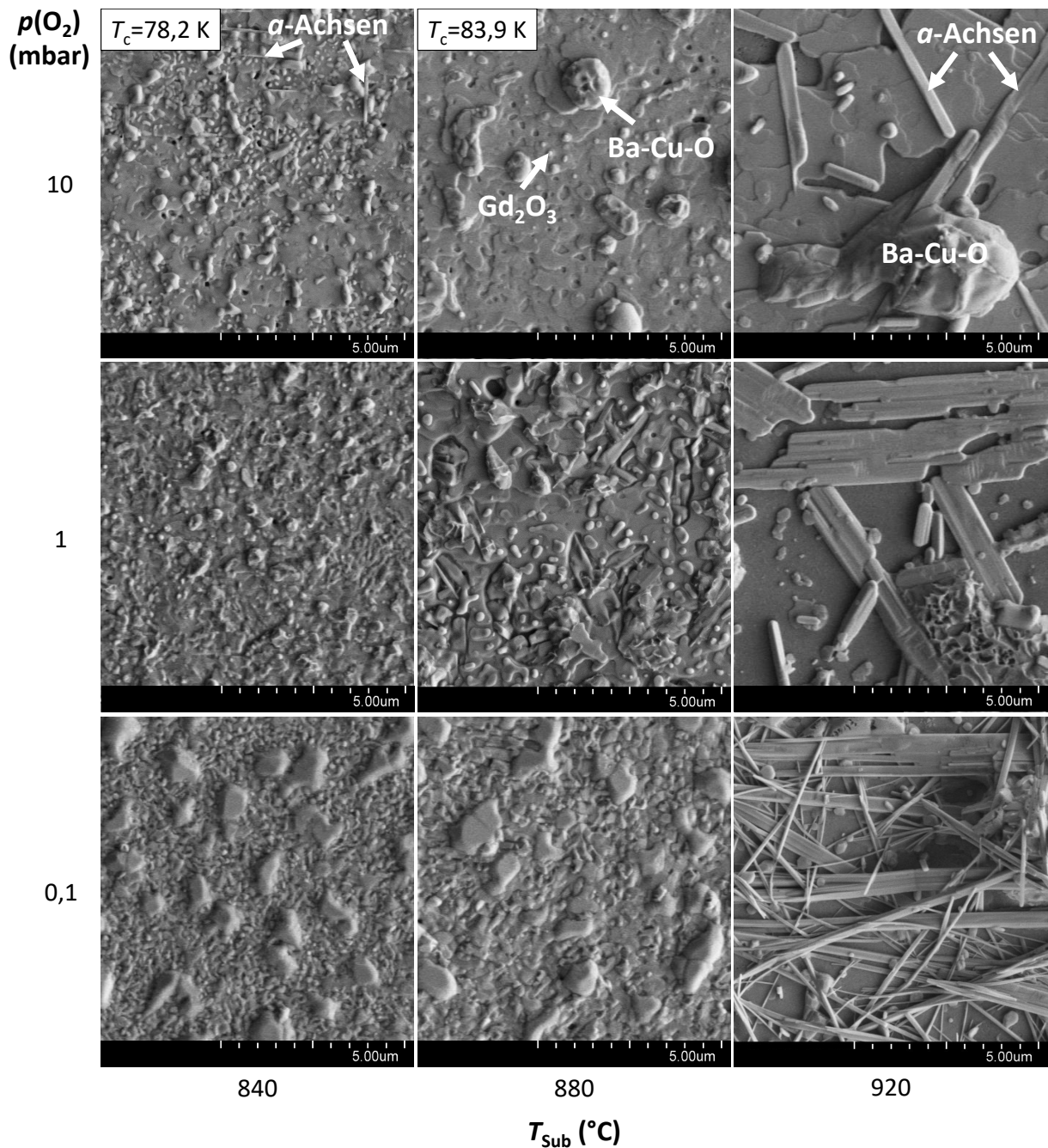
Der Sauerstoffpartialdruck während der Precursorbeschichtung war  $1 \times 10^{-3}$  mbar und hatte damit einen wesentlich höheren Wert im Vergleich zum in der Literatur angegebenen Wert von  $p(\text{O}_2) \approx 6 \times 10^{-5}$  mbar. Hintergrund ist, dass nach der Abscheidung von Metallen mittels Ko-Verdampfen bei  $p(\text{O}_2) \approx 6 \times 10^{-5}$  mbar eine Oxidation für die Schichtstabilisierung an Luft [73] und die Verbesserung der Filmkristallinität beim anschließenden GdBCO-Wachstum erforderlich war [96]. Wahrscheinlich enthält der Precursor im Fall der Metallabscheidung fast keinen Sauerstoff, der für das GdBCO-Wachstum so notwendig ist und damit die Notwendigkeit einer Zwischenoxidation erklärt. Man kann annehmen, dass dieser Oxidationsschritt im Fall der Elektronenstrahlverdampfung von GdBCO Granulat nicht nötig ist, da das Material dabei vorwiegend in Form von Metalloxiden verdampft wird. Des Weiteren ist der Kammerdruck von  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-3}$  mbar für die Oxidation der teilmolaren und teilionisierten Partikel ausreichend (siehe Kapitel 4.3).

### 7.2.1.2 Optimierung der Wachstumsparameter

**Sauerstoffdruck und Temperatur** Die wichtigen Wachstumsparameter, die Temperatur und der Sauerstoffdruck, werden in diesem Abschnitt untersucht, um den optimalen Bildungsbereich der supraleitenden Schichten herauszufinden. Dafür wurde das Flüssigkeit-assistierte Wachstum der GdBCO Schichten in den nachfolgend beschriebenen Schritten realisiert. Die Proben mit einem Precursor der Zusammensetzung  $\text{Gd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 19,5 : 20,0 : 60,5$  und einer Dicke von 200 nm wurden eine Minute lang von  $20^\circ\text{C}$  auf die Reaktionstemperatur bei einem Druck von  $p(\text{O}_2) \approx 2 \times 10^{-5}$  mbar aufgeheizt. Diese Temperatur war je nach Versuch  $840^\circ\text{C}$ ,  $880^\circ\text{C}$  oder  $920^\circ\text{C}$ . Bei jeder Reaktionstemperatur wurde der Sauerstoffpartialdruck je nach Versuch auf 0,1 mbar, 1 mbar oder 10 mbar erhöht. Die Morphologie und die supraleitenden Eigenschaften der resultierenden Filme werden in diesem Kapitel diskutiert.

Supraleitende Schichten mit  $T_c > 77$  K wurden bei einem Sauerstoffdruck von 10 mbar erhalten. Daher wird in den weiteren Experimenten, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden, ausschließlich dieser Sauerstoffdruck in der Prozessführung verwendet. Alle Schichten, die bei  $p(\text{O}_2) = 10$  mbar gewachsen wurden, bestehen aus vielen glatten Terrassen und enthalten Sekundärphasen (Abb. 7.7). Die Terrassen können als GdBCO-Schicht identifiziert werden, kleine Einschlüsse entsprechen der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Phase und große Ausscheidungen, die hauptsächlich auf der Oberfläche liegen, sind eine verfestigte Flüssigkeit aus einem Ba-Cu-O-Gemisch (siehe Abschnitt 7.2.1.3) [73]. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Sekundärphasen ab und deren Größe zu. Diese Beobachtung wird durch eine Zunahme der Partikelbeweglichkeit mit zunehmender Temperatur erklärt. Als direkte Folge koagulieren die Sekundärphasen miteinander und ihre Größe nimmt zu. Neben den Sekundärphasen enthalten die Proben, die bei  $840^\circ\text{C}$  und  $920^\circ\text{C}$  prozessiert wurden, längliche und stabförmige Kristallite. Nach [53, 85] sind diese Kristallite  $a$ -Achsen orientiertes GdBCO, die sich bei zu niedriger Temperatur ausbilden. Die Bildung von  $a$ -Achsen orientierten Körnern bei hohen Temperaturen wurde in Literatur jedoch nicht beobachtet. Vermutlich wird die Bildung von  $a$ -Achsen orientierten Körnern bei  $920^\circ\text{C}$  durch die hohe Filmwachstumsrate verursacht, da die Temperatur die Reaktionskinetik beeinflusst.

Die Probe, die bei  $p(\text{O}_2) = 10$  mbar und  $T = 920^\circ\text{C}$  gewachsen wurde, hat kein  $T_c > 77$  K. Sie enthält eine Vielzahl von länglichen und miteinander gekreuzten  $a$ -Achsen orientierten Bereichen und ist zudem löchrig, da in der REM-Aufnahme das Substrat zum Teil sichtbar ist. Wahrscheinlich ist der Film wegen der Löcher und länglichen  $a$ -Achsen



**Abb. 7.7:** REM-Aufnahmen der Oberflächen von GdBCO-Filmen, die bei variierenden Temperaturen und Sauerstoffdrücken prozessiert wurden. Pfeile markieren entstandene Sekundärphasen und Merkmale der Morphologie.

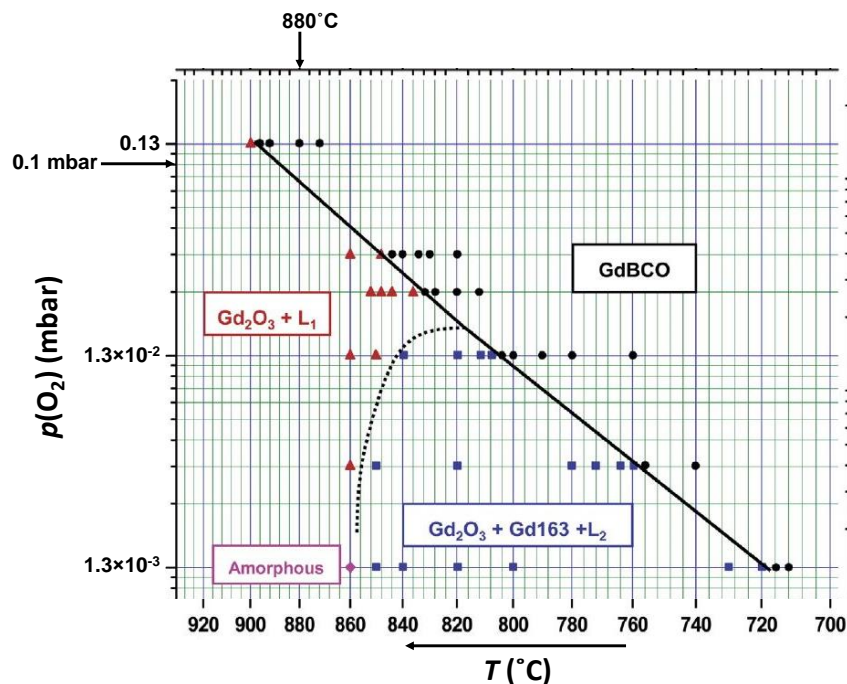
Bereiche für den Strom nicht durchgehend. Des Weiteren ist es seltsam, dass die kritische Stromdichte aller Schichten, die bei 10 mbar prozessiert wurden, bei 77 K unmessbar klein ist. Wie sich herausstellte, wird der GdBCO-Film während der Umwandlung vom Precursor verdichtet. Seine Dicke nimmt dabei um etwa 30% ab und beträgt ca. 130 nm. Außerdem ist die Schichtdicke aufgrund der Terrassenbildung etwas ungleichmäßig. Die geringe und leicht variierende Schichtdicke macht somit die  $J_c$ -Messung schwierig. Es kann jedoch keine genaue physikalische Erklärung für das verschwindende  $J_c$  geliefert werden.

Trotz der nicht messbaren kritischen Stromdichte und der Sekundärphasen wurden bei einem Sauerstoffdruck von 10 mbar GdBCO-Filme in einem weiten Temperaturbereich

gewachsen, was mit den Literaturdaten übereinstimmt [85]. Die Temperatur von  $880^{\circ}\text{C}$  wurde als optimal für die Precursor-Schicht Umwandlung gefunden, da die bei dieser Temperatur hergestellte Schicht keine  $a$ -Achsen Bereiche enthält und den höchste  $T_c$ -Wert unter den anderen Schichten hat. Diese Temperatur wird in den weiteren Experimenten verwendet.

Bei der Temperatur von  $880^{\circ}\text{C}$  und einer Reduzierung des Sauerstoffdrucks nimmt die Anzahl der Sekundärphasen zu (Abb. 7.7). Die Terrassen in der Schicht, die beim Druck von  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ mbar}$  gewachsen wurde, sind somit durch eine große Anzahl von Einschlüssen und formlosen Strukturen getrennt. Die Probe, die beim Druck von  $p(\text{O}_2) = 0,1 \text{ mbar}$  hergestellt wurde, zeigt keine Terrassen. Der Film besteht aus vielen einzelnen Clustern und Partikeln sowie mehreren großen Einschlüssen mit glatten Flächen. Mit zunehmender Sauerstoffmenge nimmt der Übersättigungsgrad der  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ -Flüssigkeit mit Gd-Atomen zu. Dies beeinflusst wiederum die Keimbildung und Wachstumsrate des Kristalls, die sich auf die Schichtmorphologie auswirken.

Es ist erwähnenswert, dass die Prozessbedingungen bei  $p(\text{O}_2) \geq 0,1 \text{ mbar}$  und  $T = 880^{\circ}\text{C}$  über der GdBCO-Stabilitätslinie im GdBCO-Stabilitätsdiagramm liegen (Abb. 7.8). In [12] wurden bereits beim Sauerstoffdruck von  $0,1 \text{ mbar}$  und bei  $T = 880^{\circ}\text{C}$  texturierte GdBCO-Schichten mit einem  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  hergestellt, während in der oben gezeigten Serie keine supraleitende Schicht bei diesen Bedingungen entstanden ist. Die Diskrepanz zwischen den experimentellen und veröffentlichten Daten wird wahrscheinlich durch die Verwendung von unterschiedlichen Depositionsanlagen verursacht. In dieser Arbeit wird ein geschlossener Heizer für den FAW-Prozess verwendet, wie er in Abb. 3.7 in Abschnitt 3.1.3 gezeigt ist. Dabei handelt es sich um eine geschlossene Box mit Schlitzfenstern an den Seiten, die einen kleinen Leitwert für Sauerstoffgas haben. Aus diesem Grund ist für den Druckausgleich an allen Punkten in der Kammer Zeit notwendig. Da eine exakte Druckmessung in der Probennähe mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich war, ist



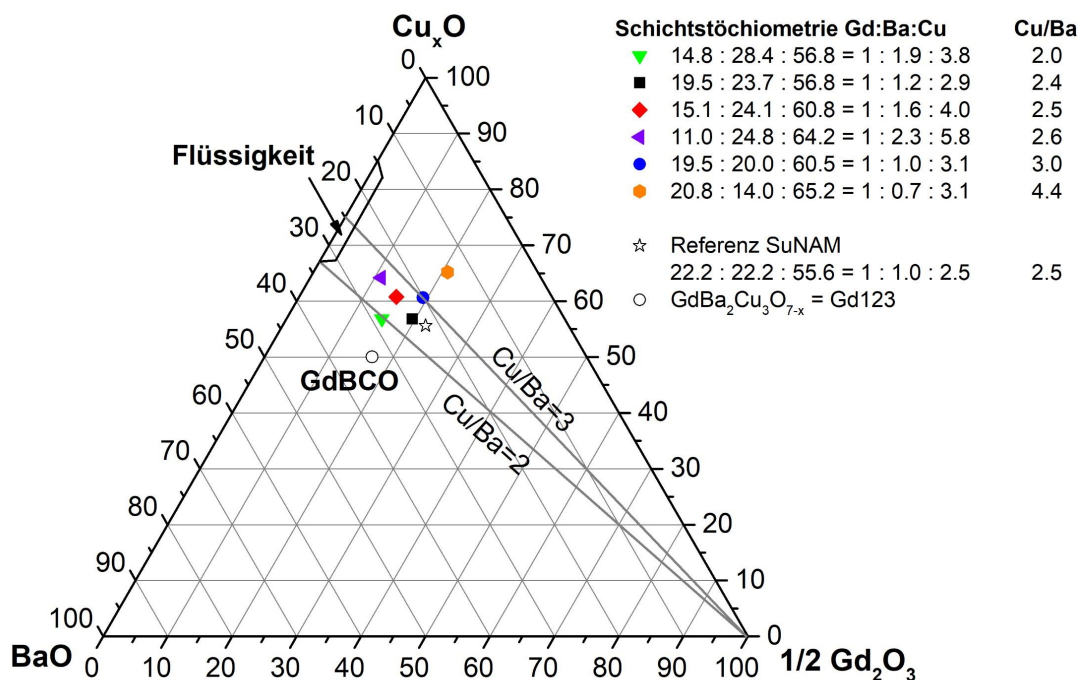
**Abb. 7.8:** Stabilitätsdiagramm von GdBCO bei niedrigen Sauerstoffdrücken [44]. Bei  $T = 880^{\circ}\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) \geq 0,1 \text{ mbar}$  liegen die Proben über der GdBCO-Stabilitätslinie.



es durchaus möglich, dass sich der gemessene Kammerdruck vom Sauerstoffdruck in der Probenähe in dem kurzen Zeitbereich der Umwandlung unterscheidet.

**Stöchiometrie** Die Auswirkung der Precursorzusammensetzung auf die Morphologie und die supraleitenden Eigenschaften der resultierenden Filme beim Flüssigkeit-assistierten Wachstum wird in diesem Abschnitt besprochen. Insbesondere wird der Einfluss des Cu/Ba-Verhältnisses im Bereich von 2 bis 4,4 und des Gd : (Ba + Cu)-Verhältnisses bei einem festen Wert von  $\text{Cu/Ba} \approx 2,5$  auf diese Eigenschaften untersucht. Die Precursor-Film Umwandlung fand für alle Proben bei der Temperatur von  $880^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffpartialdruck von 10 mbar statt. Die Dicke der Precursorschicht wurde im Bereich von 200 – 350 nm variiert.

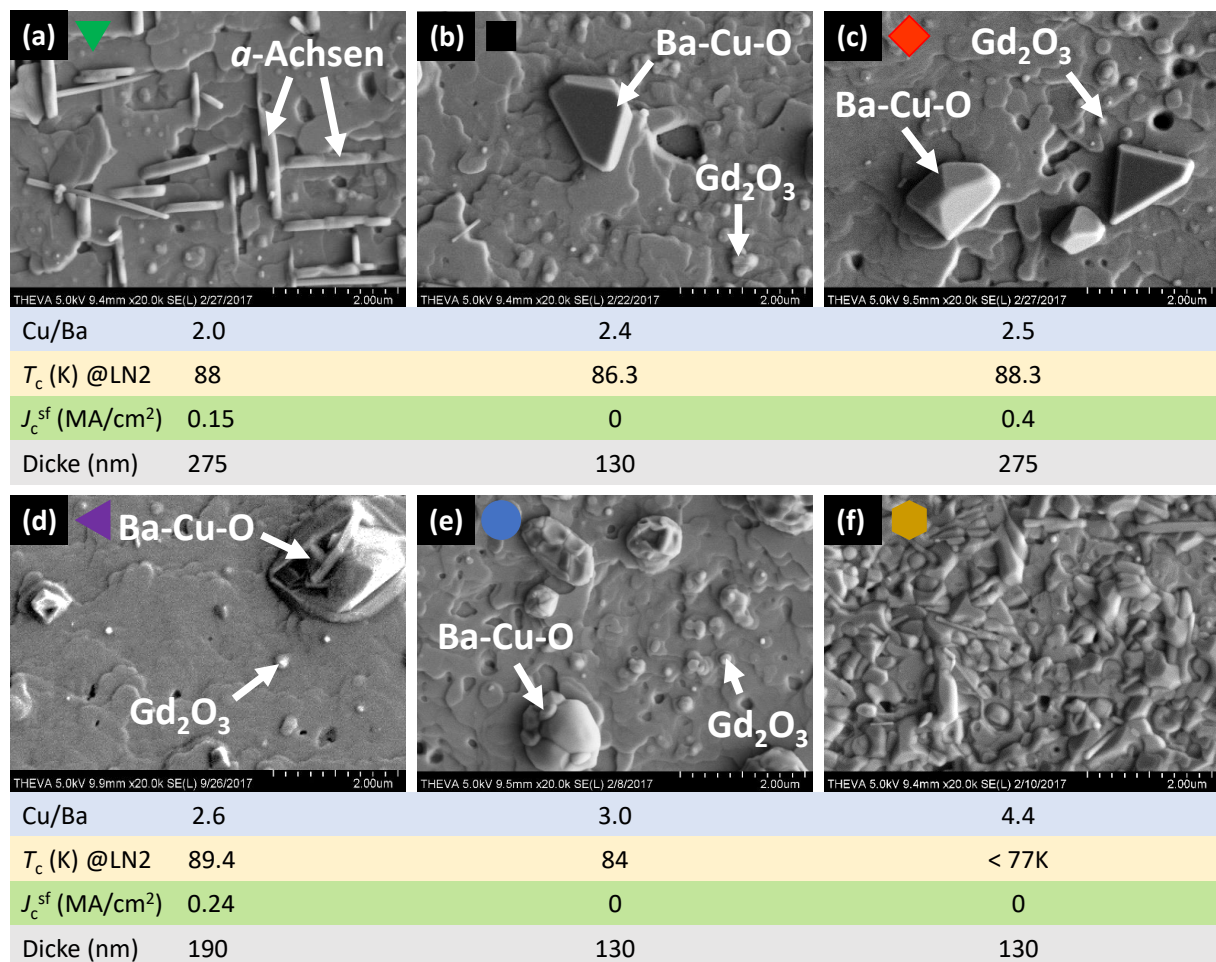
Die Zusammensetzungen der hergestellten Schichten sowie einer Referenzprobe aus [12] und des stöchiometrischen Supraleiters  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sind im ternären Phasendiagramm  $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$  in Abb. 7.9 dargestellt. Die Referenzprobe ist ein  $1,3\ \mu\text{m}$  dicker GdBCO-Film, der auf einem Substrat mit IBAD-basierten Pufferschichten mit dem Flüssigkeit-assistieren Wachstum prozessiert wurde, und ein  $J_c = 1\ \text{MA/cm}^2$  hat [12]. Die untersuchten Zusammensetzungen wurde in der Nähe der Quasi-Gleichgewichtslinie zwischen  $\text{Gd}_2\text{O}_3 (S)$  und  $\text{BaCu}_2\text{O}_2 (L)$  variiert. Entlang dieser Linie ist das Cu/Ba-Verhältnis konstant. Die REM-Bilder der Filmoberflächen, die diesen Stöchiometrien entsprechen, sind in der Reihenfolge der Erhöhung des Cu/Ba-Verhältnisses von 2 auf 4,4 in Abb. 7.10 dargestellt. Zur besseren Unterscheidung sind diese Bilder zusätzlich zu den Buchstabenbezeichnungen auch durch gleichfarbige Symbole gekennzeichnet, wie sie im ternären Phasendiagramm in Abb. 7.9 benutzt werden.



**Abb. 7.9:** Das ternäre Phasendiagramm von  $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Cu}_x\text{O}$ , in dem die untersuchten Filmzusammensetzungen, die Referenzprobe und GdBCO markiert sind. Die Linien mit einem konstanten Cu/Ba-Verhältnis verbinden  $\text{Gd}_2\text{O}_3 (S)$  mit dem Bereich der Flüssigkeitsbildung, der schematisch anhand von [86] dargestellt ist.

Mit der Erhöhung des Cu/Ba-Verhältnisses ändern sich die Morphologie und die supraleitenden Eigenschaften der Schichten erheblich (Abb. 7.10). Für Cu/Ba = 2 besteht die Schicht aus GdBCO-Terrassen mit Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einschlüssen und enthält *a*-Achsen orientierte Bereiche (a). Diese Beobachtung zeigt, dass *a*-Achsen Bereiche nicht nur bei nicht optimaler Temperatur gebildet werden (siehe Abb. 7.7), sondern auch bei Cu-armer Stöchiometrie. Die Ursachen für ihre Bildung sind jedoch nicht verstanden. Es ist zu beachten, dass dieser Film trotz des Vorhandenseins der *a*-Achsen ein  $T_c = 88\text{ K}$  und ein  $J_c = 0,15\text{ MA/cm}^2$  aufweist. Es kann zudem festgestellt werden, dass sich auf der Filmoberfläche keine verfestigten Flüssigkeitsreste befinden. Wahrscheinlich wurde die Flüssigkeit vollständig für die GdBCO-Bildung aufgebraucht.

Filme mit der Stöchiometrie im Bereich von  $2,4 \leq \text{Cu/Ba} \leq 3$  sehen einander ähnlich (Abb. 7.10 b – e). Sie bestehen alle aus großen GdBCO-Terrassen und enthalten Sekundärphasen von Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie verfestigte Ba-Cu-O-Flüssigkeit. Diese Schichten haben ein  $T_c > 77\text{ K}$ . Es gibt jedoch keine tendenzielle Änderung hinsichtlich der  $T_c$  und  $J_c$  Werte dieser Proben mit der Erhöhung des Cu/Ba-Verhältnisses. Dies liegt daran, dass die Filme unterschiedliche Dicken haben. Wie in den Abb. 7.10 (b) und (e) sichtbar ist, kann bei



**Abb. 7.10:** REM-Aufnahmen der Oberflächen von GdBCO-Filmen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, die von (a) bis (f) in der Reihenfolge der Erhöhung des Cu/Ba-Verhältnisses von 2 auf 4,4 dargestellt sind. Die Stöchiometrie dieser Schichten sind in Abb. 7.9 im ternärem Phasendiagramm gezeigt. Die farbigen Symbole werden als Querverweis zwischen Morphologie und Zusammensetzung der Filme verwendet.

einer Schichtdicke von 130 nm zwar ein endliches  $T_c$  gemessen werden, endliche  $J_c$ -Werte könnten jedoch nicht gemessen werden. Endliche  $J_c$ -Werte können aber bei Schichtdicken  $\leq 200$  nm gemessen werden (Abb. 7.10 c, d).

Bei einer weiteren Erhöhung des Verhältnisses  $\text{Cu}/\text{Ba} > 4$  besteht die Schicht aus einer hohen Anzahl von Ausscheidungen und Partikeln. Zudem gibt es keine durchgehenden Terrassen, was zur Folge hat, dass kein supraleitender Übergang bei 77 K auftritt. Wahrscheinlich fällt  $\text{Cu}_x\text{O}$  bei einem großen Überschuss an Kupfer aus, womit das Schichtwachstum von GdBCO erschwert wird. Zusammenfassend kann man sagen, dass die obere Grenze für kristallines GdBCO-Wachstum bei einem Verhältnis  $\text{Cu}/\text{Ba} \approx 3$  liegt, bei der die Bildung eines kontinuierlichen Films mit einem  $T_c > 77$  K gezeigt wurde.

Der Einfluss der relativen Mengen des gebildeten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und der Schmelze während der Precursor-Film Umwandlung auf die Schichtmorphologie wurde ebenfalls untersucht. Hierzu wurde das Verhältnis  $\text{Gd} : (\text{Ba} + \text{Cu})$  bei einem festen Verhältnis  $\text{Cu}/\text{Ba} = 2,4 - 2,6$ , also ungefähr entsprechend der Referenzprobe ( $\text{Cu}/\text{Ba} = 2,5$ ), variiert. Je mehr  $(\text{Ba} + \text{Cu})$  in der Zusammensetzung ist, desto näher ist sie dem Bereich der Flüssigkeitsbildung im Phasendiagramm in Abb. 7.9 und desto mehr Flüssigkeit wird während des GdBCO Wachstums gebildet. Das Verhältnis  $\text{Gd} : (\text{Ba} + \text{Cu})$  für diese Proben beträgt dementsprechend  $1 : 4,1$ ,  $1 : 5,6$  und  $1 : 8,1$ . Die Oberflächenmorphologie dieser Schichten in Abb. 7.9 (b, c, d) unterscheidet sich geringfügig voneinander, demnach beeinflusst die Flüssigkeitsmenge beim Wachstum von GdBCO bei einer Dicke von bis zu 350 nm auch nur geringfügig die Morphologie. Aufgrund der Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Schichtdicke im untersuchten Bereich ist der Vergleich ihre Stromtragfähigkeit nicht sinnvoll.

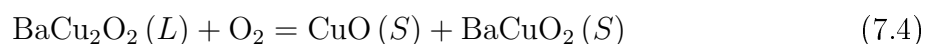
Zusammenfassend konnte durch die Optimierung von Stöchiometrie, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bei der Prozessführung mittels Flüssigkeit-assistiertem Wachstum auf IBAD-basierten Pufferschichten eine kritische Stromdichte von  $J_c = 0,4 \text{ MA}/\text{cm}^2$  erreicht werden.

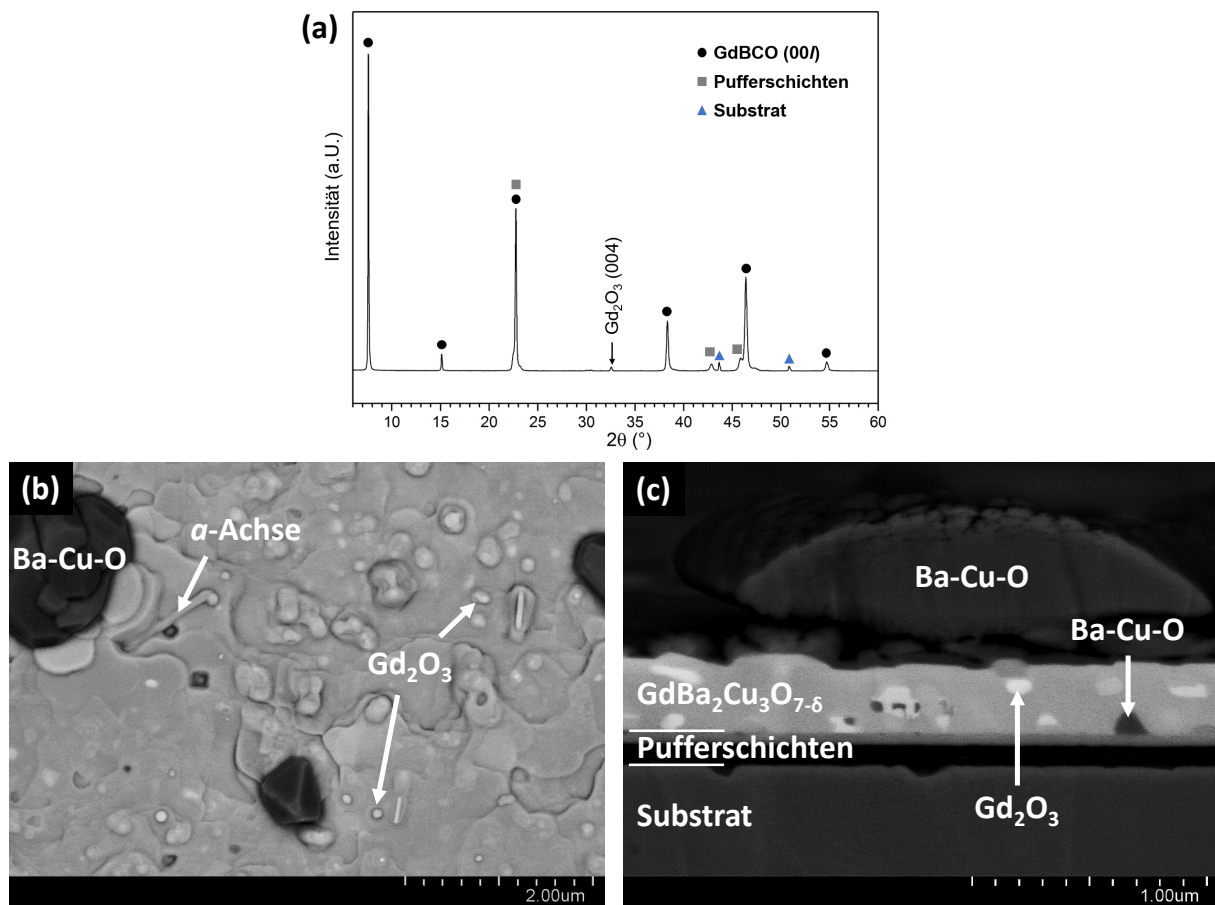
### 7.2.1.3 Untersuchung der optimal prozessierten Schicht

Die optimal prozessierte Schicht, die eine kritische Stromdichte von  $0,4 \text{ MA}/\text{cm}^2$  hat, wird in diesem Abschnitt mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und Mikroskopieanalyse genauer untersucht. Die Beschichtungsparameter ihrer Precursor waren die Dicke von 350 nm und die Stöchiometrie von  $15,1 : 24,1 : 60,8$ .

Auf dem Röntgendiffraktogramm wurden neben den Beugungsreflexen des Hastelloy C276 Substrats, der  $\text{MgO}$  (002) und  $\text{LaMnO}_3$  (00 $l$ )-Pufferschichten die intensiven GdBCO (00 $l$ )-Reflexe indiziert (Abb. 7.11 a). Sie weisen auf ein texturiertes GdBCO-Filmwachstum hin. Es wird auch ein  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (004)-Reflex auf dem Diffraktogramm sichtbar, der auf das orientierte Wachstum dieser Phase hinweist.

Die Oberfläche des GdBCO-Films ist durchgehend und besteht aus GdBCO-Terrassen unterschiedlicher Größe. Außerdem enthält er zwei unterschiedliche Sekundärphasen, wie es in Abb. 7.11 (b) sichtbar ist. Die in den REM-Bildern durch helle und dunkle Töne markierten Sekundärphasen können dementsprechend  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und verfestigter Ba-Cu-O-Flüssigkeit zugeordnet werden, da infolge der GdBCO-Bildung gemäß Reaktion 7.4 keine anderen Phasen in der Probe vorhanden sein können. Die verfestigte Flüssigkeit wird als Ba-Cu-O bezeichnet, da diese Verbindungen den Ausgangsstoff und das Produkt der folgende Halbreaktion enthalten können:



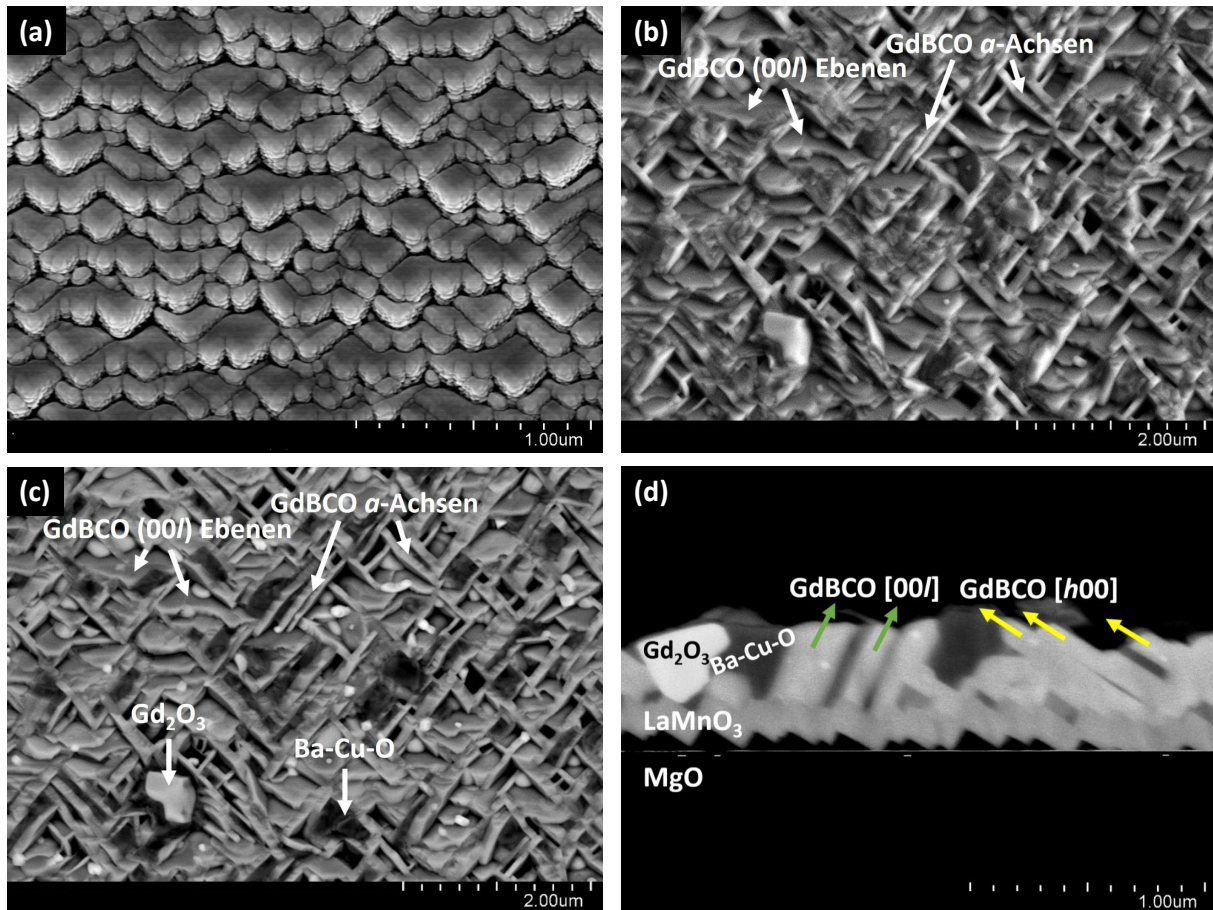


**Abb. 7.11:** (a)  $\omega - 2\theta$  Röntgendiffraktogramm eines GdBCO-Films auf einem Substrat mit IBAD-basierten Pufferschichten. Die REM-Bilder (b) der Oberfläche und (c) des Querschnitts derselben Schicht, die mit einem BSE-Detektor aufgenommen wurden. Die Graustufen verschiedener Filmbereiche weisen auf Unterschiede in ihrer Zusammensetzung hin.

Die erwähnten Sekundärphasen sind im Querschnitt dieser Probe deutlich sichtbar (Abb. 7.11 c). Der GdBCO-Film enthält  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Partikel, die gleichmäßig über seine Dicke verteilt sind. Die verfestigte Flüssigkeit ist an der Grenzfläche LMO-GdBCO sichtbar. Ebenfalls ist im Querschnitt erkennbar, dass große Ba-Cu-O-Partikel auf der Schichtoberfläche liegen und nicht in die Schicht eingebaut sind. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 7.1.1 vorgestellten Wachstumsprinzip, in dem die Ba-Cu-O Flüssigkeitsreste nach dem Wachstum auf der Schichtoberfläche liegenbleiben (Abb. 7.2). Beachtenswert ist zudem die scharfe Grenzfläche zwischen der Pufferschicht und dem GdBCO-Film, was auf das Fehlen einer chemischen Reaktion der Pufferschicht mit dem geschmolzenen Precursor hinweist.

#### 7.2.1.4 GdBCO-Wachstum auf ISD-basierte Pufferschichten

In diesem Abschnitt wird das Flüssigkeit-assistierte Wachstum von GdBCO-Schichten auf Substraten mit einer ISD-MgO/DECK-MgO/LaMnO<sub>3</sub>-Pufferarchitektur besprochen. Die Dicke der LaMnO<sub>3</sub>-Schicht beträgt ca. 50 – 100 nm. Die Wachstumsparameter der Precursor und der GdBCO-Schicht wurden von den optimierten Prozesseinstellungen für die Abscheidung auf IBAD-basierten Pufferschichten übernommen (siehe Abschnitt 7.2.1.3).



**Abb. 7.12:** REM-Aufnahmen von (a) dem Precursor- und (b) dem GdBCO-Schichten auf dem Substrat mit ISD-MgO basierten Pufferschichten. Die Bilder von (c) der Oberfläche und (d) dem Querschnitt derselben Schicht, die mit dem BSE-Detektor aufgenommen wurden. Die Graustufen verschiedener Strukturen weisen auf ihre unterschiedliche Zusammensetzung hin. (d) die Pfeile markieren die GdBCO-Kristallite, die in den kristallographischen  $[00l]$  und  $[h00]$  Richtungen gewachsen wurden. Letztere sind sogenannte  $a$ -Achsen.

Der Precursorfilm ist gleichmäßig über die Oberfläche verteilt und bildet die terrassenartige Morphologie der darunterliegenden Schicht ab (Abb. 7.12 a). Die Ecken und Kanten der Terrassen sind abgerundet, was auf die amorphe Natur des Films aufgrund der niedrigen Beschichtungstemperatur hinweist.

Nach der Precursor-Film Umwandlung erkennt man die  $[00l]$  orientierten GdBCO-Kristallite, die die Morphologie der da unterliegenden Pufferschicht nachbilden, wie in Abb. 7.12 (b) sichtbar ist. Die GdBCO-Schicht enthält dabei eine große Anzahl von  $a$ -Achsen Bereichen und Sekundärphasen. Die Sekundärphasen sind nur mit dem BSE-Detektor gut sichtbar und können  $Gd_2O_3$  und verfestigter Ba-Cu-O-Flüssigkeit zugeschrieben werden, genauso wie beim GdBCO-Wachstum auf IBAD-basierten Pufferschichten (Abb. 7.12 c). Die relative Position der GdBCO-Kristallite und Sekundärphasen im Film ist in seinem Querschnittsbild in Abb. 7.12 (d) sichtbar. Das Wachstum der GdBCO-Kristallite in verschiedene Richtungen, die durch die Substratoberfläche gegeben sind, ist in im REM-Bild deutlich erkennbar, da sich dazwischen Bereiche mit dunkleren Farbtönen befinden.

Demnach ist es also prinzipiell möglich auch auf ISD-basierten Pufferschichten mit dieser Methode GdBCO Filme herzustellen. Es stellt sich jedoch die Frage, aus welchem Grund die große Anzahl von  $a$ -Achsen orientierten Bereichen gebildet wurde, die dazu führen, dass die Schicht kein  $T_c$  oberhalb von 77 K aufweist und durch welche Maßnahmen ihre Bildung verhindert werden kann.

Der einzige Unterschied zwischen den Versuchen, die im Abschnitt 7.2.1 und hier beschrieben wurden, ist die Pufferschichtarchitektur. Das Substrat mit ISD-MgO-basierten Puffer besteht aus Schichten, die zum Teil andere Zusammensetzung und Dicke im Vergleich zur IBAD-basierte Pufferschichten hat. Dieser Unterschied kann ihre Abstrahlcharakteristik bei der einseitigen Aufheizung verändern, sollte jedoch bei in einem geschlossenen Heizsystem keine Rolle spielen. Die obere Schicht beider Pufferarchitekturen besteht aus demselben  $\text{LaMnO}_3$ -Material, der jedoch mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurde. Die  $\text{LaMnO}_3$ -Schichten wurden in beiden Fällen für das REBCO-Wachstum optimiert, sollen sie sich also kaum voneinander unterscheiden. Der Hauptunterschied zwischen ISD-MgO und IBAD-MgO Puffer für das GdBCO-Wachstum ist ihre Oberflächenmorphologie. Die Oberfläche von ISD-MgO-basierten Pufferschichten besteht im Gegensatz zur glatten Oberfläche der IBAD-Pufferschichten aus Terrassen. In Begriffen der Kristallographie weist die Oberfläche der ISD-MgO-basierten Pufferschichten drei Kristallebenen ( $00l$ ), ( $0k0$ ), ( $h00$ ) auf, im Gegensatz zu einer ( $00l$ ) beim IBAD-Puffer, worauf die Keimbildung und Wachstum von REBCO stattfinden kann. Die Oberflächenenergie der ( $00l$ ), ( $0k0$ ) und ( $h00$ ) Ebenen ist gleich, weshalb sie für die GdBCO-Keimbildung identisch sind. Somit werden die GdBCO-Kristallite auf den beiden Ebenen gleichzeitig ankeimen und wachsen, wie in Abb. 7.12 (d) erkennbar ist.

Beachtenswert ist, dass die Optimierung der Wachstumsparameter für die GdBCO-Filme auf ISD-MgO keine sichtbaren Veränderungen in ihrer Morphologie zufolge hatte. Das Wachstum der GdBCO-Kristallite konnte also nicht durch die Parameteroptimierung in eine der kristallographischen Richtung stimuliert werden. Die drei energetisch äquivalenten Ebenen ( $00l$ ), ( $0k0$ ) und ( $h00$ ) auf der Oberfläche sind ein Merkmal der ISD-MgO-basierten Pufferschichten. Daher ist es uns mit diesem Wachstumsverfahren nicht möglich, einen GdBCO-Film zu erhalten, der nur in der  $[00l]$ -Richtung orientiert ist. Aus diesem Grund ist die Chance sehr gering, einen GdBCO-Film mit reiner  $[00l]$  Orientierung mit dem Flüssigkeit-assistierten Wachstum herstellen zu können.

## 7.3 Zusammenfassung

Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum texturierter GdBCO-Schichten wurde auf Hastelloy C276 Substraten mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Epi-MgO}/\text{LaMnO}_3$  Pufferschichten erfolgreich angewandt. Der beste Film hatte ein  $T_c = 89,3$  K und ein  $J_c = 0,43$  MA/cm<sup>2</sup>. Zur Optimierung der Depositionsparameter wurde der Einfluss von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Zusammensetzung auf die Morphologie und die supraleitenden Eigenschaften der Filme systematisch untersucht. Als optimale Wachstumsbedingungen wurden  $T = 880^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10$  mbar und eine Precursor-Stöchiometrie von  $\text{Gd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 15,1 : 24,1 : 60,8$  bestimmt. Bemerkenswert ist, dass der gefundene optimale Sauerstoffdruck für das GdBCO-Wachstum von den veröffentlichten Daten abweicht [44], was auf eine mögliche Abhängigkeit des Wachstums von der Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr zur Probe hinweist, welche wiederum vom Aufbau der Substrathalter- und Heizereinheit abhängig ist.

Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum der GdBCO-Filme wurde auch auf Hastelloy C276

Substraten mit ISD-MgO/DECK-MgO/LMO Pufferschichten durchgeführt. Die Filme enthielten jedoch eine große Anzahl von  $a$ -Achsen orientierten Bereichen, wodurch ihre kritische Stromdichte bei Null lag. Die Bildung der  $a$ -Achsen orientierten Bereiche wurde durch die gleichzeitigen Keimbildung von GdBCO auf den  $(00l)$ ,  $(0k0)$  und  $(h00)$ -Kristallebenen der Pufferschicht verursacht. Aufgrund dieser Besonderheit der ISD-basierten Pufferschichten ist eine weitere Untersuchung und ein besseres Verständnis der Keimbildung aus der flüssigen Phase auf derartigen Unterlagen erforderlich.





## 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Wachstum von REBCO- und LMO-Filmen auf Hastelloy C276-Substraten mit ISD-MgO-basierten Pufferschichten. Die entwickelte Prozesstechnologie ist eine wesentliche Grundlage für die Realisierung von wirtschaftlich konkurrenzfähigen HTS Bandleitern der 2. Generation.

Es konnte erstmals gezeigt werden, dass das epitaktische Wachstum supraleitender Schichten mittels EB-PVD-Verdampfung von DyBCO und GdBCO-Granulaten auch ohne die bisher im Prozess der Firma THEVA verwendete „Sauerstoffdose“ möglich ist. Um ein wirtschaftlich attraktives Verfahren zu erhalten, muss das hetero- von homoepitaktische REBCO-Wachstum getrennt betrachtet werden. Die Hauptursache dafür ist, dass die Abscheiderate beim heteroepitaktischen Wachstum von REBCO-Schichten auf DECK-MgO Pufferschichten auf den niedrigen Wert von etwa  $1 \text{ \AA/s}$  begrenzt ist. Beim homoepitaktischen Wachstum von REBCO-Schichten auf KEIM-REBCO Filmen, kann dagegen eine Depositionsrate von  $12 \text{ \AA/s}$  und ein  $J_c$ -Wert von  $1,1 \text{ MA/cm}^2$  erreicht werden. Bei optimaler Filmstöchiometrie sind noch höhere Abscheideraten nicht ausgeschlossen. Sowohl für hetero- als auch homoepitaktisches Wachstum konnten hochwertige REBCO-Filme in einem breiten Temperatur- und Druckbereich hergestellt werden. Die optimalen Prozessparameter liegen bei einer Substrattemperatur zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$ , bei einem Sauerstoffdruck von mehr als  $5 \times 10^{-4}$  mbar und in einem Stöchiometriebereich von ca. 3 at.% für jedes Element. Der erfreulich große Parameterbereich belegt klar die Eignung der REBCO-Beschichtung ohne Sauerstoffdose als Prozessschritt in der Produktion. Durch die Eliminierung der Sauerstoffdose wird die Komplexität der Depositionstechnologie wesentlich reduziert. Dadurch wird eine erhöhte Produktionsausbeute erwartet.

Es wurden ferner erstmals hochwertige  $\text{LaMnO}_3$ -Schichten mittels eines EB-PVD Verfahrens auf ISD-MgO/DECK-MgO Pufferschichten abgeschieden. Bei der Verdampfung eines stöchiometrischen LMO-Granulats mit einem Elektronenstrahl entstehen LMO-Filme mit einem überstöchiometrischen La-Anteil von 59 at.%. Nichtsdestotrotz wachsen die LMO-Schichten epitaktisch auf MgO-Pufferschichten in einem sehr weiten Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  und bei Sauerstoffdrücken von  $3 \times 10^{-5}$  mbar bis  $1,1 \times 10^{-3}$  mbar. Aufgrund der Bildung von einer nichtstöchiometrischen LMO-Verbindung und ihrem großen Homogenitätsbereich gegenüber La wurden einphasige Filme bei Temperaturen  $T_{\text{Sub}} \leq 775^\circ\text{C}$  und Drücken  $p(\text{O}_2) \leq 4 \times 10^{-4}$  mbar erfolgreich abgeschieden. Außerdem ermöglicht der große Homogenitätsbereich das Wachstum von einphasigen LMO-Filmen auf einer Fläche von  $20 \times 20 \text{ cm}^2$ , obwohl die Zusammensetzung der einzelnen Elemente um etwa 3 at.% auf dieser Fläche variiert. Die großflächige Beschichtung ermöglicht einen hohen Durchsatz bei der Bandleiterherstellung und deutet damit die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens an. Zu den Einschränkungen, denen das LMO-Wachstums mit EB-PVD unterliegt, gehören die Bildung von Fehlorientierungen an der Filmoberfläche bei Abscheideraten über etwa  $5 \text{ \AA/s}$ , sowie die Fehlorientierungen, die bei hohen Temperaturen und Sauerstoffdrücken auftreten. Als Qualitätsmaßstab der LMO-Schichten wurde die kritische Stromdichte der darauf abgeschiedenen DyBCO-Filme verwendet. DyBCO-Filme, die auf LMO-Pufferschichten mit einer Dicke von über 50 nm gewachsen wurden,

haben bis zu 30 % höhere  $J_c$ -Werte (77 K, Nullfeld) im Vergleich zu DyBCO-Schichten, die direkt auf der DECK-MgO-Unterlage abgeschieden wurden. Dies zeigt, dass die LMO-Pufferschicht auf einer ISD-MgO-basierten Unterlage ein vielversprechender Kandidat für die Anwendung bei der industriellen Herstellung von HTS Bandleitern bezüglich der Reduzierung der Produktionskosten ist. Für das Erreichen eines vorgegebenen Stromwertes des Bandleiters ist nun eine geringere Schichtdicke notwendig, was bedeutet, dass die Beschichtungszeit verringert werden kann. Dies erreicht man einfach durch eine Erhöhung der Bandgeschwindigkeit und erhält somit eine höhere Produktionsrate.

Die im Labor gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse zum Wachstum von LMO auf ISD-MgO-basierten Pufferschichten stellen die Basis für die Dauerbeschichtung der LMO-Filme auf bewegte Substrate in einer Produktionsanlage dar. Die erfolgreiche und reproduzierbare Herstellung von hochwertigen LMO-Schichten mit dem EB-PVD-Verfahren bei gleichzeitigem Einsatz von zwei Verdampfungsquellen wurde zum ersten Mal auf bis zu 100 m langen Bändern demonstriert. Die Voraussetzung dafür war die Stabilisierung der Abscheiderate von unter ca.  $5 \text{ \AA/s}$  über 7,5 Stunden. Des Weiteren wurde die Verdampfung des LMO-Granulats aus zwei Quellen auf eine Fläche von etwa  $40 \times 20 \text{ cm}^2$  demonstriert. Trotz der starken Variationen der Abscheideraten von bis zu 45 % an verschiedenen Stellen dieser Beschichtungsfläche, wurden LMO-Filme mit konstanter Dicke entlang des Bandes hergestellt, da das Band während der Bewegung durch alle Punkte der Beschichtungszone läuft. Trotz eines La-Überschusses in allen Proben, wurden im größeren Teil des Beschichtungsbereichs aufgrund des großen Homogenitätsbereichs in La-Richtung einphasige LMO-Schichten gebildet. Die hohe Qualität der LMO-Pufferschichten wurde, wie im Labor, durch die höheren  $J_c$ -Werte der auf LMO gewachsenen HTS-Filme, im Vergleich zu den Referenzproben (DyBCO-Schichten direkt auf einer DECK-MgO Unterlage), nachgewiesen. Damit wurde die Beschichtung von LMO-Pufferschichten mittels EB-PVD aus zwei Verdampfungsquellen auf beweglichen Bändern für die Herstellung von HTS-CC qualifiziert.

Das Flüssigkeit-assistierte Wachstum der GdBCO-Filme wurde auf Hastelloy C276-Substraten mit IBAD-MgO- und ISD-MgO-basierten Pufferschichten durchgeführt. Voraussetzung dafür war die Vorbereitung der Anlagen und die Beherrschung des Flüssigkeit-assistierten Verfahrens, das aus der Abscheidung eines amorphen Precursors in einer Depositionsanlage und dessen Umwandlung in eine kristalline Schicht in einer anderen Anlage besteht. Der zentrale Parameter für den Kristallisationsprozess war dabei die Anstiegsrate des Sauerstoffdrucks in der Kammer bzw. die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr zur Probe. Der Einfluss der Wachstumsparameter der GdBCO-Schichten auf ihre Morphologie und supraleitenden Eigenschaften wurde auf Substraten mit IBAD-MgO-basierten Pufferschichten untersucht. Für die optimalen Wachstumsbedingungen von GdBCO Schichten wurden  $T = 880^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10 \text{ mbar}$  und eine Precursor-Stöchiometrie  $\text{Gd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 15,1 : 24,1 : 60,8$  gefunden und die Werte  $T_c = 89,3 \text{ K}$  und  $J_c = 0,4 \text{ MA/cm}^2$  erreicht. Die Werte der kritischen Parameter (bei 77 K, Nullfeld) von GdBCO-Filmen, die unter denselben Bedingungen auf ISD-MgO/DECK-MgO/LMO-Pufferschichten gewachsen wurden, lagen jedoch bei Null. Der Grund dafür ist eine Vielzahl von  $a$ -Achsen orientierten Probenbereichen in diesen Filmen. Die Bildung der  $a$ -Achsen Bereiche wird durch die gleichzeitige Keimbildung von GdBCO auf den  $(00l)$ ,  $(0k0)$  und  $(h00)$ -Kristallebenen der MgO-Pufferschicht verursacht. Aufgrund dieser Besonderheit von ISD-MgO-basierten Pufferschichten wurde das Flüssigkeit-assistierte Wachstum der REBCO Schichten darauf als ungeeignet für die Herstellung der HTS Bandleiter der 2. Generation eingestuft. Für ein mögliches Flüssigkeit-assistiertes Wachstum von  $c$ -Achsen orientierten GdBCO-Filmen

auf ISD-MgO-basierten Pufferschichten ist ein besseres Verständnis der Keimbildung aus der Flüssigphase auf derartigen Unterlagen erforderlich.



# Liste der Publikationen

1. O. Troshyn, C. Hoffmann, V. Große, J. Hänisch, L. Becker and R. Gross.  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$  buffer layers on inclined substrate deposited MgO templates for coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 34(3): 035006, 2021.
2. O. Troshyn, C. Hoffmann, V. Große, J. Hänisch and B. Holzapfel. Parameter boundaries for the heteroepitaxial growth of REBCO films by e-beam quantitative evaporation on inclined substrate deposited MgO buffered Hastelloy tapes. *Journal of Physics: Conference Series* 1559(1):012035, 2020.
3. O. Troshyn, I. C. Albayrak, C. Hoffmann, V. Große, J. L. MacManus-Driscoll, A. Kursumovic, J. Hänisch and B. Holzapfel. Ex-situ liquid assisted growth of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on Hastelloy metal substrates. *European Conference on Applied Superconductivity*, Poster, 2017



# Literaturverzeichnis

- [1] R. D. Blaugher, R. E. Schwall, R. S. Sokolowski, M. Suenaga, and J. O. Willis. Power applications of superconductivity in Japan and Germany. Technical report, International Technology Research Institute, 1997.
- [2] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, and A. Polyanskii. High- $T_c$  superconducting materials for electric power applications. *Nature*, 414(6861):368–377, 2001.
- [3] S. Hahn, K. Kim, K. Kim, X. Hu, T. Painter, Iain Dixon, S. Kim, K. R. Bhattarai, S. Noguchi, J. Jaroszynski, and D. C. Larbalestier. 45.5-tesla direct-current magnetic field generated with a high-temperature superconducting magnet. *Nature*, 570(7762):496–499, 2019.
- [4] H. J. Jin, H. K. Moon, S. Yoon, W. Jo, K. Kim, M. Kim, R. K. Ko, Y. S. Jo, and D. W. Ha. Microstructural investigation of phases and pinning properties in  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $M = \text{Y}$  and/or  $\text{Gd}$ ) coated conductors produced by scale-up facilities. *Superconductor Science and Technology*, 29(3):035016, 2016.
- [5] M. Bauer. Persönliche Mitteilung.
- [6] X. Obradors and T. Puig. Coated conductors for power applications: materials challenges. *Superconductor Science and Technology*, 27(4):044003, 2014.
- [7] S. H. Moon. Recent progress of 2G superconducting wire in SuNAM. In *CCA2014 Conference*, 2014.
- [8] H. J. Sung, M. Park, B. S. Go, and I. K. Yu. A study on the required performance of a 2G HTS wire for HTS wind power generators. *Superconductor Science and Technology*, 29(5):054001, 2016.
- [9] V. Matias and R. H. Hammond. YBCO superconductor wire based on IBAD-textured templates and RCE of YBCO: Process economics. *Physics Procedia*, 36:1440–1444, 2012.
- [10] G. Hofbauer and A. Sangl. *Professionelles Produktmanagement: Der prozessorientierte Ansatz, Rahmenbedingungen und Strategien*. John Wiley & Sons, 2017.
- [11] H. Kinder, M. Bauer, and J. Schwachulla. *Schichtmaterial sowie Vorrichtung und Verfahren zum Herstellen von Schichtmaterial*. Patent, 1997.
- [12] J. H. Lee, H. Lee, J. W. Lee, S. M. Choi, S. I. Yoo, and S. H. Moon. RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance. *Superconductor Science and Technology*, 27(4):044018, 2014.
- [13] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart. Superconducting transport properties of grain boundaries in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bicrystals. *Physical Review B*, 41(7):4038–4049, 1990.

- [14] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, W. R. Blumenthal, I. H. Campbell, J. D. Cotton, J. Y. Coulter, W. L. Hults, M. P. Maley, H. F. Safar, and J. L. Smith. Properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thick films on flexible buffered metallic substrates. *Applied Physics Letters*, 67(16):2397–2399, 1995.
- [15] A Goyal, D.P. Norton, D.K. Christen, E.D. Specht, M. Paranthaman, D.M. Kroeger, J.D. Budai, Q. He, F.A. List, R. Feenstra, H.R. Kerchner, D.F. Lee, E. Hatfield, P.M. Martin, J. Mathis, and C. Park. Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates (RABiTS): a route towards high critical current density wire. *Applied Superconductivity*, 4(10-11):403–427, 1996.
- [16] M. Rupich, X. Li, S. Sathyamurthy, C. Thieme, K. DeMoranville, J. Gannon, and S. Fleshler. Second generation wire development at AMSC. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 23(3):6601205, 2013.
- [17] A. R. Kaul. Persönliche Mitteilung.
- [18] F. Gömöry, M. Vojenčiak, E. Pardo, M. Solovyov, and J. Šouc. AC losses in coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 23(3):034012, 2010.
- [19] V. Selvamanickam, Yimin Chen, Xuming Xiong, Y.Y. Xie, M. Martchevski, A. Rar, Y. Qiao, R.M. Schmidt, A. Knoll, K.P. Lenseth, and C.S. Weber. High performance 2G wires: From R&D to pilot-scale manufacturing. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 19(3):3225–3230, 2009.
- [20] S. Samoilenkov, A. Molodyk, S. Lee, V. Petrykin, V. Kalitka, I. Martynova, A. Makarevich, A. Markelov, M. Moyzykh, and A. Blednov. Customised 2G HTS wire for applications. *Superconductor Science and Technology*, 29(2):024001, 2016.
- [21] V. Matias, E. J. Rowley, Y. Coulter, B. Maiorov, T. Holesinger, C. Yung, V. Glyantsev, and B. Moeckly. YBCO films grown by reactive co-evaporation on simplified IBAD-MgO coated conductor templates. *Superconductor Science and Technology*, 23(1):014018, 2009.
- [22] R. Semerad. *Großflächige Dünnschichten aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  und homologen Verbindungen - Herstellung, Charakterisierung und Anwendung*. PhD thesis, Technische Universität München, 2000.
- [23] T. Könen. *Bandsubstrate für den Einsatz in der Hochtemperatursupraleitung*. PhD thesis, Universität Jena, 2019.
- [24] G. Sigl. *Herstellung von technischen Substraten mit biaxial texturierten Pufferschichten für supraleitende Bandleiter der 2. Generation*. PhD thesis, Technische Universität München, 2009.
- [25] M. Bauer, R. Metzger, R. Semerad, P. Berberich, and H. Kinder. Inclined substrate deposition by evaporation of magnesium oxide for coated conductors. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 585, 1999.
- [26] B. H. Stafford. *Novel pinning landscapes in ISD-buffered Coated Conductors*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2017.



- [27] M. Dürschnabel, Z. Aabdin, V. Große, M. Bauer, G. Sigl, W. Prusseit, and O. Eibl. Growth of biaxially-textured MgO buffer layers by Inclined Substrate Deposition. *Physics Procedia*, 36:1546–1551, 2012.
- [28] A. Goyal. *Second-generation HTS conductors*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [29] K. Numssen and H. Kinder. *Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht*. Patent, 2004.
- [30] R. Semerad and W. Prusseit. *High temperature superconducting tape conductor having high critical ampacity*. Patent, 2012.
- [31] H. Kinder. *Device and method for the evaporative deposition of a coating material*. Patent, 2004.
- [32] W. Prusseit, G. Sigl, R. Nemetschek, C. Hoffmann, J. Handke, A. Lümke mann, and H. Kinder. Commercial coated conductor fabrication based on inclined substrate deposition. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 15(2):2608–2610, 2005.
- [33] C. Hoffmann. *YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr grossen Flächen*. PhD thesis, Technische Universität München, 2003.
- [34] R. Beyers and B. T. Alm. Thermodynamic considerations in superconducting oxides. *Annual Review of Materials Science*, 21(1):335–372, 1991.
- [35] C. Hoffmann. Persönliche Mitteilung.
- [36] M. F. Davis, J. L. Wosik, and J. C. Wolfe. Electron beam flash evaporation for YBaCuO and BiCaSrCuO thin films. *Journal of Applied Physics*, 66(10):4903–4908, 1989.
- [37] A. Lümke mann. *Herstellungsverfahren für lange Supraleiterbänder der 2. Generation*. PhD thesis, Technische Universität München, 2005.
- [38] P. Berberich, W. Assmann, W. Prusseit, B. Utz, and H. Kinder. Large area deposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films by thermal co-evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*, 195:271–274, 1993.
- [39] H. Kinder, P. Berberich, W. Prusseit, S. Rieder-Zecha, R. Semerad, and B. Utz. YBCO film deposition on very large areas up to 20 × 20 cm<sup>2</sup>. *Physica C: Superconductivity*, 282:107–110, 1997.
- [40] W. Prusseit, S. Furtner, and R. Nemetschek. Series production of large area YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films for microwave and electrical power applications. *Superconductor Science and Technology*, 13(5):519–521, 2000.
- [41] M. Bauer. *Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschichten auf technischen Substraten*. PhD thesis, Technische Universität München, 1998.
- [42] J. H. Claassen, M. E. Reeves, and R. J. Soulen. A contactless method for measurement of the critical current density and critical temperature of superconducting films. *Review of Scientific Instruments*, 62(4):996–1004, 1991.

- [43] R.H. Hammond and R. Bormann. Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 162:703–704, 1989.
- [44] J. W. Lee, S. M. Choi, J. H. Song, J. H. Lee, S. H. Moon, and S. I. Yoo. Stability phase diagram of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  in low oxygen pressures. *Journal of Alloys and Compounds*, 602:78–86, 2014.
- [45] V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, A. F. Marshall, R. H. Hammond, and M. R. Beasley. Reactive coevaporation of YBaCuO superconducting films. *Journal of Materials Research*, 6(4):682–698, 1991.
- [46] P. Berberich, B. Utz, W. Prusseit, and H. Kinder. Homogeneous high quality  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films on 3" and 4" substrates. *Physica C: Superconductivity*, 219(3-4):497–504, 1994.
- [47] R. Bormann and J. Nölting. Stability limits of the perovskite structure in the Y-Ba-Cu-O system. *Applied Physics Letters*, 54(21):2148–2150, 1989.
- [48] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976.
- [49] J.A.G. Nelstrop and J.L. MacManus-Driscoll. Phase stability of erbium barium cuprate,  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and ytterbium barium cuprate,  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physica C: Superconductivity*, 377(4):585–594, 2002.
- [50] M. Erbe, P. Cayado, W. Freitag, K. Ackermann, M. Langer, A. Meledin, J. Hänisch, and B. Holzapfel. Comparative study of CSD-grown REBCO films with different rare earth elements: processing windows and  $T_c$ . *Superconductor Science and Technology*, 33(9):094002, 2020.
- [51] H. Fuke, H. Yoshino, M. Yamazaki, T. D. Thanh, S. Nakamura, K. Ando, and Y. Kobayashi. Flux pinning by  $a$ -axis grains in  $c$ -axis-oriented Y-Ba-Cu-O films. *Applied Physics Letters*, 60(21):2686–2688, 1992.
- [52] K. J. Leonard, A. Goyal, D. M. Kroeger, J. W. Jones, S. Kang, N. Rutter, M. Paranthaman, D. F. Lee, and B. W. Kang. Thickness dependence of microstructure and critical current density of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  on rolling-assisted biaxially textured substrates. *Journal of Materials Research*, 18(5):1109–1122, 2003.
- [53] J. Knauf. Persönliche Mitteilung.
- [54] W. Prusseit, M. Bauer, V. Große, R. Semerad, G. Sigl, M. Dürschnabel, Z. Aabdin, and O. Eibl. Working around HTS thickness limitations towards 1000+ A/cm-Class Coated Conductors. *Physics Procedia*, 36:1417–1422, 2012.
- [55] Z. Aabdin, M. Dürschnabel, M. Bauer, R. Semerad, W. Prusseit, and O. Eibl. Growth behavior of superconducting  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films deposited by inclined substrate deposition for coated conductors. *Acta Materialia*, 60(19):6592–6600, 2012.

- [56] M. Dürrschnabel, Z. Aabdin, M. Bauer, R. Semerad, W. Prusseit, and O. Eibl. DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting coated conductors with critical currents exceeding 1000 A cm<sup>-1</sup>. *Superconductor Science and Technology*, 25(10):105007, 2012.
- [57] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018.
- [58] V. Große. Persönliche Mitteilung.
- [59] B. L. Low, S. Y. Xu, C. K. Ong, X. B. Wang, and Z. X. Shen. Substrate temperature dependence of the texture quality in YBCO thin films fabricated by on-axis pulsed-laser ablation. *Superconductor Science and Technology*, 10(1):41–46, 1997.
- [60] T. Burmann, J. Geerk, O. Meyer, R. Schneider, and G. Linker. Influence of the deposition rate on the ratio of *a/c*-axis oriented grains in sputtered YBaCuO films. *Solid State Communications*, 90(9):599–602, 1994.
- [61] C. Hoffmann, A. Lümekemann, U. Schmatz, M. Bauer, R. Metzger, P. Berberich, and H. Kinder. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> deposition of large moving plates for continuous processing. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13(2):2879–2881, 2003.
- [62] B. Lewis and J. C. Anderson. *Nucleation and Growth of Thin Films*. Academic Press, 1979.
- [63] Q. X. Jia, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, J. R. Groves, T. G. Holesinger, M. E. Hawley, and P. Lu. Role of SrRuO<sub>3</sub> buffer layers on the superconducting properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films grown on polycrystalline metal alloy using a biaxially oriented MgO template. *Applied Physics Letters*, 81(24):4571–4573, 2002.
- [64] H. Wang, S. Foltyn, P. Arendt, Q. Jia, J. MacManus-Driscoll, L. Stan, and P. Dowden. Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> buffer layers and its effects on superconducting properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> coated conductors. *Journal of Materials Research*, 19(6):1869–1875, 2004.
- [65] H. Wang, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, Q. X. Jia, Y. Li, and X. Zhang. Thickness effects of SrTiO<sub>3</sub> buffer layers on superconducting properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> coated conductors. *Physica C: Superconductivity*, 433(1):43–49, 2005.
- [66] X. Xiong, K. P. Lenseth, J. L. Reeves, A. Rar, Y. Qiao, R. M. Schmidt, Y. Chen, Y. Li, Y. Y. Xie, and V. Selvamanickam. High throughput processing of long-length IBAD MgO and epi-buffer templates at SuperPower. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 17(2):3375–3378, 2007.
- [67] M. Paranthaman, T. Aytug, D. K. Christen, P. N. Arendt, S. R. Foltyn, J. R. Groves, L. Stan, R. F. DePaula, H. Wang, and T. G. Holesinger. Growth of thick YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films carrying a critical current of over 230 A/cm on single LaMnO<sub>3</sub>-buffered ion-beam assisted deposition MgO substrates. *Journal of Materials Research*, 18(9):2055–2059, 2003.
- [68] M. P. Paranthaman, T. Aytug, S. Kang, R. Feenstra, J. D. Budai, D. K. Christen, P. N. Arendt, L. Stan, J. R. Groves, R. F. DePaula, S. R. Foltyn, and T. G. Holesinger. Fabrication of high *J<sub>c</sub>* YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> tapes using the newly developed lanthanum manganate single buffer layers. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13(2):2481–2483, 2003.

- [69] O. Polat, T. Aytug, M. Paranthaman, K. Kim, Y. Zhang, J. R. Thompson, D. K. Christen, X. Xiong, and V. Selvamanickam. Direct growth of  $\text{LaMnO}_3$  cap buffer layers on ion-beam-assisted deposition MgO for simplified template-based  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -coated conductors. *Journal of Materials Research*, 23(11):3021–3028, 2008.
- [70] S. Lee, V. Petrykin, A. Molodyk, S. Samoilenkov, A. Kaul, A. Vavilov, V. Vysotsky, and S. Fetisov. Development and production of second generation high  $T_c$  superconducting tapes at SuperOx and first tests of model cables. *Superconductor Science and Technology*, 27(4):044022, 2014.
- [71] B. Ma, K. K. Uprety, B. L. Fisher, R. E. Koritala, S. E. Dorris, and U. Balachandran. YBCO-coated conductors fabricated by inclined substrate deposition technique. *Superconductor Science and Technology*, 17(9):477–481, 2004.
- [72] B. Ma, M. Li, R. E. Koritala, B. L. Fisher, A. R. Markowitz, R. A. Erck, R. Baurceanu, S. E. Dorris, D. J. Miller, and U. Balachandran. Pulsed laser deposition of YBCO films on ISD MgO buffered metal tapes. *Superconductor Science and Technology*, 16(4):464–472, 2003.
- [73] J. U. Huh. *Processing and characterization of high temperature superconductor thin films deposited by electron beam co-evaporation*. PhD thesis, Stanford University, 2006.
- [74] S. S. Oh, H. S. Ha, H. S. Kim, R. K. Ko, K. J. Song, D. W. Ha, T. H. Kim, N. J. Lee, D. Youm, J. S. Yang, H. K. Kim, K. K. Yu, S. H. Moon, K. P. Ko, and S. I. Yoo. Development of long-length SmBCO coated conductors using a batch-type reactive co-evaporation method. *Superconductor Science and Technology*, 21(3):034003, 2008.
- [75] H. S. Kim, S. S. Oh, H. S. Ha, D. Youm, S. H. Moon, J. H. Kim, S. X. Dou, Y. U. Heo, S. H. Wee, and A. Goyal. Ultra-high performance, high-temperature superconducting wires via cost-effective, scalable, co-evaporation process. *Scientific Reports*, 4(1):1–6, 2014.
- [76] A. N. Grundy, B. Hallstedt, and L. J. Gauckler.  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$  perovskites modelled with and without antisite defects using the CALPHAD approach. *Solid State Ionics*, 173(1):17–21, 2004.
- [77] J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. IJdo, and D. J. W. IJdo. Phases in the perovskite-type  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  solid solution and the  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  phase diagram. *Journal of Solid State Chemistry*, 114(2):516–523, 1995.
- [78] A. N. Grundy, M. Chen, L. J. Gauckler, and B. Hallstedt. Assessment of the La-Mn-O system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(2):131–151, 2005.
- [79] A. Arulraj, R. Mahesh, G. N. Subbanna, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao. Insulator–metal transitions, giant magnetoresistance, and related aspects of the cation-deficient  $\text{LaMnO}_3$  compositions  $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$  and  $\text{LaMn}_{1-\delta'}\text{O}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 127(1):87–91, 1996.

- [80] B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, and S. Skaarup. Oxygen stoichiometry in cation deficient  $(\text{La, Sr})_{1-z}\text{MnO}_3$  SOFC cathode materials. *ECS Proceedings Volumes*, 1997-40(1):795–804, 1997.
- [81] A. A. Bosak, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, I. E. Graboy, C. Dubourdieu, J. P. Senateur, and H. W. Zandbergen. Cation and oxygen nonstoichiometry in R-Mn-O (R = La, Nd) bulk samples and thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 211(1-3):61–66, 2000.
- [82] L. Raffo, R. Caciuffo, D. Rinaldi, and F. Licci. Effects of Mg doping on the superconducting properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  systems. *Superconductor Science and Technology*, 8(6):409–414, 1995.
- [83] S. Regnier, C. Alfred-Duplan, G. Vacquier, and J. Marfaing. Effect of Mn inclusion in superconducting YBCO-based composites. *Applied Superconductivity*, 4(1-2):41–51, 1996.
- [84] G. Krabbes, G. Fuchs, W. R. Canders, H. May, and R. Palka. *High temperature superconductor bulk materials. Fundamentals-processing-properties control-application aspects*. Wiley-VCH Weinheim, 2006.
- [85] A. Kursumovic, R. I. Tomov, R. Hühne, J. L. MacManus-Driscoll, B. A. Glowacki, and J. E. Evetts. Hybrid liquid phase epitaxy processes for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film growth. *Superconductor Science and Technology*, 17(10):1215–1223, 2004.
- [86] J. L. MacManus-Driscoll, M. Bianchetti, A. Kursumovic, G. Kim, W. Jo, H. Wang, J. H. Lee, G. W. Hong, and S. H. Moon. Strong pinning in very fast grown reactive co-evaporated  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  coated conductors. *APL Materials*, 2(8):086103, 2014.
- [87] K. S. Yun, B. D. Choi, Y. Matsumoto, J. H. Song, N. Kanda, T. Itoh, M. Kawasaki, T. Chikyow, P. Ahmet, and H. Koinuma. Vapor–liquid–solid tri-phase pulsed-laser epitaxy of  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  single-crystal films. *Applied Physics Letters*, 80(1):61–63, 2002.
- [88] J. L. MacManus-Driscoll, J. C. Bravman, and R. B. Beyers. Phase equilibria in the Y-Ba-Cu-O system and melt processing of Ag clad  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  tapes at reduced oxygen partial pressures. *Physica C: Superconductivity*, 241(3-4):401–413, 1995.
- [89] T. Ohnishi, J. U. Huh, R. H. Hammond, and W. Jo. High rate in situ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film growth assisted by liquid phase. *Journal of Materials Research*, 19(4):977–981, 2004.
- [90] G. Koster, J. U. Huh, R. H. Hammond, and M. R. Beasley. Use of real-time fourier transform infrared reflectivity as an in situ monitor of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film deposition and processing. *Applied Physics Letters*, 90(26):261917, 2007.
- [91] A. Kursumovic, J. E. Evetts, J. L. MacManus-Driscoll, B. Maiorov, L. Civale, H. Wang, Q. X. Jia, and S. R. Foltyn. High critical current densities in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films grown at high rates by hybrid liquid phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 87(25):252507, 2005.

- [92] W. Jo, T. Ohnishi, J. U. Huh, R. H. Hammond, and M.R. Beasley. Thickness dependence of critical currents and depth profiling of transport properties in high rate in-situ grown  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13(2):2817–2820, 2003.
- [93] W. Jo, L. S. J. Peng, W. Wang, T. Ohnishi, A. F. Marshall, R. H. Hammond, M. R. Beasley, and E. J. Peterson. Thermodynamic stability and kinetics of Y-Ba-Cu-O film growth at high rates in atomic and molecular oxygen. *Journal of Crystal Growth*, 225(2-4):183–189, 2001.
- [94] A. Kursumovic, B. Maiorov, J. H. Durrell, H. Wang, H. Zhou, L. Stan, S. Harrington, S. Wimbush, T. G. Holesinger, and J. L. MacManus-Driscoll. High  $I_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films grown at very high rates by liquid assisted growth incorporating lightly Au-doped  $\text{SrTiO}_3$  buffers. *Superconductor Science and Technology*, 22(1):015009, 2009.
- [95] W. Wong-Ng and L. P. Cook. Liquidus diagram of the Ba-Y-Cu-O system in the vicinity of the  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$  phase field. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 103(4):379, 1998.
- [96] J. H. Lee. Persönliche Mitteilung.

# Danksagung

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

Herrn Prof. Rudolf Gross für die Betreuung dieser Arbeit und seine menschenfreundliche Einstellung.

Dr. Werner Prusseit für die Möglichkeit, meine Promotion bei der THEVA Dünnschichttechnik GmbH durchführen zu können.

Dr. Christian Hoffmann und Dr. Veit Große für die tägliche Beratung und zahlreiche Diskussionen während meiner Zeit bei THEVA.

Dr. Christian Hoffmann und Dr. Robert Semerad für die HTS-Beschichtungen in der Anlage mit der Sauerstoffdose.

Meinen Master- und Praktika-Studenten Ismail Can Albayrak und Lucas Becker für engagierte Arbeit an dem Thema Statische LMO-Beschichtung.

Dr. Jens Hänisch und Dr. Georg Sigl für stets sachkundige Beiträge bzgl. unterschiedlichster Fragestellungen.

Jürgen Knauf für seine Hilfe bei den  $T_c$ - und  $J_c$ -Messungen. Dr. Stephan Geprägs für seine Hilfe bei der Röntgendiffraktometrie einige Proben.

Charly Güntner und Sergej Schmidt für ihre Unterstützung bei der Herstellung von mechanischen und elektrischen Komponenten für die Anlagen.

Vitalij Plikhov für die Mitarbeit an dem Thema Dynamische LMO-Beschichtung und für die Erstellung der technischen Zeichnungen.

Dr. Christian Hoffmann, Vitalij Plikhov, Dr. Paul Klar und Stefanie Regus für die Korrektur und Diskussionen der vorliegenden Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Firma THEVA für die angenehme Arbeitsatmosphäre.