

Technische Universität München

Physikdepartment E10

Univ.-Prof. Dr. H. Kinder

YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr großen Flächen

Christian Hoffmann

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

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. Kinder

2. Univ.-Prof. Dr. R. Gross

Die Dissertation wurde am 22.04.2003 bei der technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 23.07.2003 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
1 Einleitung.....	4
2 Grundlagen.....	6
2.1 YBCO	6
2.2 Charakterisierung.....	7
2.3 Substrate.....	8
2.4 Zwischenschichten.....	9
3 Beschreibung der Anlage.....	10
3.1 Gesamtsystem	10
3.2 Verdampfen	12
3.2.1 Thermisches Ko-Verdampfen.....	12
3.2.1.1 Nachfüllung der Schiffchen	12
3.2.1.2 Bariumzerkleinerung	13
3.2.1.3 Oxidation der Schiffchen	14
3.2.2 Elektronenstrahlverdampfen.....	15
3.2.2.1 Aufbau und Prinzip.....	15
3.2.2.2 Pulvermaterial	18
3.3 Substrathalter	18
3.3.1 Substratheizung.....	18
3.3.1.1 Heizplatte	19
3.3.1.2 Infrarot CCD-Kamera	20
3.3.1.3 Temperaturhomogenität.....	20
3.3.2 Substratbewegung.....	25
3.4 Ratenregelung durch Atom-Absorptions-Spektroskopie.....	27
3.4.1 Prinzip.....	28
3.4.2 Problematik der Barium-Regelung	28
3.4.2.1 Halbleiterlaser	29
3.4.2.2 Geschlitztes Rohr.....	31

3.4.3	Stabilität	36
4	Großflächige Beschichtung mit Ko-Verdampfen	38
4.1	Statische Beschichtung	38
4.1.1	Pufferschichten	38
4.1.2	Stöchiometrie	39
4.1.3	Substrate.....	42
4.1.3.1	Saphir	42
4.1.3.2	PSZ-IBAD-Platten	44
4.1.3.3	Aluminiumoxid-Keramik.....	46
4.1.3.4	Metallbänder	47
4.2	Beschichtung mit Substratbewegung.....	50
4.2.1	Keimung.....	50
4.2.2	Stöchiometrie	53
4.2.3	Schichtdickenvariation.....	54
4.2.4	Substratplatten	55
4.3	Zusammenfassung	57
5	Beschichtung mit dem Elektronenstrahlverdampfer.....	59
5.1	Verdampfungsvorgang.....	59
5.2	Schichtdickenvariation.....	61
5.3	Stöchiometrie	64
5.4	Beschichtung von Kleinproben.....	68
5.5	Nachfüllung	70
5.6	Zusammenfassung	72
6	Zusammenfassung	73
7	Literaturverzeichnis	74

1 Einleitung

Die Supraleitung ist einer der wenigen physikalischen Effekte, deren Potenzial für technische Anwendungen jedermann leicht verständlich gemacht werden kann. Mit Demonstrationsexperimenten, wie beispielsweise einem Zug, der über einer Magnetbahn schwebt, kann man direkt zeigen, was mit diesem Phänomen technisch realisierbar wäre. Die Besonderheit eines Halbleiters ist im Vergleich erheblich schwieriger darzustellen. Aber der Begriff „Halbleiter“ ist fast jedermann geläufig, wohingegen kaum ein Patient, der eine Kernspinuntersuchung hinter sich hat, weiß, dass er im Inneren eines supraleitenden Magneten lag. Die Supraleitung kommt bislang aufgrund der aufwendigen Heliumkühlung kaum zur Anwendung und ist dementsprechend wenig bekannt. Daran änderte bisher auch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter (HTS) nichts. Dem großen Vorteil der Kühlung mit flüssigem Stickstoff stehen die Schwierigkeiten in der Herstellung der Materialien gegenüber. Eine breite Anwendung dieser keramischen Supraleiter, von denen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) der bekannteste Vertreter ist, hängt vom Fortschritt in der Entwicklung von Bauelementen und kostengünstigen Produktionsverfahren ab.

Die weltweit großen Entwicklungsanstrengungen führten zu einer Vielzahl neuer Systeme auf Basis von Hochtemperatursupraleitern. Im Labor sind sie bereits voll funktionsfähig und zeigen in technischer Hinsicht auch enorme Vorteile gegenüber den konventionellen Technologien. So können nur 1 cm breite und 0,1 Millimeter dicke, mit YBCO beschichtete Metallbänder Ströme bis zu 300 A tragen. Nutzt man die Magnetfeldverträglichkeit der HTS, ist einerseits die Erzeugung außerordentlich hoher Magnetfelder realisierbar, andererseits ermöglicht dies auch die effiziente Speicherung von Energie in so genannten SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage). Eine weitere Anwendung in der Energietechnik ist ein supraleitender Strombegrenzer, der eine ca. 40-fach schnellere Kurzschlussbegrenzung als konventionelle Schalter ermöglicht und der außerdem während des Schaltvorganges nicht zerstört wird. In der Kommunikationstechnik wiederum kann durch den geringen Oberflächenwiderstand einiger HTS der Rauschabstand von Bandfiltern verringert und damit die Filtercharakteristik verbessert werden. Zudem sind diese Filter kompakt im Aufbau und daher sehr leicht, was einen Einsatz in Kommunikationssatelliten nahe legt.

Um die altbewährten Technologien zu verdrängen ist jedoch die bessere Funktionalität einer neuen Technik alleine nicht ausreichend. Vielmehr sind die Herstellungskosten entscheidend, denn der Preis eines Systems mit Supraleitern darf nicht wesentlich über dem Preis von herkömmlichen Systemen liegen. Da viele der Anwendungen auf supraleitenden Dünnschichten basieren, können bei den Grundmaterialien an zwei Punkten die Kosten beeinflusst werden: am Substratmaterial und bei den Verfahren zur Abscheidung der Supraleiter. Daher wird weltweit im Bereich der Materialforschung versucht, billigere Substratmaterialien und effiziente Herstellungstechniken für die

Dünnschichtabscheidung zu finden, um die supraleitende Technologie konkurrenzfähig zu machen.

Bei der Aufbringung der Supraleiter kann durch Entwicklung eines kontinuierlich arbeitenden Herstellungsverfahrens und einer Steigerung der effektiven Volumenabscheiderate eine Verbilligung der Produktionskosten erreicht werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher zum einen die kontinuierliche Beschichtung von Substratplatten, die speziell für den Aufbau eines Strombegrenzers geeignet sein sollen. Als Beschichtungsmethode wird das thermische Ko-Verdampfen angewandt. Die hergestellten Dünnschichten müssen dabei bezüglich ihrer supraleitenden Eigenschaften die Anforderungen zum Bau eines Strombegrenzers erfüllen. In diesem Zusammenhang erfolgen Beschichtungen auch auf neu entwickelten Substraten. Dazu gehören auch Metallbänder und so können grundlegende Erkenntnisse für die Herstellung von Bandleitern mit dem thermischen Ko-Verdampfen gewonnen werden. Im Verlauf der Untersuchungen hat sich jedoch gezeigt, dass hinsichtlich der effektiven Abscheiderate im Dauerbetrieb dieses Verfahren limitiert ist. Daher behandelt der zweite Teil der Arbeit eine neue Verdampfungsmethode, bei der mittels eines Elektronenstrahlverdampfers das Ausgangsmaterial verdampft wird. Die Methode ist für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet und zeichnet sich zudem durch einen einfachen Aufbau aus, der keinen großen Investitionsaufwand erfordert.

2 Grundlagen

2.1 YBCO

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ist der bekannteste Vertreter der Kupratsupraleiter, deren Name sich von den charakteristischen Kupferoxidebenen in ihrer Gitterstruktur ableitet. Die Einheitszelle von YBCO kann vereinfacht durch drei übereinander gestapelte Würfel mit Perowskitstruktur beschrieben werden. Dadurch besitzt die kristallographische c-Achse etwa die dreifache Länge der a- bzw. b-Achse [1]. Die exakte Länge der a- und b-Achse ist vom Sauerstoffgehalt δ abhängig und es bildet sich eine orthorhombische ($\delta < 0,6$) oder eine tetragonale ($\delta > 0,6$) Einheitszelle aus [2]. Auch die Ladungsträgerdichte und die Leitfähigkeit des Materials ist von der Sauerstoffdotierung abhängig und ist bei $\delta = 0$ jeweils maximal [3] [4]. Dabei ist festzuhalten, dass der Stromtransport fast ausschließlich in den Kupferoxidebenen stattfindet, die parallel zur a-b-Ebene liegen [5]. Es handelt sich bei YBCO daher um einen zweidimensionalen Leiter.

Für die Abscheidung von YBCO-Dünnschichten, die hohe kritische Stromdichten aufweisen sollen, ergeben sich daraus Randbedingungen für das Schichtwachstum. Es muss ein c-Achsen-orientiertes und epitaktisches Wachstum von YBCO auf dem Substrat erreicht werden. Nur dann sind die CuO_2 -Ebenen parallel zueinander ausgerichtet und ein zusammenhängender Strompfad ist gewährleistet. Weitere Wachstumsbedingungen lassen sich aus den supraleitenden Eigenschaften von YBCO ableiten. Die Kohärenzlängen in diesem Material sind in a/b-Richtung von der Größenordnung 10 \AA , also im Bereich von Gitterkonstanten [6]. Daher dürfen zwischen den auf dem Substrat wachsenden Körnern keine großen Korngrenzenwinkel auftreten, da diese dann Josephsonkontakte darstellen und die kritische Stromdichte reduzieren [7]. Demnach ist auch eine gleichgerichtete Orientierung der a-/b-Achsen in der Substratebene notwendig.

Beide Wachstumsbedingungen können bei ausreichender Oberflächendiffusivität der Konstituenten und geeignetem Substrat erfüllt werden. Um eine Ausrichtung der c-Achse parallel zur Substratnormale zu erreichen, müssen die Gitterparameter des Substrates in der polierten Oberfläche in etwa mit der Länge der a- und b-Achse übereinstimmen. Große Korngrenzenwinkel können durch Verwendung von biaxial orientierten Substraten vermieden werden.

Bezüglich der Ausbildung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase sind die Stabilitätsbereiche des Bormann-Diagramms zu beachten [8]. Bei Prozesstemperaturen von $650\text{-}700^\circ\text{C}$ muss demzufolge ein Sauerstoffdruck von $10^{-3}\text{-}10^{-2}$ mbar an der Substratoberfläche vorliegen, um die gewünschte Phase zu erhalten. Ist der Sauerstoffdruck zu gering oder die Temperatur bei entsprechendem Druck zu hoch, bildet sich Y_2BaCuO_5 , auch grüne Phase genannt, sowie BaCuO_2 . Liegt die Substrattemperatur unter 650°C , bildet sich

zwar die YBCO-Phase aus, aber aufgrund zu geringer Oberflächendiffusivität ist dann ein erhöhter Anteil von (100)-orientiertem YBCO zu beobachten.

Grundsätzlich wird bei den meisten Herstellungsverfahren bei der Abscheidung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ erzeugt und die orthorhombische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase erst nach einem Beladungsschritt mit Sauerstoff erhalten. Die höchste Sprungtemperatur T_c von YBCO ($T_c = 93 \text{ K}$) ist bei einer Sauerstoffdotierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ (optimal dotiert) erreicht. Es ist aber zu beachten, dass Dünnschichten mit einer Dicke von unter 600 nm selbst bei optimaler Dotierung ein geringeres T_c als Vollmaterial aufweisen [52]. Die maximale kritische Stromdichte hingegen ist bei $\delta = 0$ erreicht, so dass eine vollständige Beladung der Filme angestrebt wird.

Darüber hinaus werden die supraleitenden Eigenschaften auch von der Stöchiometrie beeinflusst. Höchste j_c -Werte erreicht man bei Filmen, die einen Überschuss sowohl im Yttrium- als auch im Kupfergehalt gegenüber der 123-Stöchiometrie aufweisen [10]. Es wird angenommen, dass die sich bildenden Ausscheidungen als Pinningzentren wirken [11].

2.2 Charakterisierung

Rückschlüsse über das Kristallwachstum werden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gewonnen [12]. Aus einem Θ - 2Θ -scan, einem ϕ -scan und der Rockingkurve können alle wichtigen Informationen über das Wachstum erhalten werden [13]. Dabei sind sowohl die Existenz kristalliner Fremdphasen als auch die Orientierung der Achsen und der Grad der Sauerstoffdotierung feststellbar, der aus der c-Achsenlänge zu ermitteln ist [14].

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der Filme kommen verschiedene Methoden zur Anwendung. Anhand der Oberflächenmorphologie, die mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) untersucht wird, lassen sich aufgrund der Flächendichte der beobachteten Ausscheidungen halbquantitative Aussagen über die Zusammensetzung machen [10]. Für eine genaue Elementanalyse wird die ICP-AES Methode angewandt (Firma *Mikroanalytisches Labor Pascher* in Remagen) die eine Genauigkeit von $\pm 1 \%$ aufweist [15]. Aufgrund der hohen Genauigkeitsanforderung bei der Elementanalyse eignen sich EDX-Spektren nur zur Identifikation der im Film vorhandenen Elemente.

Neben der strukturellen und chemischen Charakterisierung müssen auch die für die Anwendungen wesentlichen elektrischen Eigenschaften bestimmt werden. Die Temperatur des supraleitenden Übergangs kann man natürlich einfach mit einer Widerstandsmessung ermitteln. Dabei muss jedoch die Probe kontaktiert werden, was weitere Untersuchungen unter Umständen beeinträchtigt. Aus diesem Grund wird der resistiven Messung überwiegend eine induktive Messmethode vorgezogen, die völlig zerstörungsfrei arbeitet. Bei dieser Technik nutzt man den Effekt der Abschirmung von Magnetfeldern durch induzierte Ströme im Supraleiter [16]. Sehr wichtig für die Interpretation der Messergebnisse ist hierbei, dass eine Abschirmung der Felder erst detektiert wird, wenn der gesamte Film supraleitend ist. Im Vergleich mit einer

resistiven Messung, bei der ein einzelner supraleitender Strompfad bereits einen drastischen Widerstandsrückgang verursacht, liegen die ermittelten Sprungtemperaturen somit niedriger und entsprechen etwa $T_{c,R=0}$ der Widerstandsmessung. Auch die Breite des Übergangs ist im Vergleich zu resistiver Messung wesentlich reduziert.

Da bei etwas verändertem Messaufbau die Möglichkeit besteht, auch die kritische Stromdichte zu bestimmen, wurde diese ebenfalls induktiv ermittelt. Ein großer Vorteil ist hierbei die Möglichkeit einer orts aufgelösten Messung, sowohl für Kleinproben als auch für Substrate bis zu $10 \times 20 \text{ cm}^2$ Größe [17]. Die angegebenen kritischen Stromdichten sind ausschließlich auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes bei Normalbedingungen ($T = 77 \text{ K}$) bezogen, ohne externes Magnetfeld ($B = 0 \text{ T}$).

2.3 Substrate

Substrate, die für die YBCO-Dünnschichtherstellung in Betracht gezogen werden, dürfen hinsichtlich der Gitterparameter und des Wärmeausdehnungskoeffizienten keine großen Abweichungen zu den entsprechenden Werten von YBCO aufweisen. Andernfalls besteht die Gefahr von Rissbildung in den Filmen [10]. Des Weiteren erfordern die vorgesehenen technischen Anwendungen der YBCO-Filme auch passende Materialeigenschaften der Substrate. So muss für den Einsatz als Strombegrenzer die Wärmeleitfähigkeit hoch sein und das Material den auftretenden thermomechanischen Belastungen standhalten [50]. Sollen die Filme für Hochfrequenzelemente, wie beispielsweise Bandfilter, verwendet werden, sind die dielektrischen Eigenschaften des Substrats entscheidend für die Tauglichkeit [9]. Für die genannten Anwendungen stehen eine ganze Reihe geeigneter einkristalliner Materialien zur Verfügung [10].

Stromkabel (coated conductors) jedoch benötigen flexible Substrate, wie beispielsweise Metallbänder, die ohne Vorbehandlung polykristallin sind. Da zudem Einkristalle für viele Anwendungen zu teuer sind, wurden große Anstrengungen unternommen, um auch auf polykristallinen Substraten hochwertige Supraleiter abzuscheiden. Die Schwierigkeit besteht dabei in der Erzeugung einer biaxialen Textur der Substrate.

Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist das Aufbringen einer texturierten Pufferschicht, wobei sich zwei Verfahren als sehr viel versprechend erwiesen haben. Bei der „ion-beam-assisted-deposition“ (IBAD) wird das Puffermaterial, üblicherweise YSZ, mittels Sputterverfahren abgeschieden. Ein während der Beschichtung unter einem Winkel von etwa 55° zum Substrat gerichteter Ionenstrahl bewirkt eine biaxiale Textur der wachsenden YSZ-Schicht [18]. Der große Vorteil des IBAD-Verfahrens liegt in der Möglichkeit, auch sehr große Flächen mit einem texturierten Puffer von hoher Qualität zu versehen [19]. So wurden in der vorliegenden Arbeit polykristalline PSZ-Platten (PSZ: partiell stabilisiertes Zirkonoxid) bis zu einer Größe von $10 \times 10 \text{ cm}$, sowie Platten aus einer Aluminiumoxid-Keramik mit einer Größe von $10 \times 20 \text{ cm}$ verwendet, die mit einer YSZ-IBAD-Schicht versehen waren.

Die Alternative zu IBAD ist das Verfahren des Schrägbedampfens oder ISD (inclined substrate deposition). Hierbei wird bei hoher Aufdampftrate Magnesiumoxid mit einem

Elektronenstrahlverdampfer auf ein schräg stehendes Substrat abgeschieden [20]. Dadurch entstehen Wachstumssäulen deren geneigte Stirnflächen eine (001)-Orientierung aufweisen. Diese Methode wird bisher nur auf 1 cm breiten Hastelloy-Bändern für die Herstellung von coated conductors angewandt.

2.4 Zwischenschichten

Bei den hohen Prozesstemperaturen darf keine Interdiffusion oder chemische Reaktion zwischen Substrat und YBCO-Film auftreten. So kann bei Verwendung von ungepufferten Saphirsubstraten Aluminium in den YBCO-Film eindringen. Wird YBCO hingegen direkt auf ein YSZ Substrat abgeschieden, kommt es zur Bildung von Bariumzirkonat an der Grenzfläche von Film und Substrat. In beiden Fällen wird der Film nicht supraleitend. Durch Aufbringung von dünnen Pufferschichten (6-40nm), die als Diffusionssperre bzw. Passivierungsschicht dienen, kann dies vermieden werden [21]. Für Saphir eignet sich CeO_2 als Puffer, im Falle von YSZ ist sowohl Y_2O_3 als auch CeO_2 möglich [10]. Scheidet man auf einkristallinem Magnesiumoxid oder Lanthanaluminat ab, ist keine Pufferschicht notwendig. Allerdings verringert ein CeO_2 -Puffer bei Lanthanaluminat die Dichte von a-Achsen orientierten Kristalliten und man erreicht deutlich bessere supraleitende Eigenschaften [13].

3 Beschreibung der Anlage

3.1 Gesamtsystem

Die verwendete Aufdampfanlage ist aus zwei wassergekühlten Kammern aufgebaut, die mit Turbomolekularpumpen evakuiert werden können. Sie unterteilt sich in eine Substrat- und eine Quellenkammer, die durch ein pneumatisch betätigtes Schiebeventil getrennt sind. In der oberen Substratkammer befinden sich das Substrat, der Substratheizer, die Ratenregelung und die Sauerstoffdose. Der Bedampfungsbereich, in dem die Dünnschichten abgeschieden werden, hat eine Größe von 20 x 20 cm und kann mit einem schwenkbaren Shutter vor Bedampfung geschützt werden. Die Messung der Substrattemperatur erfolgt mit einem Pyrometer oder einer Infrarot-Kamera durch ein Vakuumfenster hindurch. Des Weiteren ist eine Verschiebeeinrichtung in angeflanschten Rohren vorhanden, mit der die Substrate durch den Aufdampfbereich bewegt werden können. In der unteren Quellenkammer sind auf dem sogenannten Quellenflansch die Verdampfer, resistiv geheizte Schiffchen oder ein Elektronenstrahlverdampfer, angeordnet (Bild 1).

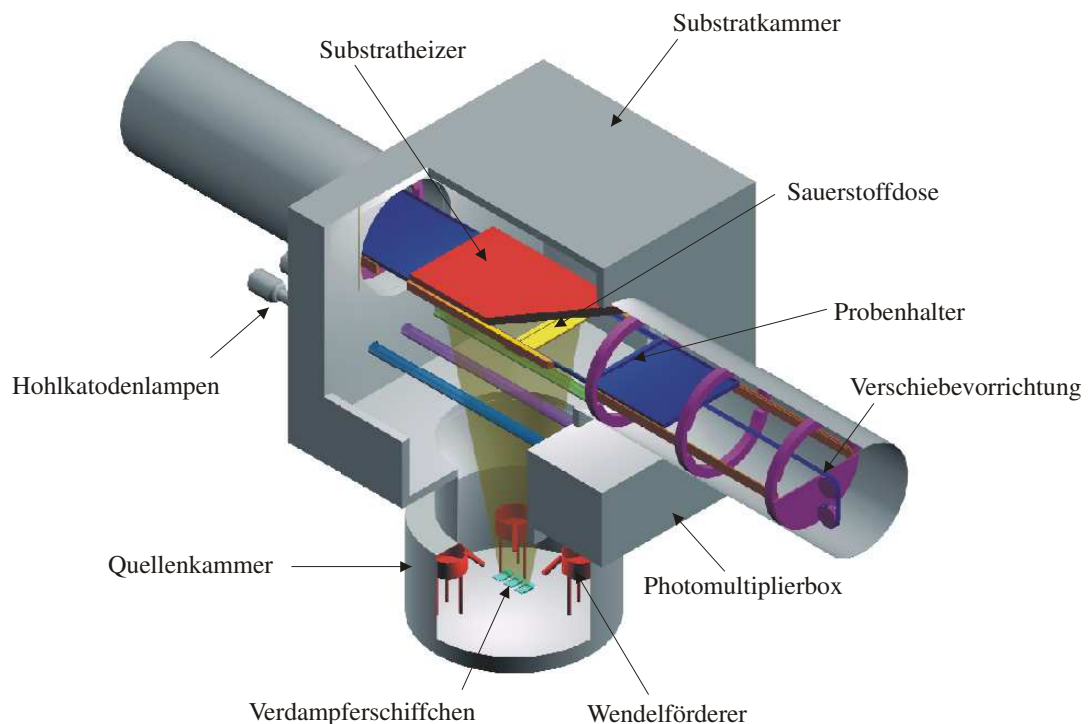


Bild 1 Schematische Darstellung der Anlage. Gezeigt ist der Aufbau für das Thermische Ko-Verdampfen mit resistiv geheizten Verdampferschiffchen. Kommt ein Elektronenstrahlverdampfer zum Einsatz, ersetzt dieser die Schiffchen in der unteren Quellenkammer.

Zur Herstellung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten wird das Prinzip des reaktiven Verdampfens angewandt [22]. Hierbei werden die Ausgangsmetalle entweder aus drei resistiv geheizten Schiffchen (Ko-Verdampfen) oder mit einem Elektronenstrahlverdampfer (quantitatives Verdampfen) im Hochvakuum verdampft. Eine Regelung der Aufdampfraten erfolgt durch Sensoren außerhalb des Substratbereiches. Dies ist in der erforderlichen Genauigkeit nur möglich, wenn die freie Weglänge der Atome groß ist bezüglich des Abstandes Quelle zu Substrat und dadurch eine geradlinige, ballistische Bewegung der Atome erreicht wird. Daher erfolgt die Abscheidung bei einem Hintergrunddruck von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, wodurch die mittlere freie Weglänge der Atome etwa 1,3 m beträgt [23]. Für die Oxidation der abgeschiedenen Metalle und Ausbildung der tetragonalen Struktur ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) ist allerdings ein Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar notwendig. Darum ist zusätzlich ein Hochdruckbereich vorhanden, die so genannte Sauerstofftasche. Während des Schichtwachstums wird dann alternierend abgeschieden und oxidiert. Um ein epitaktisches Wachstum zu erreichen muss die Oxidation aber spätestens nach Abscheidung einer Monolage von Metallatomen erfolgen [13]. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist also prinzipiell beschränkt durch die Frequenz der Oxidation. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Verfahrenswege. In einer Drehtelleranlage wird das auf 680°C geheizte Substrat abwechselnd vom Depositionsbereich in eine feststehende Sauerstofftasche gedreht [13]. Die Größe der beschichtbaren Substrate ist dadurch auf den Durchmesser des runden Substrathalters beschränkt. Bei einer Linearanlage hingegen wird anstatt des Substrates die Sauerstoffdose im Beschichtungsbereich unter dem Substrat linear hin- und herbewegt [24]. Dies eröffnet die Möglichkeit, auch Substrate, die über den 20×20 cm großen Depositionsbereich hinausragen, zu beschichten. Dazu ist jedoch während der Abscheidung ein langsames Bewegten des Substrates durch den Aufdampfbereich nötig.

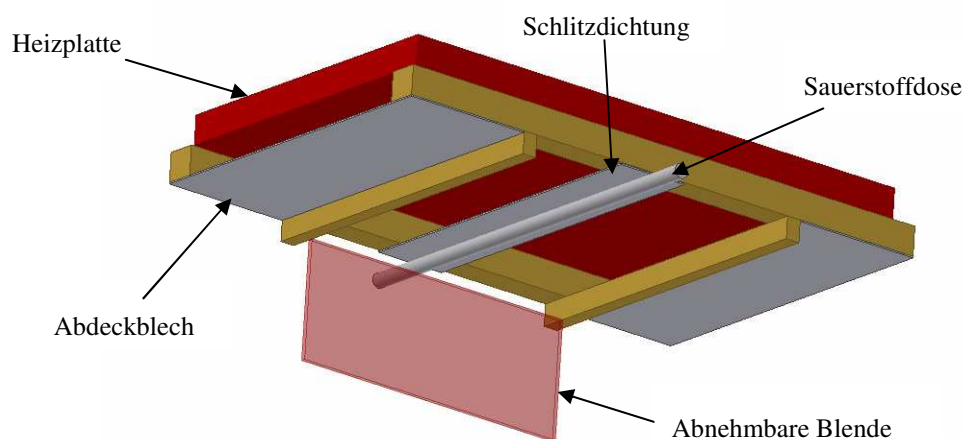


Bild 2 Beschichtungsbereich mit linear bewegter Sauerstoffdose. Die Beheizung des Substrats erfolgt durch die oben liegende Heizplatte. Mit Blenden kann die Substrattemperatur in den Randbereichen erhöht werden, während die Abdeckbleche das Substrat außerhalb des Beschichtungsbereiches vor Bedampfung schützen.

Die Sauerstoffdose wird mit einer Frequenz von bis zu 2 Hz in einem Abstand von nur wenigen Zehntel Millimetern unter dem Substrat hin- und herbewegt. Durch diesen engen Schlitz wird der Strömungswiderstand für den Sauerstoff sehr groß (Knudsen-Dichtung) und die erforderliche Drucküberhöhung erreicht. So stellt sich bei einem Sauerstofffluss von 8 sccm ein Druck von 10^{-2} mbar in der Sauerstoffdose ein, während der Hintergrunddruck in der Anlage nur $5 \cdot 10^{-5}$ mbar beträgt. Der Strömungswiderstand nimmt aber quadratisch mit der Schlitzbreite ab, so dass ein gleich bleibend geringer Abstand für eine ausreichende Drucküberhöhung notwendig ist. Um diesen wichtigen Prozessparameter zu kontrollieren, kann der Abstand der Dose vom Substrat mit drei Laserabstandsmessgeräten bestimmt werden. Diese sind in der oberen Kammer hinter wassergekühlten Strahlungsschilden platziert.

3.2 Verdampfen

3.2.1 Thermisches Ko-Verdampfen

Beim thermischen Ko-Verdampfen werden die Metalle separat aus resistiv geheizten Schiffchen verdampft. Die dafür nötigen Ströme von mehr als 300 A liefern Transformatoren. Die Schiffchen sind in einer Reihe angeordnet mit einem Abstand von etwa 1 cm zueinander. Um ein thermisches Übersprechen zu vermeiden ist das sehr heiße Yttriumschiffchen nicht direkt neben dem Bariumschiffchen positioniert. Zusätzlich sind Trennbleche in den Zwischenräumen angebracht.

Die Dampfrate der einzelnen Metalle wird mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) bestimmt, auf die in Abschnitt 3.4 näher eingegangen wird. Im Vergleich zur Ratenregelung mit Schwingquarzen, die regelmäßig gewechselt werden müssen, eröffnet dies die Möglichkeit zur Langzeitbeschichtung. Das Messsignal der AAS wird in einen Computer eingelesen, der über eine Phasenanschnittsteuerung die Leistung der Schiffchen und somit die Dampfrate regelt.

Während des Aufdampfprozesses wird der Anlagendruck durch Regelung des Sauerstoffflusses durch die Sauerstofftasche konstant gehalten. Hintergrund ist die mittlere freie Weglänge der abdampfenden Metallatome, die druckabhängig ist und über die Prozessdauer nicht variieren sollte. Streuprozesse würden die Kalibration der AAS verändern, was sich in der Stöchiometrie der Dünnschichten niederschlägt.

3.2.1.1 Nachfüllung der Schiffchen

Für Beschichtungen großer Flächen ist das Füllvolumen der Schiffchen von 1 bis 2 cm³ nicht ausreichend. Deshalb ist die Anlage mit Vibrationswendelförderern ausgerüstet, mit denen das Aufdampfmaterial während einer Beschichtung nachgefüllt werden kann [25]. Die Förderer sind kompakt im Aufbau (Bild 3) und können ohne Vakuum-Durchführung betrieben werden.

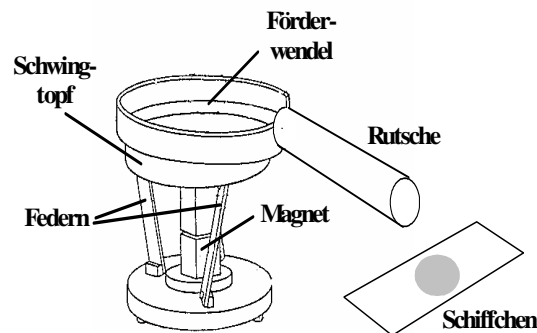


Bild 3 Aufbau eines Wendelförderers.

Ein Topf, an dessen Innenwand eine etwa 5 mm breite Wendel eingearbeitet ist, ist auf drei Blattfedern befestigt. Mittels einer Hubstange, deren Hubbewegung von außen mit einem Wechselstrommagneten erzeugt wird, kann der Topf auf und ab bewegt werden. Durch die radial angeordneten Blattfedern entsteht so eine schraubenartige Torsionsbewegung, wodurch das Fördergut Mikrosprünge ausführt und die Wendel hinauf wandert. Das Fördergut sollte dafür als Granulat in der Größe von $1-2 \text{ mm}^3$ vorliegen. Wesentlich für den zuverlässigen Betrieb ist ein optimaler Federanstellwinkel, der durch ein Simulationsprogramm errechnet wurde [26]. Erreicht das Material den oberen Rand des Topfes, fällt es über eine Rutsche in das Schiffchen.

Aufgrund der Möglichkeit, die untere Kammer bei Substratwechsel evakuiert zu lassen, kann in den Wendelförderern Material in größerer Menge gelagert werden ohne zu oxidieren. Besonders Barium reagiert sehr schnell mit Sauerstoff und zerfällt zu Bariumoxidstaub. Müssen aber die Verdampferschiffchen erneuert werden, ist es unvermeidbar, die Kammer zu belüften. Um die Oxidation von Barium dabei so gering als möglich zu halten, ist der Wendelförderer mit einem Deckel versehen, durch den Stickstoff eingeleitet werden kann. Während die Kammer belüftet ist, wird der Bariumtopf dann ständig mit Stickstoff gespült.

3.2.1.2 Bariumzerkleinerung

Barium ist im Gegensatz zu Yttrium und Kupfer nicht als Granulat, sondern nur in Stäben von 2 cm Durchmesser erhältlich. Das liegt vor allem daran, dass es außerordentlich duktil und als Staub sehr reaktiv ist, was ein einfaches Mahlverfahren verhindert. Um die Nachfüllung mit dem Wendelförderer zu ermöglichen wurde ein eigenes Zerkleinerungsverfahren entwickelt. Dabei werden die Bariumstäbe durch eine Stahlmatrix mit einem Lochdurchmesser von 2 mm gepresst. Dies geschieht im Ölbad um die Oxidation des Bariums zu vermeiden. Es ist darauf zu achten, dass nur reines Paraffinöl ohne Zusätze verwendet wird, da die entstehenden dünnen Bariumstäbe Öleinschlüsse enthalten. Verunreinigungen im Öl können beim Schmelzen des Bariums zu chemischen Reaktionen sowie der Ausbildung von Oxidschichten führen. Das Zerschneiden der dünnen Stäbe erfolgt anschließend durch einen automatischen

Drahtschneider. Der Aufbau der Pressvorrichtung ist in Bild 4 gezeigt. Um ein Verspreizen des Bariums in den Matrixlöchern zu verhindern, müssen diese konisch gebohrt sein.

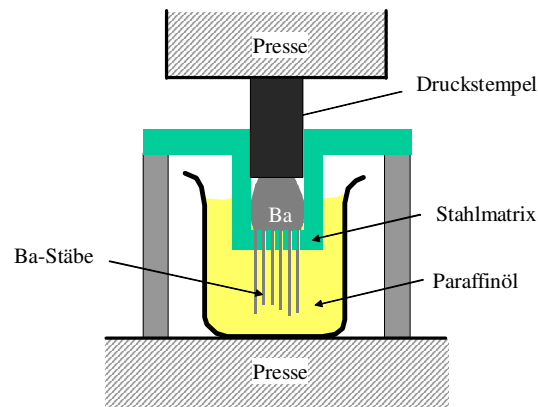


Bild 4 Prinzip der Bariumpresse zur Zerkleinerung von Barium.

3.2.1.3 Oxidation der Schiffchen

Während des Aufdampfprozesses wird der Hintergrunddruck in der gesamten Anlage im Wesentlichen durch Sauerstoff gebildet, der aus der Sauerstoffdose entweicht. Geht man davon aus, dass das Restgas bei Prozessbeginn (Anlagendruck $p=3 \cdot 10^{-6}$ mbar) überwiegend aus Wasser besteht und während des Prozesses ein Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar vorliegt, ist das Verhältnis Sauerstoff zu Wasser im Rezipienten ungefähr 10. Das führt dazu, dass das flüssige Yttrium und Barium in den Schiffchen mit dem Sauerstoff reagiert und sich auf der Oberfläche der Schmelze eine Oxidschicht bildet. Weiter verstärkt wird das Oxidwachstum bei der Sauerstoffbeladung der Filme, die im Anschluss an die Abscheidung erfolgt. Die anfangs noch heißen Schiffchen sind dann einem Sauerstoffpartialdruck von 200 mbar ausgesetzt. Da Oxide bei den Schiffchentemperaturen stabil sind und einen vernachlässigbaren Dampfdruck haben, erfolgt ein Zuwachsen der Schiffchenoberfläche. Die Konsequenz ist eine stetig steigende Heizleistung, will man die Dampftrate konstant halten. Außerdem wirkt sich die Verringerung der abdampfenden Fläche im Schiffchen gravierend auf die Ratenregelung aus. Die Kalibration der AAS ist empfindlich auf eine Veränderung der Abstrahlcharakteristik der Quellen und die Stöchiometrie der hergestellten Filme ändert sich in unkontrollierbarer Weise. Die oxidierten Schiffchen müssen dann gewechselt werden.

Eine Reduktion der Oxidschicht in einem eigenen Prozessschritt, beispielsweise durch Anschmelzen in Wasserstoffatmosphäre, ist nicht möglich. Daher kann die Oxidation prinzipiell nur verlangsamt, aber nicht rückgängig gemacht werden. Dies gelingt durch separates Fluten der Quellenkammer während des Beladungsschrittes mit Stickstoff und möglichst dauerhaftes Evakuieren, wofür eine in-situ-Befüllung Voraussetzung ist. Zudem kann beim Befüllen der Schiffchen die vorhandene Oxidschicht durch kurzzeitiges Überheizen aufgebrochen werden, was das Oxidwachstum weiter hemmt.

Mit diesen Maßnahmen gelingt es mit einem Schiffchensatz 10 Stunden YBCO bei verlässlicher Ratenregelung abzuscheiden. Das entspricht einer Schichtdicke auf der gesamten Fläche von etwa $6\mu\text{m}$.

3.2.2 Elektronenstrahlverdampfen

Für einen industriellen Produktionsbetrieb sind die Regelung der Metaldampftraten und der Verbrauch der Verdampferschiffchen beim thermischen Ko-Verdampfen zu aufwendig und daher kostenintensiv. Nachteilig gegenüber anderen Verfahren, wie beispielsweise der Laserablation, sind auch die geringen Aufdampftraten die erzielt werden können. Ursache ist einerseits die geringe Frequenz der Sauerstoffdose im vorliegenden Aufbau, was aber ein mechanisch lösbares Problem darstellt. Zudem bereitet das Kupferschiffchen Schwierigkeiten, denn bei hohen Temperaturen wird die Oberflächenspannung von Kupfer so gering, dass es das Schiffchen bis zu den Stromzuleitungen hin benetzt [27]. Das kann zwar durch den Einsatz weiterer Kupferschiffchen umgangen werden, der Aufwand zur Regelung der Dampftrate steigt dann aber weiter an. Tatsächlich limitiert wird die mögliche Aufdampftrate durch die geringen Volumina der Schiffchen, was ein regelmäßiges Nachfüllen erfordert. Dabei muss der Aufdampfprozess unterbrochen werden, was die Dampftrate über die Prozesszeit gemittelt weiter erniedrigt.

Eine grundlegende Verbesserung der Verdampfungstechnik sollte also ohne Regelung der Einzelraten auskommen und hohe Verdampfungsraten ermöglichen. Die Nachfüllung des Verdampfungsmaterials sollte kontinuierlich erfolgen, mit einem möglichst wartungsfreien und zuverlässigen Nachfüllprinzip. Und die Verdampfungstechnik sollte kostengünstig und einfach zu betreiben sein.

All diesen Anforderungen kann mit dem Verdampfen von YBCO-Pulver durch einen Elektronenstrahlverdampfer entsprochen werden. Elektronenstrahlverdampfer werden industriell vielfach genutzt, denn sie stellen eine unkomplizierte Verdampfungsart dar, die sehr hohe Dampftraten ermöglicht. Erste Experimente mit YBCO, nach der Methode des Flashverdampfens, wurden bereits von Davis et al. [29] berichtet. Allerdings handelte es sich hierbei um einen Zwei-Stufen Prozess, bei dem erst ein amorpher Precursor-Film aufgedampft wurde, der dann in einem zweiten Schritt oxidiert wurde. Die abgeschiedenen Filme zeigten zwar Sprungtemperaturen von über 85 K, die kritischen Stromdichten waren aber sehr niedrig. YBCO-Filme, die bezüglich ihrer Qualität mit den gängigen Verfahren gleichwertig sind, konnten bislang mit einem Elektronenstrahlverdampfer nicht hergestellt werden.

3.2.2.1 Aufbau und Prinzip

Der verwendete Elektronenstrahlverdampfer (Typ EV8 der Firma Ferrofluidics) ist im Zentrum des Quellenflansches positioniert. Der Quellenflansch ist mittels dreier pneumatischer Hubzylinder absenkbar, die auf einer beweglichen Bodenplatte montiert sind. Für Wartungs- und Montagearbeiten besteht dadurch die Möglichkeit, die gesamte Verdampferereinheit abzusenken und vor die Anlage heraus zu ziehen (Bild 5).

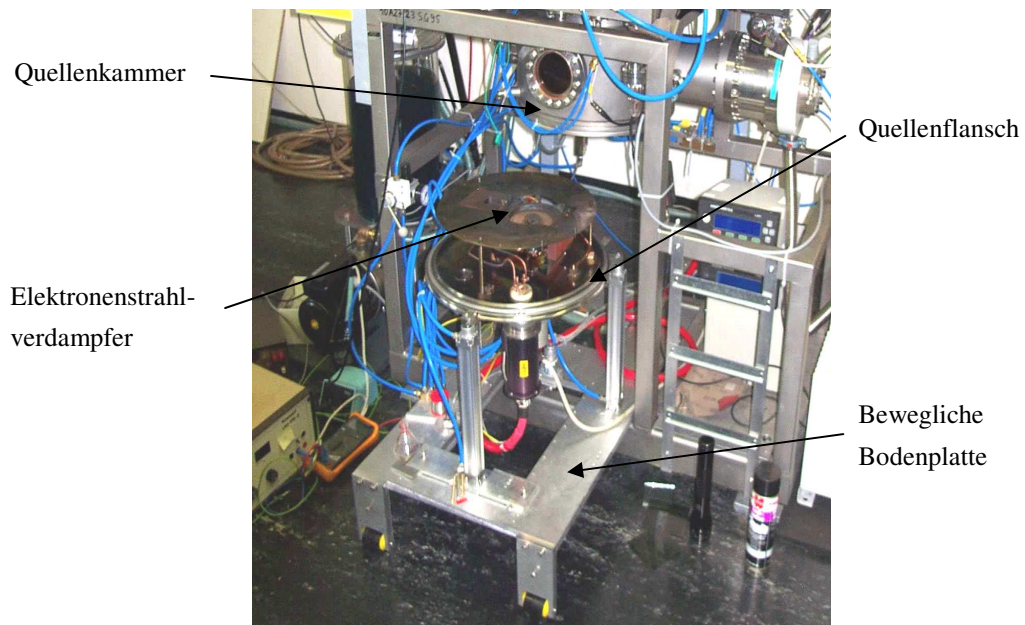


Bild 5 Quellenflansch mit Elektronenstrahlverdampfer. Durch die Montage auf einer beweglichen Bodenplatte, kann der Quellenflansch vor die Anlage gezogen werden

Das Verdampfungsmaterial befindet sich in einem wassergekühlten Ringrillentiegel, der drehbar gelagert ist und über eine Vakuumdrehdurchführung von außen gedreht werden kann. Die Leistung des Elektronenstrahlverdampfers erreicht maximal 5 kW bei einer Beschleunigungsspannung von bis zu 10 kV. Der Elektronenstrahl kann mit Ablenkfeldern auf verschiedenen, in der Steuerelektronik gespeicherten oder eigens programmierten Mustern über die Tiegeloberfläche gesteuert werden. Die kontinuierliche Versorgung mit Verdampfungsmaterial wird durch einen Trichter ermöglicht, der gegenüber dem Verdampfungsbereich angebracht ist. Aus ihm wird durch die Drehbewegung des Tiegels das YBCO-Pulver herausgezogen und in den Elektronenstrahl transportiert (Bild 6).

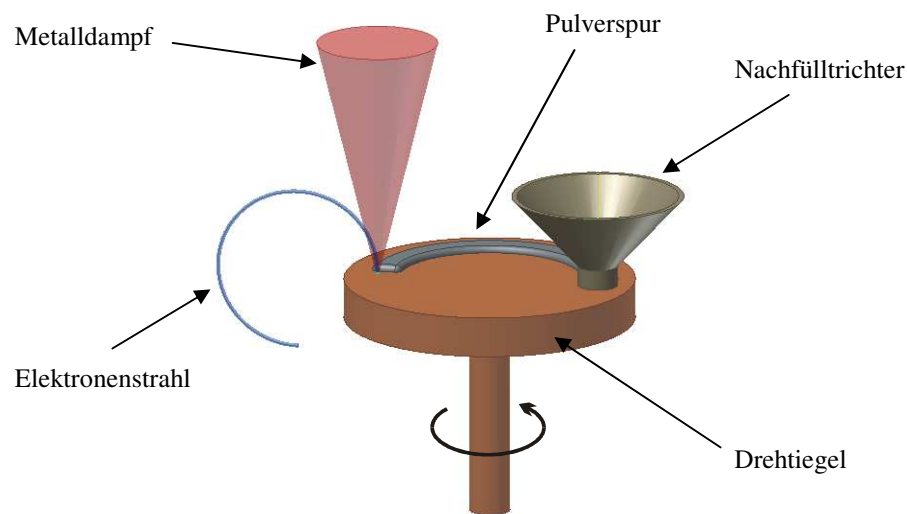


Bild 6 Prinzip des quantitativen Verdampfens mit kontinuierlicher Nachfüllung des Pulvermaterials aus einem Trichter.

Da der Elektronenstrahlverdampfer kontinuierlich betrieben wird und die Elektronen nur eine Energie von ca. 3.3 kJ haben, erfolgt im Gegensatz zur Laserablation eine thermische Verdampfung des Materials. Die grundlegende Schwierigkeit bei der Verdampfung von Verbindungen aus mehreren Elementen ist die Abbildung der Targetstöchiometrie auf den Film. In der Mehrzahl der Fälle unterscheiden sich die Dampfdrücke der Konstituenten erheblich, was eine Fraktionierung des Verdampfungsgutes zur Folge hat. Das führt dann zu einer über die Filmdicke variierenden Stöchiometrie. Die Fraktionierung ließe sich umgehen durch schlagartiges, vollständiges Verdampfen sehr kleiner Körner des Targetmaterials (Flashverdampfen), beispielsweise beim RF-Plasma-Flash-Verdampfen [30]. Allerdings sind bei dieser Methode Leistungen bis 50 kW notwendig, die vom Elektronenstrahlverdampfer nicht aufgebracht werden können. Außerdem wäre dann auch die Kühlung des Tiegels äußerst schwierig.

Eine Fraktionierung ist aber unproblematisch, wenn stets neues Verdampfungsmaterial nachgeliefert wird. Dann stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, in dem die Dampfzusammensetzung der Zusammensetzung des nachgeführten Materials entspricht. Entscheidende Voraussetzung hierfür ist jedoch das vollständige Verdampfen des Targetmaterials. Diese Bedingung zu erfüllen ermöglicht wiederum die Nachführung mit einem drehbaren Tiegel, denn die Anreicherung des Targetmaterials mit Rückständen ist auf diese Weise ausgeschlossen. Insgesamt stellt die Verdampfungstechnik, die als quantitatives Verdampfen bezeichnet wird, somit eine sehr kompakte und technisch einfache Methode dar.

3.2.2.2 Pulvermaterial

Das Targetmaterial ist durchreagiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulver, das kommerziell vertrieben wird. Üblicherweise beträgt die Korngröße $2\ \mu\text{m}$, wenige Anbieter können auch Spezialanfertigungen mit Korngrößen bis $300\ \mu\text{m}$ liefern. Für das Verdampfen mit dem Elektronenstrahlverdampfer ist die Korngröße entscheidend. Aus der Literatur ist bekannt, dass fein gemahlene Material schwierig zu verdampfen ist. Ursache ist die Wasserschicht, die an den Körnern anhaftet und dazu führt, dass bei schnellem Erhitzen durch den Elektronenstrahl schlagartig Wasser verdampft und das Pulver aus dem Tiegel geschleudert wird. Feines Pulver verhält sich aufgrund seiner größeren Oberfläche daher empfindlicher als grobes Pulver. Zudem ist für die vorgesehene selbständige und gleichmäßige Nachfüllung aus dem Trichter wichtig, dass der Böschungswinkel, ab dem das Pulver eigenständig zu rieseln beginnt, möglichst gering ist. Nur so kann mit der beschriebenen Methode eine homogene Pulverspur erzeugt werden. Da die Haftung der Körner aneinander bei feinem Pulver wiederum größer ist als bei grobem Pulver, ist auch hier eine größere Korngröße von Vorteil. Als optimale Korngröße wird daher ein Durchmesser von $200\text{-}500\ \mu\text{m}$ angesehen.

Kommerziell verfügbar ist sowohl stöchiometrisches $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulver als auch Pulver mit beliebiger Zusammensetzung. Der Nachteil kommerzieller Anbieter ist die lange Lieferzeit bei Sonderbestellungen in kleinen Mengen und die generell zu feine Mahlung. Infolgedessen wurden Pulver, deren Zusammensetzung von der 123-Stöchiometrie abweicht, selbst hergestellt. Dazu wurde zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulver im gewünschten Verhältnis Y- und Cu_2O -Pulver gemischt. Um eine ausreichende Durchmischung zu erreichen sind hierbei Pulver mit vergleichbarer Korngröße zu verwenden. Das erhaltene Pulver wurde anschließend zu Tabletten gepresst und etwa 10 Stunden lang bei 850°C in Sauerstoffatmosphäre gesintert. Nach dem Zerstoßen der harten Tabletten und anschließendem Sieben erhält man dann ein Pulver in der gewünschten Korngröße.

3.3 Substrathalter

3.3.1 Substratheizung

Das Erreichen einer homogenen Temperaturverteilung über die gesamte Substratfläche ist für das Schichtwachstum von großer Bedeutung. Adsorbierte Metallatome diffundieren auf der Oberfläche der wachsenden Schicht, bis sie an geeigneter Stelle in das Kristallgitter eingebaut werden. Können die Atome aufgrund geringer Substrattemperatur nicht ausreichend weit diffundieren, entstehen im Verlauf des Schichtwachstums Wachstumsfehler und Fremdphasen. Da die supraleitenden Eigenschaften sehr von der Kristallinität der entstehenden Schicht abhängen, ist die resultierende j_c -Verteilung auch durch die Homogenität der Temperaturverteilung auf dem Substrat bestimmt.

3.3.1.1 Heizplatte

Das Substrat wird durch die Wärmestrahlung einer Heizplatte beheizt. Sie besteht aus einer einseitig mit Mantelheizdrähten bewickelte Stahlplatte (Inconel) und ist über dem Substrat in etwa 2 cm Abstand zur Substratebene angebracht. Dabei liegen die Heizdrähte auf der dem Substrat zugewandten Seite. Insgesamt sind sieben separate Heizschleifen auf der Stahlplatte befestigt, die jeweils von einem Netzgerät mit Strom gespeist werden (Bild 7).

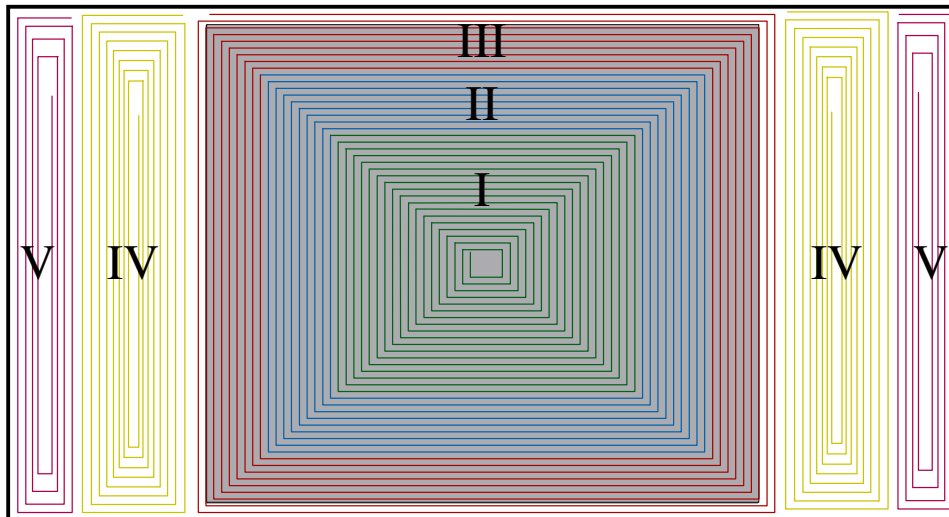


Bild 7 Unterseite der Heizplatte mit spiralförmig gewickelten Mantelheizleitern. Die Heizleiter werden separat mit Strom versorgt, so dass in den Zonen I-V die Heizleistung individuell regelbar ist. Der Bereich über der Beschichtungsfläche ist grau hinterlegt.

Über dem Aufdampfbereich, der grau hinterlegt dargestellt ist, kann die Temperaturverteilung durch drei konzentrische Heizschleifen (I-III) geregelt werden. In den Vorheizzonen (IV-V), die sich außerhalb des Beschichtungsgebietes befinden und zum Vorheizen des Substrates bei Substratbewegung dienen, sind jeweils zwei Schleifen nebeneinander angeordnet. Im Bereich der Vorheizzonen sind Abschirmbleche unter dem Substrat angebracht, die dieses vor Bedampfung schützen. Beim ursprünglichen Aufbau der Anlage waren an den Rändern des Beschichtungsgebietes so genannte Heizerschürzen angebracht [24]. Diese sollten ein Absinken der Temperatur an den Substraträndern kompensieren. Sie bestehen aus etwa 20 x 7 cm großen, hängenden und ebenfalls mit Mantelheizdraht bewickelten Heizplatten. Schwenkt der Shutter dann vor das Substrat, schließt er an der unteren Berandung der vier Heizerschürzen den Raum unter dem Substrat ab. Während des Einregelvorgangs der Ratenregelung baut sich aber durch diese Konstruktion in der Umgebung des Substrats ein Strahlungsgleichgewicht auf, das weit vom Zustand bei geöffnetem Shutter entfernt ist. Eine Überhitzung des Substrates um 40°C ist die Folge [31]. Daher wurden die Heizerschürzen entfernt und ein besseres Abstrahlen auch bei geschlossenem Shutter ermöglicht. Die Erhöhung der Substrattemperatur bei geschlossenem Shutter konnte so auf nur 10°C reduziert werden. Die Funktion der Heizerschürzen sollte eine neue, nun über den Beschichtungsgebiet hinausragende

Heizplatte übernehmen. Die unbeheizten Stahlplatten der Heizerschürzen können weiterhin am Rand der Beschichtungsfläche befestigt werden (Bild 2) und dienen dann als einfache Blenden, die die Abstrahlung im Randbereich vermindern.

3.3.1.2 Infrarot CCD-Kamera

Während der Beschichtung muss die Temperatur des Substrates bestimmt und, wenn notwendig, über den Heizstrom nachgeregelt werden. Eine Temperaturmessung mit gewöhnlichen Thermofühlern (Cromel-Alumel Paar) ist aber nicht möglich, da die Zuleitung eine Abschattung auf dem Substrat verursacht und somit die Substrattemperatur beeinflusst. Zudem versagt die Methode bei Bewegung des Substrates. Als berührungsfreies Messgerät bietet sich ein Pyrometer an, mit dem von außen durch ein Schauglas die Temperatur bestimmt werden kann [24]. Da ein Pyrometer aber nur punktförmig misst, muss die Fläche von 20 x 20 cm manuell abgerastert werden. Dies ist ungenau und langwierig. Als besser geeignetes Messsystem bietet sich eine Wärmebildkamera an, die die Temperaturverteilung über die gesamte Substratfläche ortsaufgelöst darstellt. Für die Beschichtungen der großflächigen Substrate wurde daher erstmals eine Infrarot-Kamera (Firma AVIO, Gerätetyp TVS 620) eingesetzt. Sie detektiert Wärmestrahlung bei einer Wellenlänge von 8-14 μm . Aufgrund dieses Messbereiches ist die Kamera für die Vermessung der kristallinen und polykristallinen Substrate geeignet, da diese nur bis zu Wellenlängen von 6 μm für Wärmestrahlung transparent sind. Eine Verfälschung der Messergebnisse durch die hinter dem Substrat liegende Heizplatte ist somit nicht möglich. Bei der Interpretation der Messergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Wärmebildkamera einen sehr hohen Kontrast aufweist und jede zusätzliche Strahlungsquelle die Messung beeinflusst. So führen Spiegelungen von etwa 100°C heißen Anlagenbauteilen zu deutlichen Messfehlern, die sich nur durch einen gekühlten Hintergrund vermeiden lassen. Gegenüber den erstgenannten Verfahren erweist sich die Wärmebildkamera jedoch als sehr vorteilhaft.

3.3.1.3 Temperaturhomogenität

In diesem Abschnitt soll die sich einstellende Substrattemperatur auf mittleren Substratgrößen (10 x 10 cm) bei vorgegebener Heizleistung abgeschätzt werden. Daraus kann die erreichbare Homogenität der Temperatur abgeleitet werden. In Bild 8 ist die Energiebilanz des Systems graphisch dargestellt.

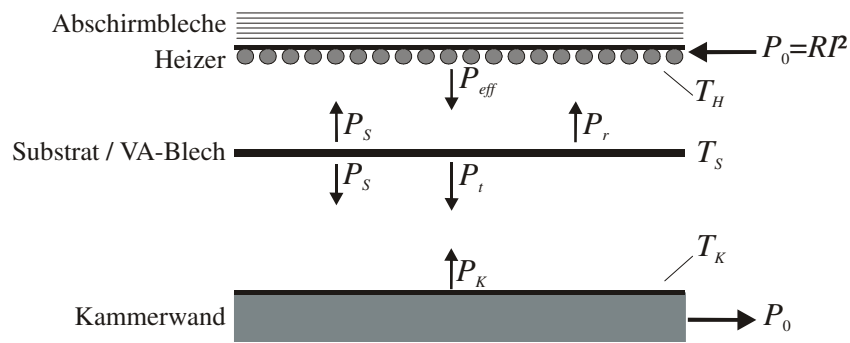


Bild 8 Graphische Darstellung der für eine Abschätzung der Substrattemperatur relevanten Strahlungsleistungen.

Die Heizplatte, auf deren Oberseite sich mehrere Abschirmbleche befinden, wird von den Netzgeräten mit der Leistung P_0 versorgt. Das unter der Heizplatte liegende Substrat bzw. der Substrathalter heizt sich durch die absorbierte Wärmestrahlung der Heizplatte auf und strahlt seinerseits wieder die Leistung P_S zu beiden Seiten ab. Die vom Substrat reflektierte Strahlung P_r trägt wie auch P_S zur Erhöhung der Temperatur der Heizplatte bei, die sich im Strahlungsgleichgewicht auf den Wert T_H einstellt.

Ist das Substrat transparent, steht nicht alle von der Heizplatte abgestrahlte Wärmestrahlung für die Beheizung zur Verfügung. Dies ist mit der Größe P_t berücksichtigt, die die transmittierte Strahlungsleistung bezeichnet. Zusätzliche Wärmestrahlung wird von den Kammerwänden emittiert, die sich nach Messungen auf etwa 100°C erwärmen. Insgesamt bildet sich ein Strahlungsgleichgewicht zwischen Heizer und Substrat, sowie zwischen Substrat und Kammerwand aus. Für den Ausgleich der Energiebilanz sorgt die Wasserkühlung der Aufdampfkammer, durch die die Leistung P_0 abgeführt wird.

In der Abschätzung der sich einstellenden Temperatur werden einige Näherungen gemacht. Es wird angenommen, dass der Strahlungsverlust auf der Heizeroberfläche aufgrund der Strahlungsbleche vernachlässigbar ist. Nicht berücksichtigt wird zudem der Temperaturgradient über die Substratdicke aufgrund endlicher Wärmeleitfähigkeit, der in Saphir bei einer Substrattemperatur von 700°C etwa 10°C beträgt. Der Beitrag der Wärmestrahlung der Kammerwände, die weniger als 2 % der Heizleistung P_0 entspricht, wird ebenfalls vernachlässigt. Man erhält im Gleichgewichtszustand folgende vereinfachte Bilanz

$$P_0 = P_{eff} - P_r - P_s = P_s + P_t \quad (3.1)$$

P_{eff} bezeichnet hierbei die effektive Strahlungsleistung der Heizplatte im stationären Zustand. Da die Berechnung der Temperaturen T_H und T_S im Strahlungsgleichgewicht ein nichtlineares Problem darstellt, ist die Lösung nur iterativ zu finden. Dazu müssen zur Lösung von Gleichung (3.1) die folgenden Gesetzmäßigkeiten in einem einfachen Computerprogramm umgesetzt werden. Randeffekte werden hierbei nicht berücksichtigt, d.h. es wird von einem unendlich ausgedehnten Halbraum ausgegangen.

Die mit den Strahlungsleistungen verknüpften Temperaturen lassen sich mit dem Stefan-Boltzmann Gesetz

$$P = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T^4 \quad (3.2)$$

berechnen. Hierbei bezeichnet σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, ε die Emissivität des Materials, T die Temperatur und A die Fläche des Strahlers. Die Formeln für die vom Material transmittierte, absorbierte und reflektierte Strahlungsleistung lauten

$$P_t = t \cdot P_{eff} \quad (3.3)$$

$$P_a = (1-t) \cdot \varepsilon \cdot P_{eff} \quad (3.4)$$

$$P_r = (1-t) \cdot (1-\varepsilon) \cdot P_{eff} \quad (3.5)$$

mit der Transmissivität t , die definiert ist als das Verhältnis von transmittierter zu eingestrahelter Intensität. Durch die Wellenlängenabhängigkeit der Transmission von Saphir und der Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung eines Strahlungsspektrums, muss t für jede Heizertemperatur neu berechnet werden. Dies erfolgt mit der Planck'schen Formel der spektralen Strahlungsdichte

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1} \quad (3.6)$$

Saphir hat für Wellenlängen kleiner $5\mu\text{m}$ eine Transmission von etwa 82 %, bei Wellenlängen größer $6\mu\text{m}$ ist Saphir undurchlässig. Auch hier wird für die Transmission näherungsweise ein konstanter Wert angenommen. Um dem Verlauf der Transmissionskurve Rechnung zu tragen ist der Integrationsbereich auf $5,5\mu\text{m}$ reduziert, was einer Mittelung im Bereich $5-6\mu\text{m}$ gleichkommt. Somit berechnet sich t mit

$$t = 0,82 \cdot \frac{\int_{0\mu\text{m}}^{5,5\mu\text{m}} u(\lambda, T_{Heizer})}{\int_{0\mu\text{m}}^{\infty} u(\lambda, T_{Heizer})} \quad (3.7)$$

Nach numerischer Lösung mit einem Computerprogramm lässt sich damit für Heizertemperaturen zwischen 810°C und 930°C die Transmissivität zu $t = 0,59-0,63$ abschätzen.

Als weiterer Parameter muss die Emissivität ϵ der Materialien vorgegeben werden. Da die exakte Bestimmung der Emissivität, und deren mögliche Frequenzabhängigkeit, mit den gegebenen Mitteln nicht möglich war, stellt sie in der Berechnung einen Parameter dar, der angepasst werden muss. Dazu wurden Temperaturmessungen herangezogen, die mit einem Thermoelement jeweils im Zentrum des Substrathalter und des Saphirsubstrats erfolgten.

Aus der Rechnung ergeben sich für den Substrathalter aus Inconel folgende Parameter:

Heizleistung $P_0=R \cdot I^2$	Emissivität ϵ	Heizerfläche A	T_s nach Messung	T_s nach Rechnung	T_H nach Rechnung
786,5 W	0,89	$(13,5 \text{ cm})^2$	$(696 \pm 10)^\circ\text{C}$	697°C	907°C
875 W	0,89	$(13,5 \text{ cm})^2$	$(720 \pm 10)^\circ\text{C}$	720°C	934°C

Tabelle 1 Parameter bei Beheizung des Substrathalters.

Bei Temperaturmessungen mit der unten beschriebenen Wärmebildkamera konnte die Emissivität von Inconel zu $\epsilon = 0,85$ bestimmt werden. Die Rechnung zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten.

Für ein Saphirsubstrat ergeben folgende Parameter die beste Übereinstimmung von Rechnung und Experiment.

$P_0=R \cdot I^2$	ϵ	t	A	T_s nach Messung	T_s nach Rechnung	T_H nach Rechnung
786,5 W	0,07	0,59	$(13,5 \text{ cm})^2$	$(660 \pm 10)^\circ\text{C}$	663°C	822°C
875 W	0,07	0,6	$(13,5 \text{ cm})^2$	$(680 \pm 10)^\circ\text{C}$	679 °C	848°C

Tabelle 2 Parameter bei Beheizung eines Saphirsubstrates.

Das Saphirsubstrat hat demnach bei gleicher Heizleistung eine deutlich niedrigere Temperatur als der Substrathalter. Bei vollständiger Auslegung der Beschichtungsfläche mit dem Saphirsubstrat ist dies unkritisch, denn die Heizleistung muss einfach nachgeführt werden um die Prozesstemperatur von 680°C zu erreichen. Sind aber beispielsweise 10 x 10 cm große Substrate in einem Substrathalter eingelegt, weicht das sich einstellende Strahlungsgleichgewicht über dem metallischen Halter von dem über dem Saphirsubstrat ab. Wesentlich ist dabei die unterschiedliche Heizertemperatur in den beiden Bereichen, die nach obiger Abschätzung 934°C über dem Substrathalter und nur 848°C über dem Saphir beträgt. Im Übergangsbereich zwischen Substrathalter und Saphir wird sich eine mittlere Temperatur einstellen, doch bereits bei einer Heizertemperatur von 890°C wird das Substrat nach der Abschätzung im Randbereich auf ca. 705°C, bei einer Heizertemperatur von 900°C sogar auf ca. 710°C überhitzt. Es

stellt sich folglich ein Temperaturprofil ein, bei dem vom Substratzentrum ausgehend, die Temperaturen zu den Rändern hin ansteigen.

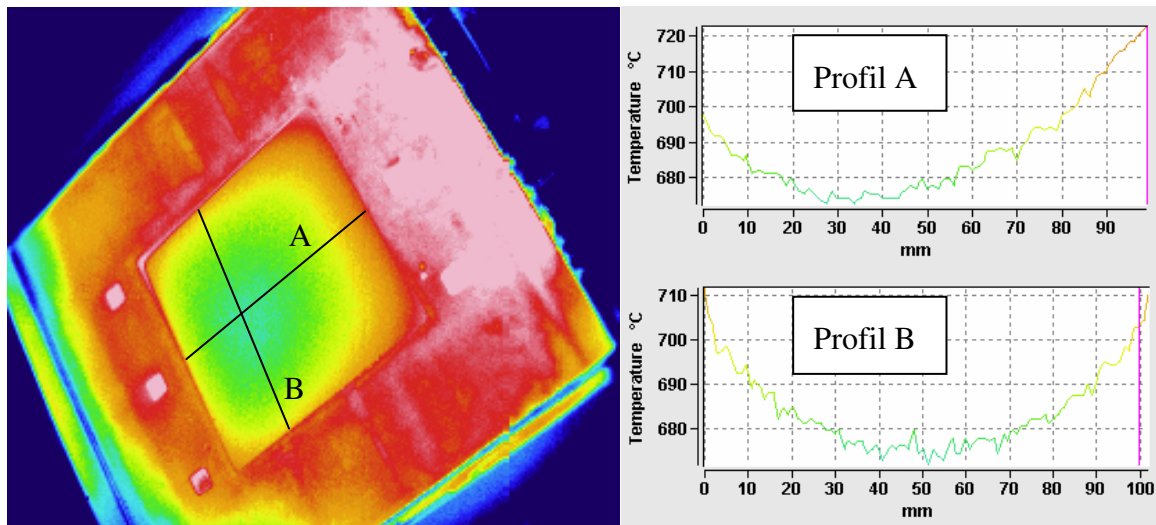


Bild 9 Messung der Temperaturverteilung einer 10 x 10 cm Saphirplatte mit der Wärmebildkamera. Anhand der Linienprofile A und B wird die zu den Substraträndern ansteigende Temperatur verdeutlicht.

In Bild 9 ist ein mit der Wärmebildkamera aufgenommenes Falschfarbenbild einer 10 x 10 cm großen Saphirplatte gezeigt. Das Substrat ist in einen Substrathalter eingelegt, der Heizstrom in allen Mantelheizleitern beträgt 5,8 A. Das entspricht der in der Abschätzung betrachteten Heizleistung pro Fläche von $875 \text{ W} / (13,5 \text{ cm})^2$. Bedingt durch die Lage des Vakuumsichtfensters schließt die Blickrichtung der Kamera mit der Substratnormalen einen Winkel von 52° ein. Zudem kann das Sichtfeld der Kamera nicht parallel zu den Substratkanten ausgerichtet werden, so dass das Substrat um etwa 45° gedreht abgebildet ist. Hierbei ist der im Bild rechte obere Rand der Kamera näher. In einem Vergleichsexperiment außerhalb der Aufdampfanlage konnte gezeigt werden, dass unter schrägem Blickwinkel der von der Kamera entfernte Bereich mit einer zu niedrigen Temperatur wiedergegeben wird. Das bedeutet für alle durchgeführten Messungen in der Anlage, dass auf dem im Bild linken Substratrand die Temperaturmessung verfälscht ist und zu niedrige Temperaturen angegeben werden. Das ist an Temperaturprofilen sichtbar, die sich mit einer Auswertesoftware erstellen lassen. Deutlich ist die Asymmetrie in Profil A zu erkennen, die durch Messung unter schrägem Blickwinkel verursacht ist. Das Profil B hingegen ist symmetrisch und entspricht dem tatsächlichen Temperaturverlauf. In der Mitte des Substrates liegt die Temperatur über eine Länge von 60 mm in dem für die Beschichtung tolerierbaren Bereich von $675\text{-}685^\circ\text{C}$. Zu den Rändern hin steigt sie jedoch auf 710°C an, wie es nach der obigen Abschätzung zu erwarten ist. Für einen Beschichtungsprozess ist diese Überhitzung im Randbereich aber nicht akzeptabel. Die Heizleistung muss im Übergangsbereich von Substrat zu Substrathalter verringert werden um dort den Temperaturgradienten auf der Heizplatte zu reduzieren. Dies ist prinzipiell durch eine

Variation der Heizströme in den einzelnen Heizschleifen möglich. Da die innerste Schleife aber eine Fläche von 13 x 13 cm belegt und damit bereits über den Substratbereich hinausragt, ist eine Reduktion der Temperatur-Inhomogenität auf 10 x 10 cm großen Substraten kaum möglich. Selbst bei optimierter Beheizung liegt ein Temperaturprofil vor mit Temperaturen von 660-685°C (Bild 10).

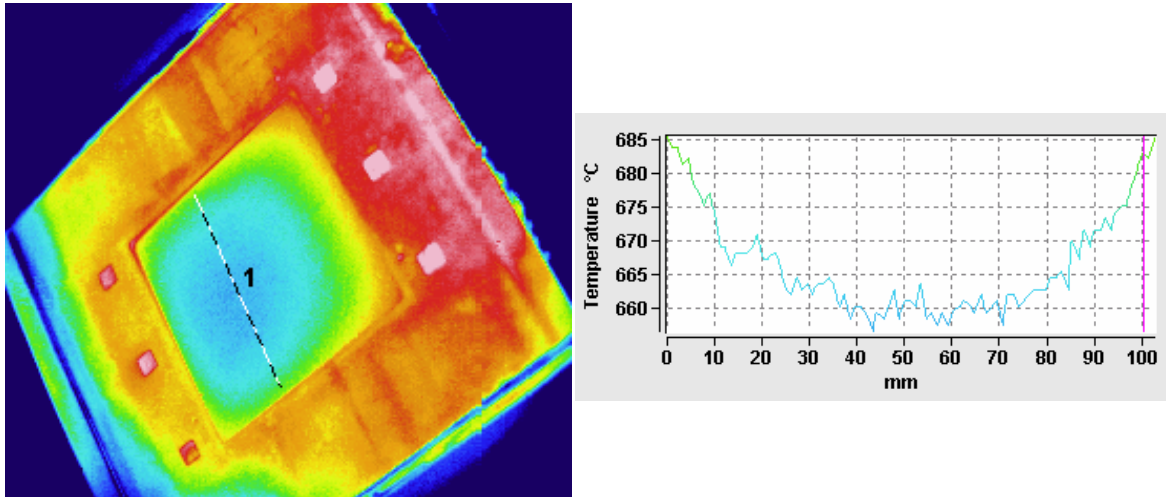


Bild 10 Temperaturverteilung einer 10 x 10 cm Saphirplatte bei bestmöglicher Beheizung. Aus der Aufnahme der Wärmebildkamera und dem erstellten Linienprofil zeigt sich, dass weiterhin ein Temperaturgradient besteht.

Für die Beschichtungen bedeutet dies, dass auf Substraten mittlerer Größe homogene j_c -Verteilungen mit der verwendeten Heizplatte nicht realisierbar sind. Dazu wäre eine Heizplatte notwendig, deren konzentrische Heizschleifen eine kleinere Fläche bedecken, womit durch eine radiale Variation der Beheizung über dem Substrat die Inhomogenitäten zu beseitigen sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine derartige Optimierung aber nicht durchgeführt.

3.3.2 Substratbewegung

Die lineare Anordnung der drei Verdampferschiffchen beim thermischen Ko-Verdampfen verursacht in der Substratebene eine örtliche Variation der Stöchiometrie [32]. Für die Herstellung von YBCO-Dünnschichten kann eine Abweichung der Elementanteile von 2,5 % ohne merklichen Qualitätsverlust toleriert werden. Diese Toleranz sowie die Entfernung der Schiffchen zum Substrat und der Schiffchen zueinander, legen die maximale Ausdehnung des Depositionsbereichs fest. In der verwendeten Aufdampfanlage können supraleitende YBCO-Filme von guter Qualität auf einer Fläche von 20 x 20 cm abgeschieden werden [17]. Das stellt bis heute die größte Beschichtungsfläche aller etablierten Beschichtungsverfahren dar. Eine weitere Aufskalierung der beschichtbaren Fläche ist in der Linearanlage nur durch die Bewegung des Substrates durch den Beschichtungsbereich während der Abscheidung möglich. Dafür ist eine Verschiebevorrichtung in die Substratkammer eingebaut.

Die Verschiebevorrichtung ist in zwei Rohren untergebracht, die seitlich an das Kammergehäuse angeflanscht sind. Das Substrat wird in einen aus hoch temperaturfestem Edelstahl (Inconel) gefertigten Substratschlitten gelegt, der auf Schienen durch die Kammer gleitet und über Edelstahlbänder gezogen wird (Bild 11). Die Schienen sind dreigeteilt und werden in den Rohren von justierbaren Zentrierringen gehalten. Als Antrieb dienen an den Rohr-Enden positionierte Vakuumschrittmotoren, die das Zugband auf- und abspulen. Durch das Ziehen des Substrathalters wird gewährleistet, dass dieser sich selbst in der Schienenspur zentriert und ein Verkanten nicht möglich ist. Bei der Bewegung zieht jeweils ein Motor, der andere ist im Freilauf. Durch Endabschalter wird nach Durchfahren des Beschichtungsbereichs die Zugrichtung automatisch geändert, so dass das Substrat in mehreren Durchläufen beschichtet werden kann.

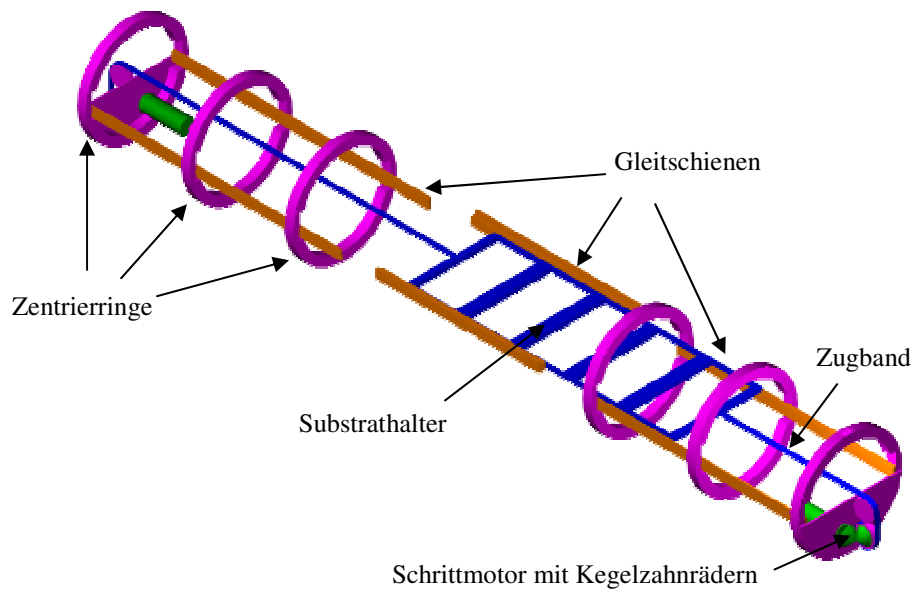


Bild 11 Vorrichtung zur Substratbewegung. Der Substrathalter gleitet auf Schienen, die an Zentrierringen befestigt sind und wird über ein Zugband bewegt, das die Schrittmotoren auf- bzw. abspulen.

Um das Gleiten des Substrathalters auf den Schienen auch bei Prozesstemperatur zu ermöglichen, müssen die Laufflächen beidseitig mit einer Keramikschiicht (ca. 0,1mm dick) beschichtet sein. Konventionelle Gleitmittel (z.B. MoS₂) verlieren bei 550°C ihre reibungsmindernden Eigenschaften oder oxidieren unter Prozessbedingungen (Graphit). Ohne die Keramik-Beschichtung führt der entstehende Metallabrieb zu einer enorm ansteigenden Reibung, die die Zugkraft der Motoren übersteigt.

Der Substratschlitten selbst besteht aus Modulen der Größe 10 x 20 cm und 20 x 20 cm, die in beliebiger Reihenfolge verbunden werden können. Zur Beschichtung von Kleinproben (1cm²) werden so genannte Einlegeplatten verwendet, die in die Module gelegt werden (Bild 12). Diese sind ebenfalls aus Inconel gefertigt und weisen entsprechend gefräste Aussparung auf, die die Substrate aufnehmen. Wichtig ist die mechanische Stabilität dieser Platten. Um eine größtmögliche Drucküberhöhung in der

Sauerstoffdose zu erreichen, muss sie in minimalem Abstand unter der Substratebene geführt werden. Da die Festigkeit von Metall bei hohen Temperaturen abnimmt, führt bereits das Eigengewicht einer einfachen Stahlplatte schon nach wenigen Beschichtungsprozessen zu einer Deformation der Platte. Eine Kollision der Sauerstoffdose mit der nach unten gewölbten Platte ist die Folge. Daher sind sie Einlegeplatten mit einer Art Wabenstruktur versehen. Während das Eigengewicht durch eine geringe Wandstärke von 1 mm minimiert wird, erhöhen senkrecht zur Substratfläche stehende, 4 mm hohe dünne Rippen die Steifigkeit erheblich. Derartige Substrathalter sind sehr formstabil und eine Deformation ist auch nach mehr als 100 Prozessen nicht zu beobachten.

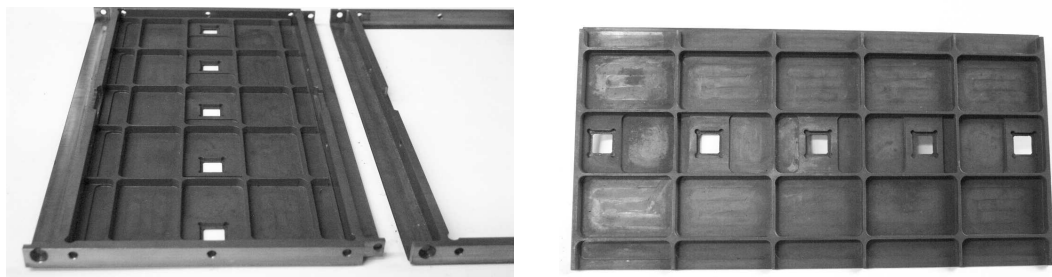


Bild 12 Module des Substrathalters mit Einlegeplatte. Die einzelnen Module greifen ineinander ein und können in beliebiger Anzahl aneinandergereiht werden (links). Zur Beschichtung von Kleinproben (1cm^2) kommen Einlegeplatten zum Einsatz. Die wabenartige Struktur sorgt für eine hohe Steifigkeit bei den Prozesstemperaturen (rechts).

3.4 Ratenregelung durch Atom-Absorptions-Spektroskopie

Um YBCO-Dünnschichten mit hohen kritischen Stromdichten herzustellen ist, neben der Substrattemperatur und dem ausreichenden Sauerstoffangebot, die Stöchiometrie der wesentliche Prozessparameter. Beim thermischen Ko-Verdampfen ist dafür eine Regelung der Yttrium-, Barium- und Kupfer-Dampftrate notwendig. Die Regelung sollte eine reproduzierbare und über die gesamte Schichtdicke hinweg homogene Zusammensetzung der Dünnschichten gewährleisten. Für die Beschichtung großer Flächen ist zudem eine wartungsfreie Regelmethode vonnöten, die eine Langzeitbeschichtung ermöglicht. Die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) zur Ratenregelung kann die Anforderungen schon bei einem einfachen Aufbau prinzipiell erfüllen [24]. Allerdings ist sie in den bisher bekannten Ausführungen hinsichtlich der Stabilität während des Beschichtungsprozesses sehr unzuverlässig. Besonders die Regelung der Bariumrate stellt sich wegen der starken Lichtabsorption der Bariumatome problematisch dar [24][33].

3.4.1 Prinzip

Die Methode der AAS hat ihren Ursprung in der quantitativen Elementanalyse und ist eine Standardmethode der physikalischen Chemie. Ein Stoffgemisch wird in den Lichtstrahl einer Lampe gebracht, die die Spektrallinie des zu untersuchenden Elements erzeugt. Die Atome absorbieren das gerichtete Licht und streuen es resonant in den gesamten Raumwinkel. Ein Detektor, der auf der optischen Achse des Systems angeordnet ist, wird bei Einbringen von Atomen in den Lichtweg daher eine gegenüber der Ausgangsintensität verminderte Intensität registrieren. Die Absorption ist dann ein Maß für die Anzahl der im Lichtweg vorhandenen Atome des betrachteten Elements. Dies wird nun genutzt um eine Dampfrate bei der Schichtherstellung zu bestimmen und einen Regelkreis zu betreiben. Dabei spielt es keine Rolle wie viele verschiedene Elemente gleichzeitig im Dampf vorliegen, denn die Atome können nur Licht ihrer eigenen Spektrallinie absorbieren.

Die charakteristischen Linien von Yttrium, Barium und Kupfer werden von Hohlkathodenlampen erzeugt, die sich außerhalb der Aufdampfanlage befinden. Als Detektoren werden Photomultiplier eingesetzt. Um ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen ist eine möglichst hohe Lichtintensität wichtig. Darum wird die Öffnung der Hohlkathode mit einem Linsensystem, das eine große Aperturblende aufweist, auf die Detektorfläche eines Photomultipliers abgebildet. Für die Selektion der jeweiligen Linie und die Unterdrückung von Streulicht ist vor jedem Detektor ein Interferenzfilter angebracht, der nur Licht in einem Intervall von 10 nm um die Hauptlinie transmittiert.

3.4.2 Problematik der Barium-Regelung

Ein Regelsystem das nach dieser Methode arbeitet funktioniert gut, solange eine geringe Ratenänderung eine deutliche Intensitätsänderung hervorruft und zwischen Absorption und Dampfrate ein annähernd linearer Zusammenhang besteht. Dies ist sowohl bei der Regelung von Kupfer- als auch von Yttriumdampf für die relevanten Dampfraten der Fall. Barium hingegen verhält sich völlig verschieden. Durch die starke Lichtabsorption der Bariumatome kommt es bereits bei geringen Dampfraten im Linienzentrum zu einem Ausbleichen (Bild 13). Die Empfindlichkeit der Regelung ist dadurch enorm herabsetzt, wie anhand zweier berechneter Spektren erkennbar ist. Eine Änderung der YBCO-Rate um 50 % bewirkt nur eine geringe Intensitätsänderung auf der Detektorseite. Da nur noch in den dopplerverbreiterten Linienflanken eine Änderung der Gesamtabsorption stattfindet, ist die ratenabhängige Absorption außerdem nichtlinear.

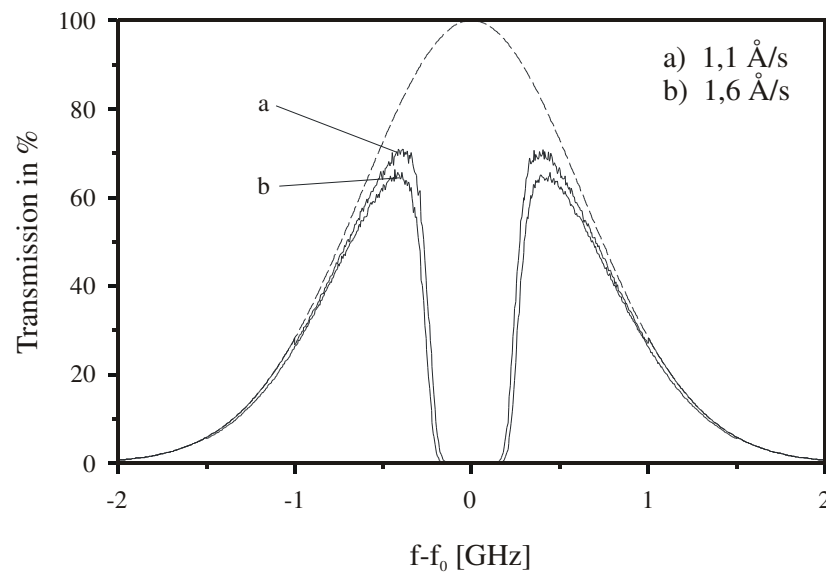


Bild 13 *Spektrale Transmission der Bariumlinie bei typischen YBCO-Aufdampfzeiten. Die starke Absorption verursacht ein Ausbleichen im Linienzentrum.*

Um eine zuverlässige Ratenregelung von Barium zu gewährleisten muss folglich das Ausbleichen im Linienzentrum verhindert werden. Nach dem Absorptionsgesetz heisst das, dass die optische Tiefe $\tau = k \cdot l$, mit dem Absorptionskoeffizienten k und dem Lichtweg l , zu reduzieren ist. Realisieren lässt sich das einerseits durch Verwendung einer anderen Übergangslinie mit geringerem Absorptionskoeffizienten k . Andererseits besteht die Möglichkeit, den mit Dampf durchsetzten Lichtweg l mittels Blenden zu verkürzen. Beide Wege wurden untersucht.

3.4.2.1 Halbleiterlaser

Barium hat eine weitere Linie im Grundzustand bei 791,1 nm mit einer 400-fach geringeren Übergangswahrscheinlichkeit im Vergleich zu der Hauptlinie bei 553 nm. [6], Somit ist der Absorptionskoeffizient deutlich reduziert. Allerdings können Hohlkathodenlampen bei Verwendung dieser Linie nicht mehr eingesetzt werden, da die Emission in gleichem Maß verringert ist und die zu detektierenden Signale dann äußerst schwach wären. Als Lichtquelle bietet sich die Verwendung eines abstimmbaren Halbleiterlasers an, da Laserdioden für diesen Wellenlängenbereich zur Verfügung stehen.

Die Untersuchungen wurden mit einem Laser der Firma TUI durchgeführt, dessen Laserdiode in Littrow-Anordnung eingebaut ist (Bild 14). Die ausgekoppelte Linie hat eine Breite von etwa 1 MHz und kann mittels eines am Gitter angebrachten Piezoquarzes verstimmt werden [34]. Die Stabilisierung auf die Frequenz des Bariumüberganges erfolgt mit Lock-In-Technik anhand des Absorptionssignales. Die Größe der Modulationsamplitude ist so gewählt, dass annähernd der gesamte Frequenzbereich der Absorptionskurve abgescannt wird.

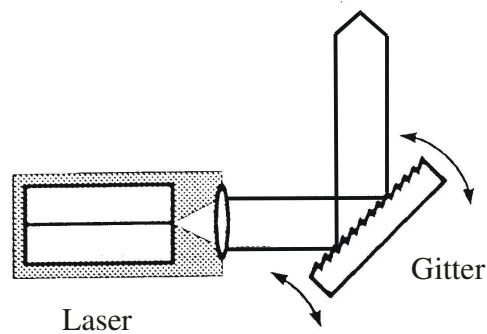


Bild 14 Halbleiterlaser in Littrow-Anordnung. Die Frequenz des ausgekoppelten Laserlichts kann mit einem Gitter verändert werden.

Der Laser wird an die Position der Barium-Hohlkatodenlampe gesetzt und durch die Vakuumfenster auf den Photomultiplier gerichtet. Da der Photomultiplier selbst bei geringer Dynodenspannung durch die hohe Intensität des Laserlichtes geschädigt werden kann, muss das Licht mit Graufiltern geschwächt werden. Für die Kalibration der Absorption gegen die Massenflussdichte wird die Dampfrate mit einem Schwingquarz im Zentrum des Aufdampfbereiches gemessen und gleichzeitig das optische Signal aufgezeichnet. Wie erwartet nimmt die Intensität des vom Photomultiplier detektierten Lichtes annähernd linear mit der Aufdampfrate ab (Bild 15).

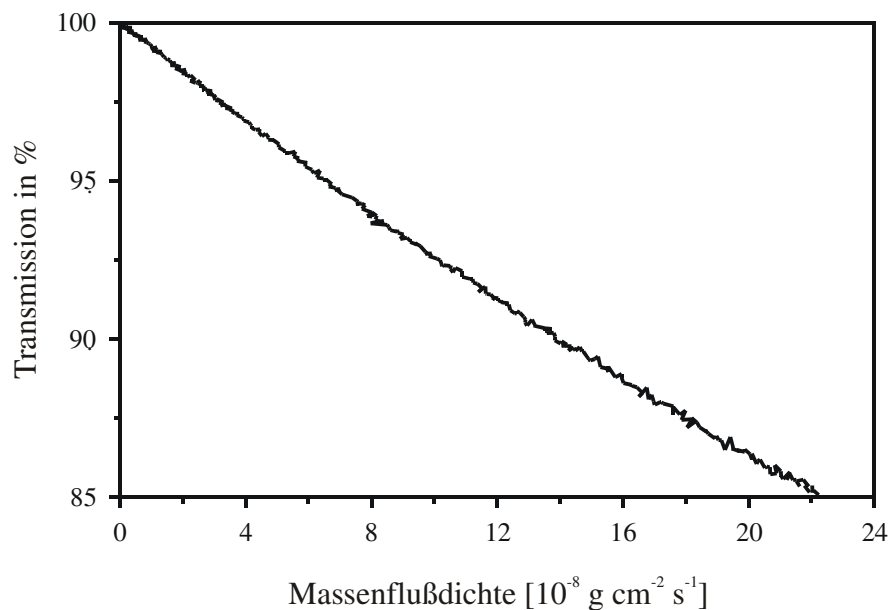


Bild 15 Kalibrationskurve des transmittierten Laserlichts gegen die Barium-Dampfrate. Aufgrund der deutlich geringeren Absorption bei der verwendeten Linie (791 nm) ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf.

Die Reproduzierbarkeit der Kalibrationskurven ist aber völlig unzureichend und wird durch Schwankungen der Modulationsamplitude hervorgerufen. Eine Optimierung der Filmstöchiometrie bei mehreren aufeinander folgenden Beschichtungen ist daher äußerst beschwerlich, denn die Kalibrationskurven müssen stets neu aufgenommen

werden. Zusätzliche Schwierigkeiten bereitet die zeitliche Änderung der Laserlichtintensität. Bei Regelung auf eine konstante Absorption über einen Zeitraum von 20 Minuten variiert die Massenflussdichte um 8 %. Dadurch wird die Stöchiometrie der hergestellten Filme über die Dicke hinweg sehr inhomogen. Aus diesen Gründen konnten bei den Beschichtungen Sprungtemperaturen nur bis $T_c = 82$ K erreicht werden. Eine Verbesserung des Regelverhaltens ist durch Anwendung der Referenzstrahlmethode zur Kompensation einer Intensitätsdrift und einer besseren Regelelektronik für die Modulationsamplitude zu erreichen [35]. Der Aufwand ist jedoch unverhältnismäßig hoch, weswegen die Anwendung eines Halbleiterlasers nicht weiter verfolgt wurde.

3.4.2.2 Geschlitztes Rohr

Wesentlich einfacher ist die Verkürzung des mit Dampf durchsetzten Lichtwegs mit einer Blende. Um ein Ausbleichen der Linie zu vermeiden, bei gleichzeitig linearer Abhängigkeit der Absorption von der Dampftrate, ist eine einzelne Blende jedoch nicht geeignet. Vielmehr muss ein Blendensystem eingesetzt werden, das über die ganze Breite der Emissionskurve wirkt. Um solch ein Blendensystem zu entwerfen muss man den Vorgang der Absorption im Dampf genauer betrachten. Dies wurde bereits in [24] im Detail beschrieben, so dass hier nur die wesentlichen Beziehungen dargestellt sind.

Die spektrale Änderung der Intensität dI_f lässt sich durch folgende Ratengleichung beschreiben:

$$-dI_f \cdot \delta f = I_f \cdot k_{f,l} \cdot \delta l \cdot \delta f \quad (3.8)$$

Hierbei ist I_f die eingestrahelte Intensität bei der Frequenz f , $k_{f,l}$ der zugehörige Absorptionskoeffizient am Ort l , und δl ein Intervall im vom Dampf durchdrungenen Lichtweg. Der Absorptionskoeffizient ist die Größe, auf die Einfluss genommen werden muss um das Ausbleichen zu verhindern. Er lässt sich unter Vernachlässigung des Beitrags stimulierter Emission ausdrücken durch

$$k(f,l) = \frac{hf_0}{c} \cdot B_{12} \cdot n_f(l) \quad (3.9)$$

Um den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten an der Position l zu berechnen, muss der Einsteinkoeffizient für spontane Emission B_{12} sowie die Teilchendichte $n_f(l)$ eingesetzt und über die Frequenz integriert werden. $n_f(l)$ beschreibt hierbei die Anzahl der Atome, die an der Position l Strahlung der Frequenz f absorbieren können und setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Einerseits aus der absoluten Anzahl der Atome $n(l)$, die bei l vorliegen und die sich einfach aus der Abstrahlcharakteristik der Schiffchen berechnen lässt. Für Barium, das eben

einschmilzt, ergibt sich aus einfacher geometrischer Überlegung eine $\cos^4\Theta$ -Charakteristik. Hierbei bezeichnet Θ den Winkel zwischen der Schiffchennormalen und der Abdampfrichtung der Atome. Hinzu kommt die Bewegung der Atome mit einer Geschwindigkeit v , deren Verteilungsfunktion von der Schiffchentemperatur abhängt. Da unter einem Winkel Θ abdampfende Atome auch eine zum Lichtstrahl parallele Geschwindigkeitskomponente haben, kommt es zu einer Dopplerverschiebung der Absorptionslinie. Zur Berechnung von $n_f(l)$ muss somit neben der Dopplerverschiebung

$$\Delta f_D = f_0 \cdot \frac{v}{c} \cdot \sin \Theta(l) \quad (3.10)$$

auch die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen

$$m_T(v) = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{2RT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{v^2}{2RT}} \quad (\text{Maxwellverteilung}) \quad (3.11)$$

und die Form der Absorptionskurve

$$L(f - f_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\frac{\Delta f}{2}}{(f - f_0)^2 + \left(\frac{\Delta f}{2} \right)^2} \quad (\text{Lorentzkurve}) \quad (3.12)$$

berücksichtigt werden, so dass folgender Ausdruck entsteht:

$$k(l) = \frac{hf_0}{c} B_{12} n(l) \cdot \int_0^{\infty} m_T(v) \cdot L(f - f_0 + \Delta f_D(v, l)) dv \quad (3.13)$$

Die Schiffchentemperatur, die in die Maxwellverteilung eingeht, wird aus der Verdampfungsrate gewonnen [36]. Durch numerische Lösung der Integrale lassen sich dann die Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Ort im Lichtweg berechnen, die in Bild 16 dargestellt sind. Der Ursprung von l ($l = 0$) liegt dabei senkrecht über dem Schiffchen.

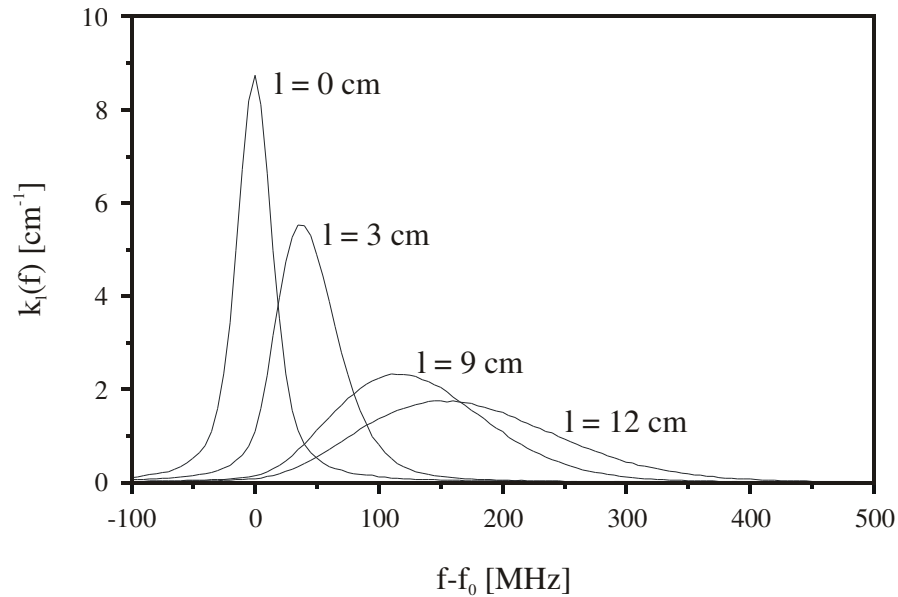


Bild 16 Spektraler Verlauf der Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Ort im dampfdurchsetzten Lichtweg. Die Position $l=0$ liegt senkrecht über dem Bariumschiffchen.

Dieses Ergebnis lässt sich nun verwenden, um gezielt ein Blendensystem für die Ratenregelung zu entwerfen. Dazu wurde ein Rohr in die Kammer eingebaut, durch das der Lichtstrahl geführt wird und das auf der den Schiffchen zugewandten Seite Schlitze aufweist (Bild 18). Dadurch wird Lichtabsorption nur an bestimmten Punkten i im Lichtweg zugelassen. Der Gesamt-Absorptionskoeffizient aller Schlitze ergibt sich aus einer Überlagerung aller k_i . Dabei muss man berücksichtigen, dass die Absorptionskoeffizienten der weit außen liegenden Positionen einen flachen und breiten Verlauf zeigen, während jene senkrecht über dem Schiffchen sehr hoch und scharf sind. Eine geeignete Gewichtung der Absorptionskoeffizienten lässt sich über die Breite der Schlitze erreichen, die die Anzahl der absorbierenden Atome bestimmt. Durch gezielte Wahl von Schlitzpositionen und -breiten kann somit jede gewünschte Absorptionskurve modelliert werden. Für die Ratenregelung muss die Absorptionskurve hinsichtlich zweier Punkte optimiert werden. Es darf für den gewünschten Ratenbereich nicht zur Sättigung im Linienzentrum kommen, um einen steilen und möglichst linearen Verlauf der Kalibrationskurve zu erhalten. Zudem ist ein Absorptionskoeffizient wünschenswert, der einen möglichst großen Frequenzbereich umfasst. Dadurch wird eine bestmögliche Mittelung über den gesamten Lichtweg erreicht, was eine gegen Änderungen der Abstrahlcharakteristik unempfindlichere Regelung zur Folge hat. Durch diese Vorgaben erhält der Gesamt-Absorptionskoeffizient die charakteristische Form mit einem breiten Plateau im Linienzentrum.

Um die Schlitzkonfiguration zu optimieren wird eine Simulation des Absorptionsvorganges mit der Monte-Carlo-Methode durchgeführt [37]. Hierbei errechnet sich die transmittierte Intensität nach Formel 3.8. Einziger Parameter der angepasst wird ist die Lampentemperatur. In Bild 17 ist die spektrale Transmission für die in Tabelle 3 angegebene Schlitzkonfiguration bei verschiedenen Dampfdraten

dargestellt. Selbst für hohe Aufdampfraten von $4,5 \text{ \AA/s}$ kommt es in der Linienmitte nicht zum Ausbleichen und die Absorption ist über einen Frequenzbereich von etwa 200 MHz annähernd konstant.

Schlitzposition in mm	-130	-70	-26	-8	8	26	48
Schlitzbreite in mm	3	2,8	1	0,6	0,6	1	1,6

Tabelle 3 Schlitzposition und -breite der verwendeten Schlitzkonfiguration

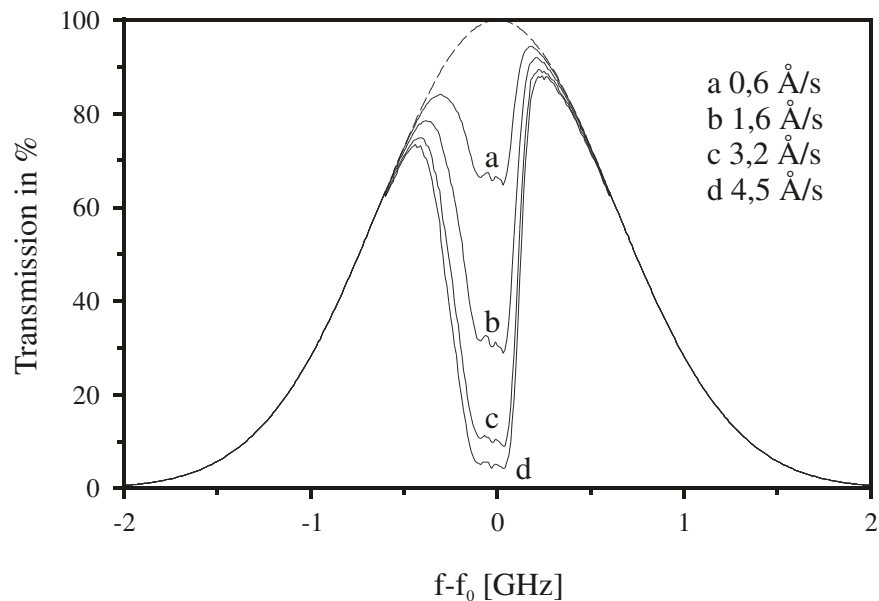


Bild 17 Spektraler Verlauf der Transmission bei Verwendung des geschlitzten Rohres. Die Schlitzkonfiguration entspricht Tabelle 3. Ein Ausbleichen im Linienzentrum tritt selbst bei hohen Raten nicht mehr ein.

Die Asymmetrie der Absorptionskurve ist eine Folge der Anlagengeometrie und der Schiffchenposition, die in Bild 18 in Aufsicht schematisch gezeigt ist. Um ein thermisches Übersprechen des Yttriumschiffchens auf das Bariumschiffchen zu vermeiden, sind diese nicht nebeneinander positioniert. Das Bariumschiffchen befindet sich daher in der unteren Quellenkammer an der rechten äußeren Position, das Yttriumschiffchen liegt links außen. Nun müssen für eine symmetrische Form der Absorptionskurve die Schlitze ebenfalls symmetrisch bezüglich der Schiffchenposition angeordnet sein. Da die Verbindungsstelle der Quellenkammer zur oberen Kammer eine Blende darstellt, die den Dampfbereich auf etwas mehr als die Beschichtungsfläche einschränkt, ist dies aber nicht möglich. Der äußerste Schlitz würde auf einer Seite außerhalb des Dampfkegels liegen. Um ein breites Plateau in der Absorptionskurve zu erhalten ist aber zumindest ein weit außen liegender Schlitz notwendig. Daher muss eine asymmetrische Schlitzkonfiguration gewählt werden, die zu einer ebenfalls asymmetrischen Form der Absorptionskurve führt. Auf das Regelverhalten hat dies jedoch keinen Einfluss.

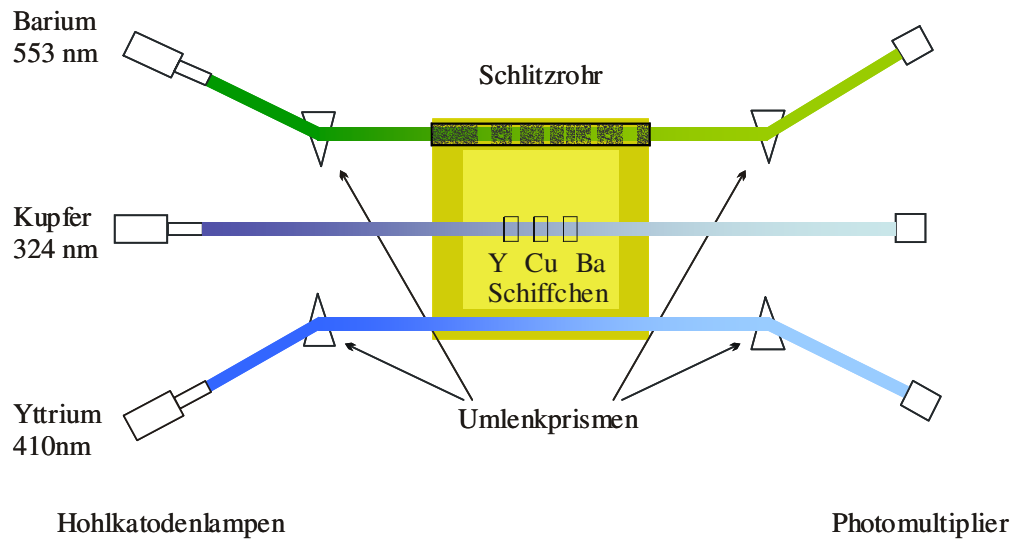


Bild 18 Darstellung der AAS, des Dampfkegels und der Schiffchenpositionen in Aufsicht. Die Lichtstrahlen der Hohlkatodenlampen werden mit Prismen umgelenkt und durchdringen den gelb markierten Dampfkegel. Hierbei zeigt die hellgelbe Fläche den für das Substrat relevanten Dampfkegel an.

Ursprünglich war der Strahlverlauf sternförmig angelegt, d.h. die Lichtstrahlen kreuzten sich im Zentrum des Dampfkegels. Um bei Verwendung des geschlitzten Rohres ein Abschatten auf dem Substrat zu vermeiden, muss der Strahlverlauf daher geändert werden. Es ist darauf zu achten, dass das Rohr noch im Dampfkegel liegt, jedoch außerhalb des für das Substrat relevanten Bereiches. Eine mechanisch aufwendige Korrektur der Strahlflansche lässt sich mit dem Einsatz von Glasprismen umgehen, die für die gewünschte Strahlumlenkung sorgen.

Mit der spektralen Transmission lassen sich nun Lichtintensitäten, die am Photomultiplier gemessen werden, in Abhängigkeit von der Dampftrate berechnen. Einige theoretische Werte sind in Bild 19 im Vergleich mit einer experimentell gemessenen Kurve dargestellt.

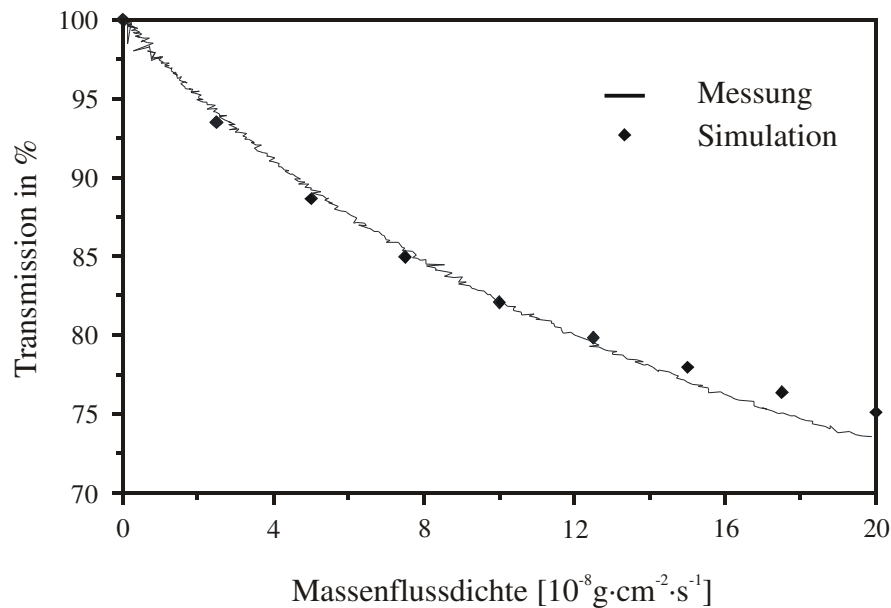


Bild 19 Kalibrationskurve bei Verwendung des geschlitzten Rohres. Die aus der Simulation erhaltenen Transmissionswerte stimmen gut mit den experimentellen Daten überein.

Alle Werte sind hierbei auf die Leerlaufintensität normiert. Die Temperatur der Hohlkathodenlampe ist der einzige Parameter, der angepasst wurde. Alle anderen Parameter wurden aus der Literatur entnommen bzw. sind durch die Anlagengeometrie vorgegeben. Unter diesem Gesichtspunkt erreicht die Simulation eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messkurve.

Hinsichtlich der Linearität der Absorption in Abhängigkeit von der Dampftrate ist die gezeigte Kalibrationskurve im Vergleich zur Kalibrationskurve des Halbleiterlasers ungünstiger. Es ist aber festzuhalten, dass die Schlitzkonfiguration für Massenflussdichten von etwa $5 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ optimiert ist. Sie stellt daher einen Kompromiss zwischen der Empfindlichkeit, d.h. der Steigung, und der Linearität der Kalibrationskurve dar.

3.4.3 Stabilität

Durch den Einsatz des geschlitzten Rohres konnte die Ratenregelung von Barium entscheidend verbessert werden. Für die Herstellung von YBCO-Dünnschichten ist aber auch eine hohe Stabilität des Regelkreises notwendig. Das gilt sowohl für die Ratenschwankungen während des Prozesszeitraumes als auch für die langfristige Reproduzierbarkeit der Kalibrationskurven der einzelnen Metalle.

Bei den Ratenschwankungen kann während des Prozesses eine Abweichung von höchstens 1 % toleriert werden [24]. Nur dann wird eine ausreichend konstante Stöchiometrie über die Schichtdicke hinweg erreicht, die Voraussetzung für Filme mit geringer Übergangsbreite und hohen kritische Stromdichten von 3 MA/cm^2 ist. Ursache der Ratenänderung während eines Prozesses zum einen die Intensitätsdrift der Lampen und zum anderen die Änderung der Empfindlichkeit der Photomultiplier bei Temperaturschwankungen. Trotz klimatisierten Labors sind die Temperaturvariationen,

hervorgerufen durch Strahlung des Rezipienten und Konvektion, zu groß um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten. Daher wurden alle optischen Komponenten mit Aluminiumgehäusen umgeben und auf einer konstanten Temperatur von 35°C gehalten. Des Weiteren führt die Erwärmung der Kammer zu Driften der Ratenregelung. Als Fehlerquelle zeigt sich hier die Strahlumlenkung durch die Prismen. Jede thermische Ausdehnung der Kammer beeinflusst auch die Lage der Prismen, was in einer Veränderung der optischen Abbildung resultiert. Da die Empfindlichkeit der Photomultiplier ortsabhängig ist [51], führt ein Wandern des Bildes auf der Sensoroberfläche zu einem veränderten Signal selbst bei konstanter Intensität des Lichtes. Um dies zu minimieren wird vor Prozessbeginn die Kammer über ca. eine Stunde thermalisiert. Eine vollständige Beseitigung der Drift ist aber nicht möglich.

Wie reproduzierbar die Ratenregelung arbeitet kann anhand von Kalibrationskurven beurteilt werden. Ein Absorptionswert sollte eindeutig einem Ratenwert zugeordnet werden können. In Bild 20 sind Kalibrationskurven, aufgenommen über einen Zeitraum von mehreren Monaten, für alle drei Elemente dargestellt. Die Massenflussdichte der Metalle wurde mit einem Schwingquarz (System Intellimetrics IL800) in der Mitte des Aufdampfbereiches gemessen.

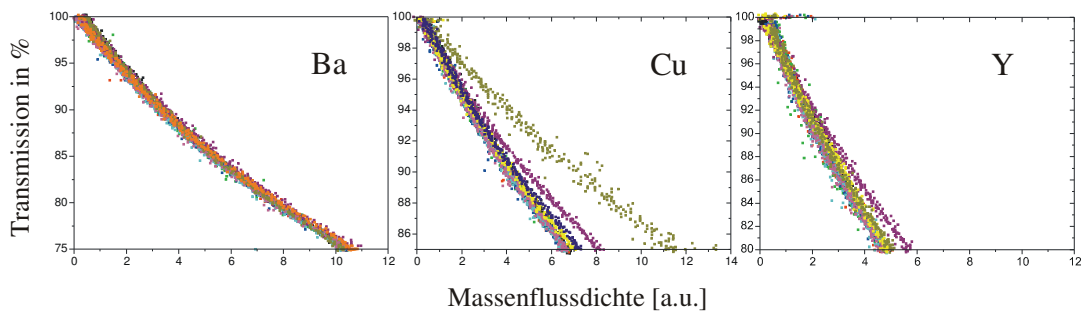


Bild 20 Vergleich von Kalibrationskurven der drei Elemente, die über einen Zeitraum von mehreren Monaten wiederholt aufgenommen wurden. Die Streuung der Kalibrationswerte ist bei Kupfer und Yttrium deutlich größer als bei Barium.

Die höchste Reproduzierbarkeit wird bei Barium erreicht. Kupfer und Yttrium verhalten sich deutlich ungünstiger. Dies ist auf die Auswirkung der Schiffchenoxidation zurückzuführen. Die Oxidation führt zu einer Veränderung der Abstrahlcharakteristik der Schiffchen und hat dadurch einen starken Einfluss auf die Absorption. Im Falle von Barium macht sich der Einsatz des geschlitzten Rohres bemerkbar. Durch die gewählte Form der Absorptionskurve wird die Ratenregelung unempfindlicher gegen Veränderungen der Abstrahlcharakteristik. Die Streuung der Kalibrationskurven ist deshalb geringer als bei Yttrium und Kupfer. Insgesamt ist die Reproduzierbarkeit ausreichend, um einen Beschichtungsbetrieb ohne Kalibration der Ratenregelung vor jedem Prozess zu gewährleisten. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine stete Kontrolle des Schiffchenzustandes und rechtzeitiges Wechseln stark oxidierter Schiffchen.

4 Großflächige Beschichtung mit Ko-Verdampfen

Die Erkenntnisse aus der Optimierung der Ratenregelung sind in der Prozessführung zu berücksichtigen, um YBCO-Filme mit guten supraleitenden Eigenschaften herzustellen. Während des Aufheizvorgangs bleibt der Shutter geöffnet um eine Thermalisierung der Anlage zu erreichen. Ist die Leerlaufintensität der AAS stabil und der Anlagendruck kleiner $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, kann mit dem eigentlichen Aufdampfvorgang begonnen werden. Bei geschlossenem Shutter werden die Dampfströme der drei Metalle eingeregelt. Die Frequenz der Sauerstoffdose wird auf 2 Hz erhöht und mit Öffnen des Shutters beginnt die Beschichtung. Die übliche Aufdampfrate beträgt 1-2 Å/s, so dass nach etwa 40 Minuten eine Schichtdicke von 300nm erreicht ist. Nach der Deposition werden die Heizer abgeschaltet und die Kammer mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 200 mbar geflutet. Während des Abkühlens erfolgt bei ungefähr 620°C der Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur und im weiteren Verlauf die Beladung des Filmes mit Sauerstoff [2]. Der Grad der Beladung kann mit einem Sauerstoffdefizit von $\delta < 0,07$ angegeben werden [3], d.h. die Filme sind überdotiert und zeigen leicht reduzierte T_c -Werte. Der Ausbau der Substrate erfolgt bei Temperaturen unter 100°C. Für die grundlegenden Untersuchungen und die Prozessoptimierung wurden Kleinproben der Größe 1x1 cm (Preis ca. 15 €) verwendet, bevor die kostenintensiven großen Substratplatten (Preis ca. 1200 €) beschichtet wurden.

4.1 Statische Beschichtung

4.1.1 Pufferschichten

Vor der YBCO-Beschichtung ist für alle verwendeten Substrate eine Pufferschicht aufzubringen. Für YSZ-Einkristalle, auf die eine Y_2O_3 -Pufferschicht abgeschieden wird, ist das mit dem vorhandenen Yttriumschiffchen einfach möglich. Bei einer Substrattemperatur von 680°C und einem Sauerstofffluss von 5 sccm wird eine 6-40 nm dicke Y_2O_3 -Schicht aufgebracht, die (100)-orientiert ist.

Saphir hingegen benötigt einen CeO_2 -Puffer, für den ein viertes Schiffchen notwendig wird. In der Anlage ist keine AAS Ratenkontrolle für Cer vorgesehen, weshalb die herkömmliche Ratenregelung mit Schwingquarzen zur Anwendung kommt. Das Schichtwachstum von CeO_2 , das ebenfalls (100)-orientiert aufwachsen sollte, verhält sich jedoch kritischer als Y_2O_3 . Häufig ist die (111)-Orientierung zu beobachten, die ein c-achsen-orientiertes Wachstum von YBCO beeinträchtigt und eine hohe a-Achsen-Dichte hervorruft. Die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern sich dann und die kritische Stromdichte erreicht Werte von maximal 1 MA/cm^2 . Nach einer systematischen Untersuchung kann ausgeschlossen werden, dass ein zu geringes Sauerstoffangebot durch die linear bewegte Dose oder eine zu hohe Wachstumsrate das Auftreten der (111)-Orientierung verursacht. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ergab sich ein Anteil der (100)-Orientierung von bis zu 94 % in den abgeschiedenen CeO_2 -

Schichten. Die YBCO-Filme erreichten dann Sprungtemperaturen von 87 K und kritische Stromdichten bis zu $2,3 \text{ MA/cm}^2$. Die Reproduzierbarkeit war allerdings unzureichend. Weitergehende Untersuchungen müssten sich auf die Qualität des Verdampfungsmaterials und den Partialdruck von Wasser im Restgas konzentrieren, die von anderen Arbeitsgruppen für die (111)-Orientierung verantwortlich gemacht werden [26]. Die Optimierung der CeO_2 -Pufferschicht war jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und so wurden die verwendeten Saphirsubstrate in einer Drehtelleranlage mit einem CeO_2 -Puffer beschichtet. Unsicherheiten bezüglich der Pufferschichtqualität sind dadurch ausgeschlossen.

4.1.2 Stöchiometrie

Die Beschichtung der Kleinproben erfolgt unter Verwendung der Einlegeplatten. Aus den Kalibrationskurven der Absorption gegen die Massenflussdichte der drei Metalle sind die Sollwerte für die Ratenregelung abzulesen. Die Stöchiometrie der Filme soll auf eine maximale kritische Stromdichte optimiert sein, was bei leichtem Yttrium- und Kupferüberschuss erreicht wird. Diese Überschußstöchiometrie zeigt sich in der Oberflächenmorphologie durch Yttriumoxid- und Kupferoxidausscheidungen, die in REM-Bildern sichtbar sind. Anhand dieser Bilder lässt sich die Stöchiometrie optimieren, denn die Dichte der Ausscheidungen stellt ein Maß für das vorliegende Atomverhältnis dar [10]. In Bild 21 sind die erreichten j_c -Werte von sechs YBCO-Proben auf YSZ-Einkristallen angegeben, die in einem Beschichtungsprozess auf der Beschichtungsfläche verteilt waren. Die kritische Stromdichte liegt im Bereich von $j_c = 2,1\text{-}2,8 \text{ MA/cm}^2$. Zusätzlich ist die Oberflächenmorphologie eines YBCO-Filmes dargestellt (Film c), die auf eine nahezu optimale Stöchiometrie schließen lässt. Die hellen, tropfenförmigen Ausscheidungen können als Kupferoxid identifiziert werden. Yttriumüberschuss manifestiert sich in den sichtbaren porenartigen Strukturen.

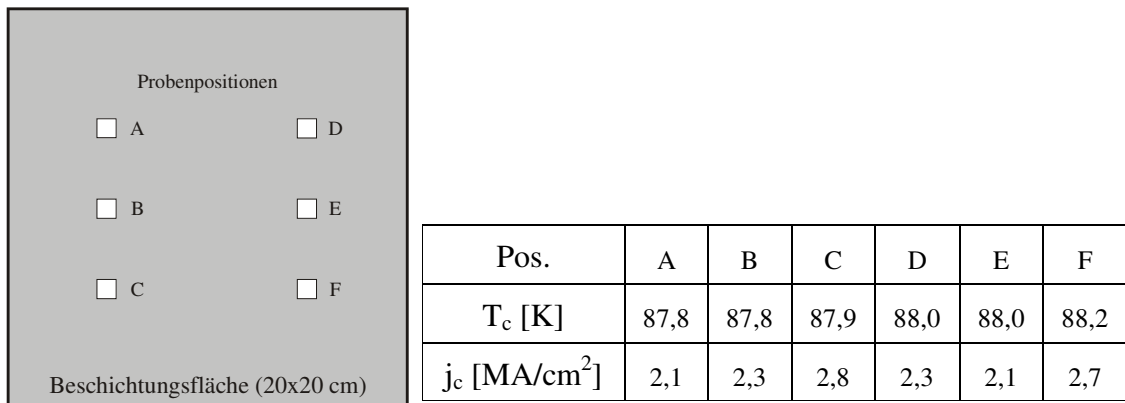


Bild 21 Sprungtemperaturen und kritische Stromdichten von 6 Kleinproben. Die Zuordnung der Probenpositionen erfolgt entsprechend der links dargestellten Aufsicht auf die Beschichtungsfläche.

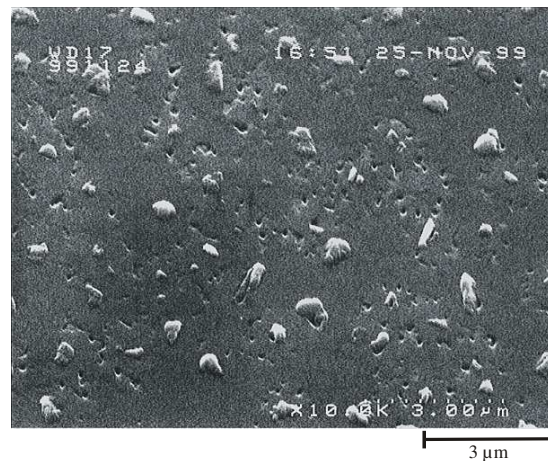


Bild 22 REM-Aufnahme eines YBCO-Filmes. Die Oberflächenmorphologie mit porigen und tropfenförmigen Ausscheidungen ist typisch für Filme mit hohen kritischen Stromdichten.

Aufgrund der sehr großen Beschichtungsfläche von 20 x 20 cm und der linearen Anordnung der Schiffchen kommt es allerdings zu einer Stöchiometrievariation über die Beschichtungsfläche hinweg. Diese ist in Richtung der Schiffchenanordnung besonders deutlich, denn die aufgereihten Schiffchen stellen keine einzelne Punktquelle dar und haben zudem auch unterschiedliche Abstrahlcharakteristiken. Überträgt man die Variationen in ein pseudoternäres Phasendiagramm und vergleicht sie mit dem Stöchiometrie-Gebiet, in dem hochwertiges YBCO abgeschieden werden kann [27], so zeigt sich, dass die Stöchiometrie-Variation auf der Beschichtungsfläche innerhalb der Grenzwerte liegt (Bild 23).

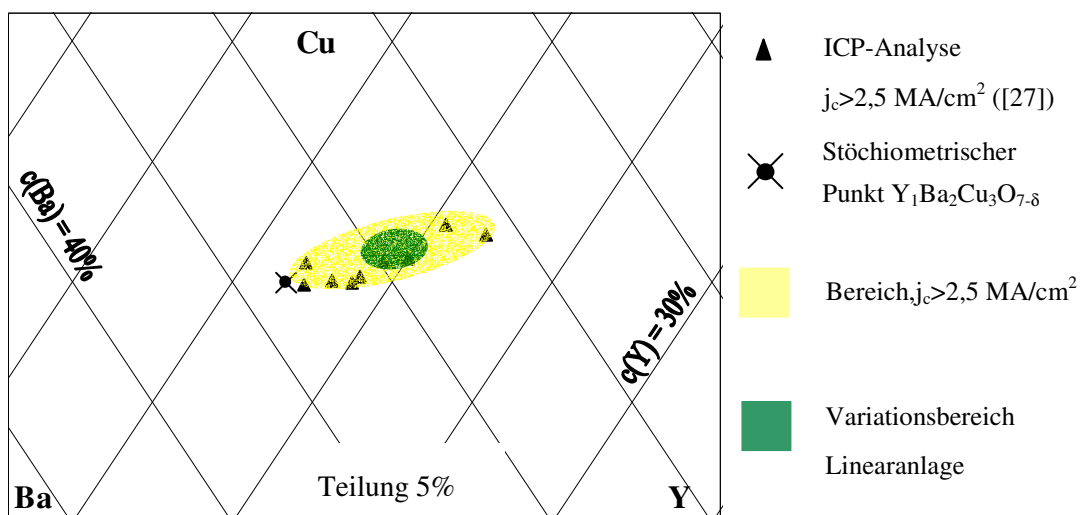


Bild 23 Stöchiometrievariation auf der Beschichtungsfläche, dargestellt im ternären Phasendiagramm. Der durch die Geometrie der Anlage bedingte Variationsbereich (grün) liegt innerhalb des gelb schattierten Stöchiometriebereiches, in dem kritische Stromdichten von mehr als $2,5 \text{ MA/cm}^2$ erreicht werden (nach [27]).

Im ternären Phasendiagramm liegt in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks das angegebene Element zu jeweils 100% vor. Eine vorgegebene Stöchiometrie lässt sich einfach geometrisch finden. Man errechnet das jeweilige Verhältnis zweier Konstituenten, markiert den Punkt auf der zugehörigen Achse und verbindet diesen mit der gegenüberliegenden Ecke. Dies geschieht für mindestens zwei Elementverhältnisse. Der resultierende Schnittpunkt der beiden Geraden ist der zur Stöchiometrie gehörige Punkt im Phasendiagramm. Im Diagramm in Bild 23 ist die 123-Stöchiometrie, auch Idealstöchiometrie genannt, mit einem Kreuz gekennzeichnet.

Inwieweit sich die Filmzusammensetzung auf der Beschichtungsfläche ändert ist auch in der Oberflächenmorphologie dreier Filme zu erkennen. Sie waren an den äußeren Rändern, jeweils über dem Yttrium- und dem Bariumschiffchen, und in der Mitte des Depositionsbereiches positioniert (Bild 24).

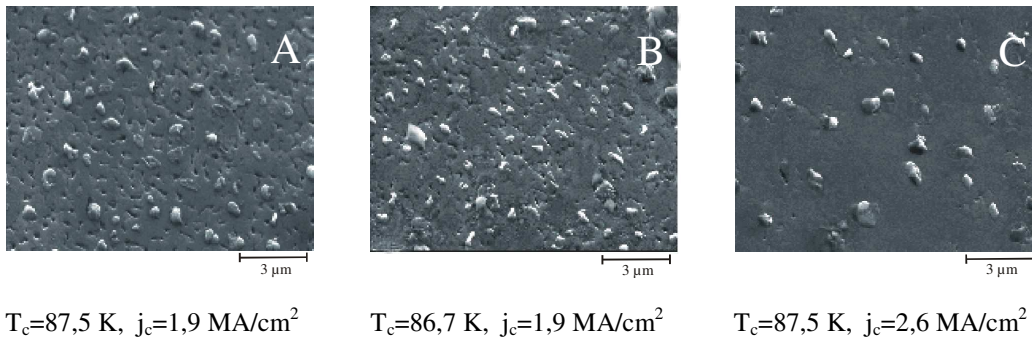


Bild 24: Oberflächenmorphologie von drei Filmen die an unterschiedlichen Positionen im Aufdampfbereich beschichtet wurden. Film A: Randbereich auf Seite des Yttriumschiffchens. Film B: Zentrum des Aufdampfbereiches. Film C: Randbereich auf Seite des Bariumschiffchens.

Der Kupfergehalt ist bei allen drei Filmen vergleichbar, was an der gleich bleibenden Dichte der Ausscheidungen abzulesen ist. Das Verhältnis von Yttrium zu Barium hingegen nimmt vom linken zum rechten Film hin ab. In der Oberflächenmorphologie äußert sich dies durch eine geringer werdende Anzahl von Poren. Die Zusammensetzungen der Filme entsprechen dem in Bild 23 markierten Bereich im Phasendiagramm. Die Sprungtemperaturen liegen im Bereich von 86,7-87,5 K, die kritischen Stromdichten betragen $j_c=1,9-2,6 \text{ MA/cm}^2$.

Für einen verlässlichen Beschichtungsprozess ist allerdings eine hohe Reproduzierbarkeit der Ratenregelung Voraussetzung, denn die in Bild 23 gelb markierten Grenzen können bei Veränderung der mittleren Stöchiometrie leicht überschritten werden. Zudem kann die Oxidation der Schiffchen und die daraus resultierende Änderung der Abstrahlcharakteristik eine zusätzliche Verschiebung der Atomverhältnisse im Film verursachen. Beides führt zu einer Verringerung der kritischen Stromdichte und dadurch zu inhomogener j_c -Verteilung auf der Substratfläche.

Eine Möglichkeit um die Stöchiometrievariationen über die Filmdicke hinweg zu verringern ist die Bewegung des Substrates durch den gesamten Depositionsbereich,

wodurch eine Mittelung der Zusammensetzung erfolgt. Natürlich ist dabei die Richtung des stärksten Stöchiometriegradienten zu wählen, also parallel zur Schiffchenanordnung (Kapitel 4.2).

4.1.3 Substrate

Als Substrate kommen für die großflächige Beschichtung nur wenige Materialien in Betracht. Im Falle der Einkristalle reduziert sich die Auswahl auf Saphir schlichtweg dadurch, dass andere einkristalline Materialien in der gewünschten Größe von 10 x 20 cm nicht erhältlich sind. Bei den technischen Substraten beschränkte die Entwicklung des Beschichtungsverfahrens zur Aufbringung eines biaxial texturierten Puffers lange Zeit das Ausgangsmaterial. Im Falle des an der Universität Göttingen entwickelten IBAD-Verfahrens [18] war dies partiell stabilisiertes Zirkonoxid (PSZ). Inzwischen ist dieses Beschichtungsverfahren aber auch auf anderen Ausgangsmaterialien sehr gut beherrschbar, so dass die Firma Siemens eine auf den Strombegrenzer zugeschnittene Aluminiumoxid-Keramik entwickelt und mit hochwertigem IBAD-Puffer versehen hat.

Für die Arbeit lagen diese drei Substrattypen vor. Die darauf abgeschiedenen YBCO-Dünnschichten sollten für technische Anwendung geeignet sein. Daher sind die Anforderungen an die supraleitenden Eigenschaften hoch. So wird eine kritische Stromdichte von 3 MA/cm^2 gefordert, mit einer maximalen Abweichung von 10 % auf der gesamten Fläche.

4.1.3.1 Saphir

Saphir ist das ideale Substratmaterial für den Funktionsnachweis der Beschichtungstechnik. Da es sich um ein einkristallines Material handelt, liegt eine optimale biaxiale Textur vor. Auch hinsichtlich der Stabilität eignet sich Saphir hervorragend für den Einsatz in der Linearanlage. Es ist bei Prozesstemperatur keinerlei Verwölbung zu beobachten, wodurch die Sauerstoffdose sehr nahe unter der Substratoberfläche geführt und eine optimale Drucküberhöhung am Substrat erreicht werden kann. Der als Diffusionssperre notwendige CeO_2 -Puffer wird in einer Drehtelleranlage aufgebracht. Einziger Nachteil ist der gegenüber YBCO deutlich verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizient von Saphir, weswegen nur Filme bis maximal 300 nm Dicke ohne Rissbildung abgeschieden werden können.

Zur Beschichtung wird die 10 x 20 cm großen Saphirplatte in ein Substrathaltermodul gelegt und in der Mitte des Beschichtungsbereiches positioniert. Die äußere Heizschleife III ist stärker beheizt um die Substrattemperatur so weit als möglich zu homogenisieren. Wie Messungen mit der Wärmebildkamera zeigen, reicht aber die verbreiterte Heizplatte nicht aus, um das Absinken der Temperatur in den Randbereichen zu kompensieren. Ursprünglich wurde versucht dies durch das Anbringen von Heizerschürzen auszugleichen, was dann zu einer Überhitzung des Substrates führte (Kapitel 3.3.1.1). Jedoch hat eine einfache Blende, die die Abstrahlung an den Rändern reduziert bereits merklichen Einfluss auf die Temperatur im

Randbereich. Um zu untersuchen inwieweit sich dies auf das Beschichtungsergebnis auswirkt, wurde nur auf einer Substratseite eine Blende angebracht. Im Temperaturprofil zeigt sich dann eine Erhöhung der Randtemperatur um 5°C gegenüber der Seite ohne Blende (vgl. Bild 25).

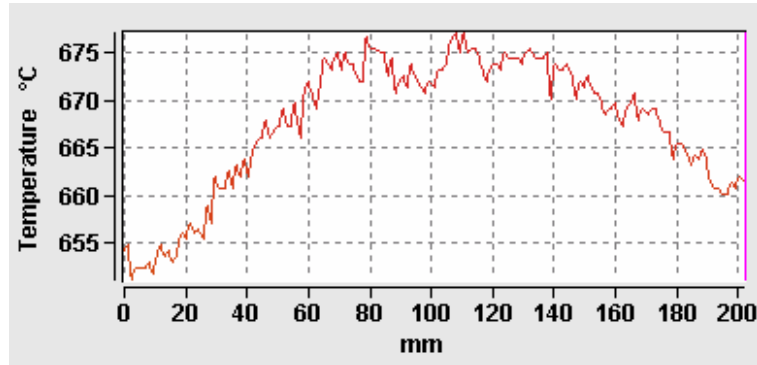


Bild 25 Temperaturprofil einer $10 \times 20 \text{ cm}$ großen Saphirplatte. Gezeigt ist die Temperaturverteilung entlang der langen Mittelachse.

Dieser Temperaturunterschied in den Randbereichen macht sich auch in der kritischen Stromdichte bemerkbar. Bild 26 zeigt das Ergebnis der Beschichtung anhand eines j_c -scans der Platte. Im Zentrum befindet sich ein kreisförmiger Bereich mit verringertem j_c , das so genannte Bedampfungsloch, das von der Pufferbeschichtung in der Drehtelleranlage herrührt.

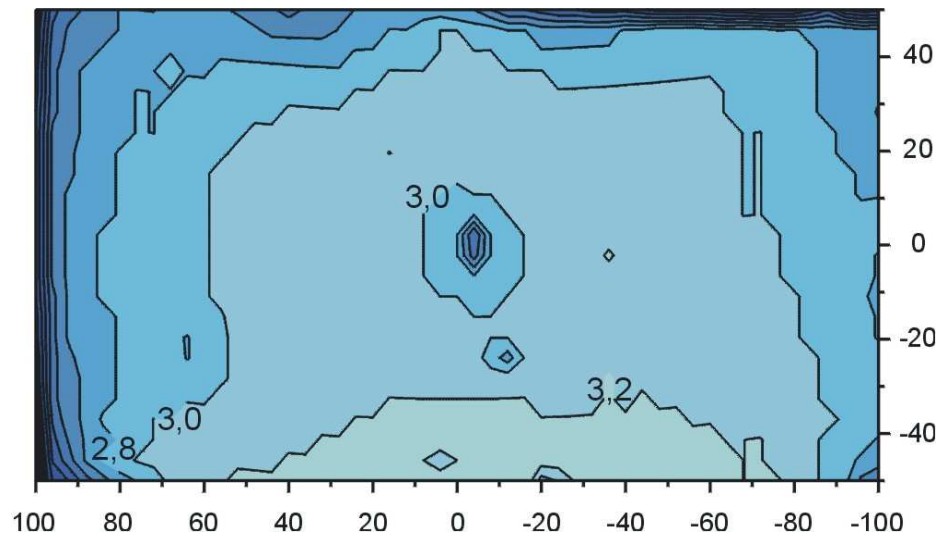


Bild 26 Verteilung der kritischen Stromdichte eines 280 nm dicken YBCO-Films auf einer $10 \times 20 \text{ cm}$ großen Saphirplatte. Dargestellt ist die kritische Stromdichte in MA/cm^2 , der Abstand der Höhenlinien beträgt $0,2 \text{ MA}/\text{cm}^2$. Die Beschriftung der Achsen gibt die Substratabmessungen in mm an.

Das j_c -Niveau der 280nm dicken YBCO-Schicht liegt bei 3 MA/cm^2 . Die j_c -Verteilung ist im mittleren Bereich auf einer Fläche von $10 \times 16 \text{ cm}$ sehr homogen mit einer Abweichung von weniger als 10 %. An den Rändern ist ein Rückgang der kritischen Stromdichte zu erkennen. Dies ist vor allem auf den Temperaturabfall im vorderen (im Bild links) und hinteren (im Bild rechts) Randbereich zurückzuführen. Dabei hat die angebrachte Blende erheblichen Einfluss auf den Grad der j_c -Minderung. Am hinteren Rand reduziert sich das j_c um 12%, am vorderen Rand, an dem keine Blende befestigt war um 50%. Der j_c -Gradient in zwischen den langen Kanten des Substrats (im Bild von unten nach oben) lässt sich hingegen nicht mit der Substrattemperatur erklären. Denkbar ist eine Veränderung der supraleitenden Eigenschaften aufgrund sich ändernder Stöchiometrie, denn dies ist die Richtung der Aufreihung der Verdampferschiffchen. Eine Aussage über die Stöchiometrie anhand der Oberflächenstruktur kann aber nicht gemacht werden, da das verwendete Elektronenmikroskop Proben dieser Größe nicht aufnehmen kann. Als Bestätigung dieser Annahme muss daher genügen, dass der Gradient bei Bewegung des Substrats während der Beschichtung verschwinden muss, denn dadurch wird eine Homogenisierung der Stöchiometrie auf der Substratfläche erreicht (Kapitel 4.2.2).

Mit diesem Ergebnis ist der Funktionsnachweis der Linearanlage erbracht. Hinsichtlich der Homogenität auf dieser Fläche bei einem j_c -Niveau von 3 MA/cm^2 ist das Resultat mit YBCO-Filmen aus einer Drehtelleranlage vergleichbar.

4.1.3.2 PSZ-IBAD-Platten

Neben Saphir hat sich einkristallines YSZ als gut geeignetes Substrat bei der YBCO-Abscheidung auf Kleinproben erwiesen. Es ist eine Zwischenschicht aus Y_2O_3 notwendig, aber diese ist hinsichtlich der Wachstumsorientierung unproblematischer als das Ceroxid bei Saphir. Zudem hat YSZ einen zum YBCO sehr ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so dass auch dicke Schichten ohne Rissbildung abgeschieden werden können. Daher fokussierte sich die Herstellung großflächiger technischer Substrate durch die Siemens AG vorerst auf polykristallines PSZ (partiell stabilisiertes Zirkonoxid). Der biaxial texturierte Puffer aus YSZ wird mit dem IBAD-Verfahren aufgebracht. Auf solchen Substraten konnte in einer Drehtelleranlage bereits YBCO mit kritischen Stromdichten bis $2,4 \text{ MA/cm}^2$ auf einer Fläche von $10 \times 10 \text{ cm}$ abgeschieden werden [10].

Im Kapitel über die Substratbeheizung (Kap. 3.3.1) wurde bereits auf die Problematik der Beheizung von Substraten mit der zur Verfügung stehenden Heizplatte hingewiesen. Eine relativ homogene Beheizung kann auf Substraten der Größe $10 \times 10 \text{ cm}$ nur dann erreicht werden, wenn sie im Zentrum des Beschichtungsbereiches platziert ist. In Bild 27 ist ein j_c -scan einer PSZ-IBAD Platte gezeigt, auf die ein 300 nm dicker YBCO Film abgeschieden wurde.

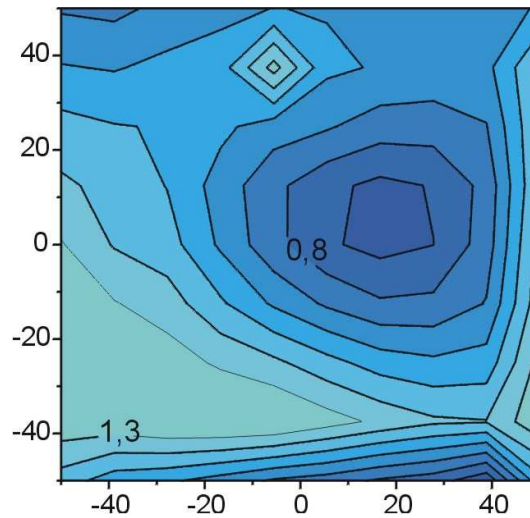


Bild 27 Verteilung der kritischen Stromdichte eines 300 nm dicken YBCO-Films auf einer 10 x 10 cm großen PSZ-IBAD-Platte. Dargestellt ist die kritische Stromdichte in MA/cm², der Abstand der Höhenlinien beträgt 0,1MA/cm².

Die kritische Stromdichte j_c reicht von 0,7 bis 1,4 MA/cm² und ist über die Platte hinweg nicht homogen verteilt. Eine j_c -Verteilung wie in Bild 27 kann jedoch nicht von dem sich einstellenden symmetrischen Temperaturprofil verursacht worden sein, da dann ein Absinken der kritischen Stromdichte im kältesten Bereich, also im Plattenzentrum zu erwarten wäre. Das Gebiet mit niedrigem j_c liegt deutlich rechts von der Plattenmitte und hat ein topfförmiges Profil. Vermutlich liegt der Grund dafür in einem nicht optimierten IBAD-Prozess, bei dem keine homogene Textur über die Fläche erreicht wurde. Ein derartiges Profil wurde in der Phase der IBAD Optimierung unabhängig vom YBCO-Beschichtungsverfahren häufig beobachtet [31].

Des Weiteren liegen die j_c -Werte um 40% unter den maximal Erreichbaren. Obwohl das Substrat bereits beschichtet und wieder abgeätzt wurde, lassen sich Ätzrückstände als Ursache hierfür ausschließen. Diese verursachen üblicherweise statistisch verteilte Defektbereiche, die nicht supraleitend sind. Die Oberflächenmorphologie aber gibt auch hier Hinweise auf eine nicht optimale IBAD-Pufferschicht (Bild 28). Die Yttria-Ausscheidungen sind verzerrt und bilden senkrecht zueinander stehend Poren aus. Nach [10] tritt dies bei schlechter in-plane-Ausrichtung der IBAD-Schicht auf.

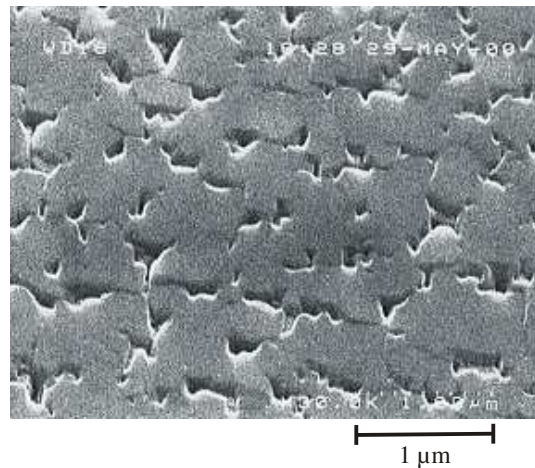


Bild 28 Oberflächenmorphologie eines YBCO-Filmes auf einem PSZ-IBAD Substrat. Die Form der Poren deutet auf eine ungenügende in-plane-Orientierung der IBAD-Schicht hin.

Ein weiterer Grund für die verminderte Qualität der YBCO-Schichten auf den PSZ-Platten sind Druckspannungen in der IBAD-Schicht. Durch diese verwölben sich die Substrate beim Aufheizen teilweise so stark, dass die Sauerstoffdose die Oberfläche berührt und das Substrat unbrauchbar macht. Um dies zu verhindern muss der Spalt zwischen Dose und Substratoberfläche auf 0,8 mm vergrößert werden mit der Folge, dass die Drucküberhöhung auf ein siebtel des ursprünglichen Wertes absinkt. Der vorliegende Sauerstoffmangel führt dann zu geringeren j_c -Werten.

Die Stabilität der Substratplatten bezüglich Verwölbung konnte nicht verbessert werden. Zudem zeigten Schaltversuche der Firma Siemens, dass die Wärmeleitfähigkeit dieses Materials für die Anwendung als Strombegrenzer zu gering ist. Daher wurde die Beschichtung von großen PSZ-Substraten nicht weiter verfolgt.

4.1.3.3 Aluminiumoxid-Keramik

Ein geeigneteres Material zur Realisierung eines Strombegrenzers ist eine glasierte Aluminiumoxid-Keramik, die ebenfalls von der Siemens AG entwickelt wurde. Dieses Material ist in der Herstellung billiger als partiell stabilisiertes Zirkonoxid und hat eine ausreichend hohe Wärmeleitfähigkeit für diese Anwendung. Vorteilhaft ist zudem die gegenüber Saphir geringere Neigung zur Rissbildung bei thermischer Belastung, denn die für einen Einkristall typischen Spaltflächen fehlen.

Da es sich auch hier um ein polykristallines Material handelt, ist wiederum eine YSZ-IBAD Pufferschicht notwendig. Nach Angaben der Firma Siemens ist das Substrat bezüglich Rauheit, homogener Politur und Puffertextur soweit optimiert, dass kritische Stromdichten von über 2 MA/cm^2 erreicht werden können. Für die YBCO-Beschichtung mit einer Linearanlage ist dieses Material zudem sehr gut geeignet, denn eine Verwölbung des Substrats ist bei hohen Temperaturen kaum zu beobachten. Offensichtlich ist dieses Material stabiler als PSZ, so dass die Druckspannungen der IBAD-Schicht keine Schwierigkeiten bereiten.

Die Versorgung mit solchen Substraten ist jedoch kritisch. Für die Versuche, bei denen die Eignung zur Beschichtung in der Linearanlage untersucht wurde, standen fast

ausschließlich bereits Schaltexperimenten ausgesetzte Platten zur Verfügung. Neue Substratplatten wurden für die Beschichtung mit Substratbewegung reserviert, so dass bei statischer Beschichtung nur Substrate mit Gebrauchsspuren zum Einsatz kamen. In Bild 29 ist die j_c -Verteilung einer solchen Platte gezeigt, die in gleicher Weise wie die oben beschriebene Saphirplatte prozessiert wurde.

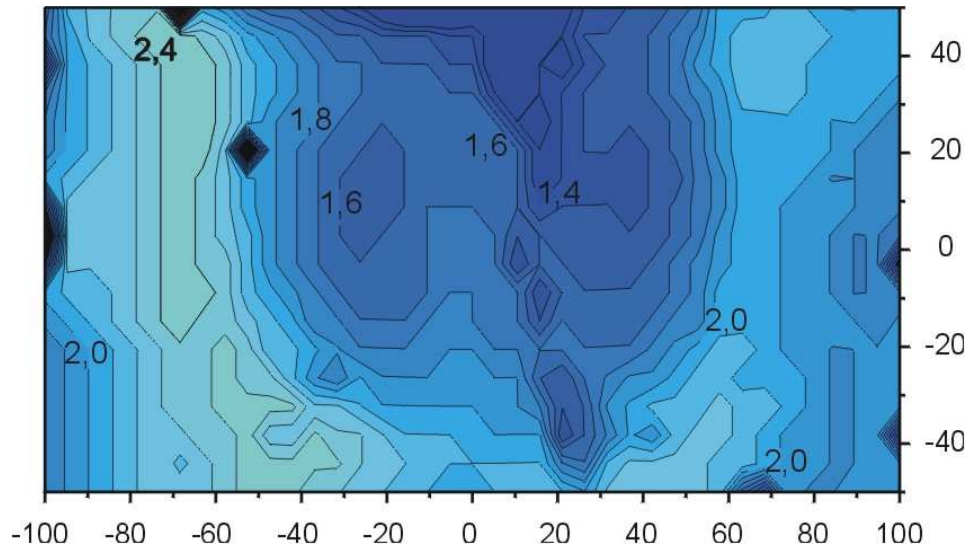


Bild 29 Verteilung der kritischen Stromdichte eines 300 nm dicken YBCO-Films auf einer 10 x 20 cm großen Aluminiumoxid-Keramik mit IBAD-Pufferschicht. Die Substratdefekte zeigen sich in dem über die Fläche stark variierenden j_c -Werten. Die kritische Stromdichte ist in MA/cm^2 angegeben, der Abstand der Höhenlinien beträgt $0,1\text{MA}/\text{cm}^2$

Die durch die Schaltversuche hervorgerufenen Defekte hinterlassen deutliche Spuren. Bereits mit bloßem Auge sind kleine Rissspuren in der Glasur sichtbar, die vorwiegend im Zentrum der Platte auftraten. Zusammen mit Rückständen an den Rändern, die von der Kontaktierung herrühren, verursachen sie eine lokale Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften. Dies führt zu der in Bild 29 dargestellten inhomogenen j_c -Verteilung auf dem Substrat. In einigen Bereichen liegen aber kritische Stromdichten von $2,3 \text{ MA}/\text{cm}^2$ vor. Da dies der Spezifikation entspricht, belegt dieses Ergebnis die Eignung des Substratmaterials zur Beschichtung in der Linearanlage. Es ist daher zu erwarten, dass auf neuen Substratplatten ein ebenso gutes Beschichtungsergebnis möglich ist, wie es bei der Saphirplatte der Fall war.

4.1.3.4 Metallbänder

Trotz der Erfolge in der Entwicklung von keramischem Plattenmaterial besteht weltweit die Meinung, ein verbreiteter, kommerziell rentabler Einsatz der Supraleitung sei nur mit YBCO beschichteten Metallbändern (coated conductors) möglich. Ausschlaggebend dafür sind die äußerst geringen Materialkosten und die vielseitigeren Einsatzmöglichkeiten. Diese Bandleiter sind sowohl zur verlustarmen Stromübertragung als auch im Magnetbau und als Basismaterial für Strombegrenzer geeignet. Um die notwendige biaxiale Textur auf diesem Material zu gewährleisten

werden weltweit zwei Verfahrenswege verfolgt. Eine Möglichkeit ist die Texturierung durch Walzen und Rekristallisierung, das so genannte RABiTS-Verfahren (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) [28]. Dadurch wird das Substrat, üblicherweise Nickel oder Nickellegierungen, selbst texturiert und muss vor der YBCO Beschichtung nur noch mit einer Diffusionssperrschicht versehen werden. Der zweite Weg ist das Aufbringen einer texturierten Pufferschicht mittels IBAD- oder ISD-Verfahren auf das Metallband. Dafür können billigere, handelsübliche Edelstähle und Legierungen verwendet werden. Für die in der Linearanlage durchgeführten Beschichtungen lagen ausschließlich Substrate mit texturierter Pufferschicht vor.

Die Oberflächenrauheit von unbehandeltem Metallband ist für die Abscheidung texturierter Pufferschichten zu groß. Daher muss es zu Beginn poliert werden, was an der TU München in einer eigens errichteten Elektropolituranlage durchgeführt wurde [29]. Anschließend erfolgte die Beschichtung des polierten Bandes. Die im Folgenden beschriebenen Metallbänder wurden teils im Zentrum für Funktions- und Werkstoffe (ZFW) in Göttingen mit einem IBAD-YSZ-Puffer und teils am Lehrstuhl E10 der TU München mit einer ISD-Schicht versehen.

Zuerst werden Ergebnisse auf IBAD-gepufferten Edelstahlbändern dargestellt. Grundsätzlich ist bei Verwendung von Metallsubstraten aufgrund fehlender Transparenz für Infrarotstrahlung eine deutlich geringere Heizleistung nötig, um eine Substrattemperatur von 680°C zu erreichen. Nach Optimierung an Kleinproben wurde ein 20 cm langes Bandstück mit 350 nm YBCO beschichtet. Das Band war in der Mitte des Aufdampfbereiches, senkrecht zur Schiffchenreihe positioniert. Die resultierende j_c -Verteilung entlang der Bandmitte ist in Bild 30 dargestellt ist.

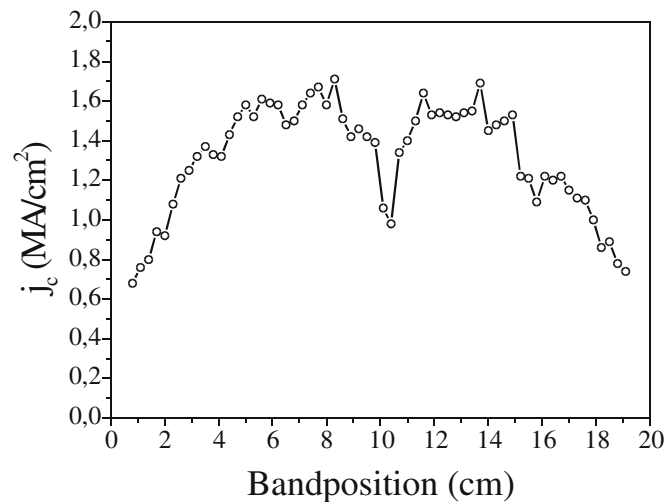


Bild 30

Kritische Stromdichte eines 350 nm dicken YBCO-Films auf einem Edelstahlband mit IBAD-Pufferschicht. Die induktive Messung erfolgte entlang der Mitte des 1 cm breiten Bandes.

Die j_c -Werte reichen von 0,7 bis 1,7 MA/cm². Zu den Rändern hin ist ein Abfallen der kritischen Stromdichte zu beobachten, wiederum verursacht durch eine geringere Substrattemperatur. Über eine Länge von 10 cm in der Bandmitte liegen die j_c -Werte relativ konstant um 1,6 MA/cm² mit einem Einbruch auf 1 MA/cm². Dies ist jedoch auf einen Defekt im Substrat und nicht auf ungenügendes Kristallwachstum zurückzuführen. Auf dem Band waren bereits mit dem Auge erkennbare Politurlöcher vorhanden, die vom YBCO nicht überwachsen werden können. Unter Berücksichtigung der Substratqualität stellt sich die YBCO-Beschichtung von Edelstahlbändern mit IBAD-Pufferschicht daher als unproblematisch dar.

Auf Metallsubstraten, auf denen die biaxiale Textur mit einer ISD-Pufferschicht erreicht wird, liegen die bisher erreichten kritischen Stromdichten deutlich niedriger als auf IBAD-Substraten. Mit Magnesiumoxid als Puffermaterial und poliertem Hastelloy als Trägerband wird als Höchstwert für YBCO-Schichten in resistiver Messung ein j_c von 0,79 MA/cm² angegeben [38]. Trotzdem ist die Weiterentwicklung der ISD-Technik für eine eventuelle Bandproduktion interessant, denn die Pufferschichten können mit geringem Aufwand und sehr hohen Beschichtungsraten hergestellt werden.

Bei der Abscheidung von YBCO auf Magnesiumoxid ist keine Diffusionsspererschicht notwendig. Allerdings sind etwas höhere Substrattemperaturen als für YSZ-Einkristalle oder IBAD-gepufferte Substrate erforderlich. Sie sollte nicht unter 670°C liegen. In Bild 21 ist ein REM-Bild der Oberfläche eines auf einer ISD-Schicht abgeschiedenen YBCO-Filmes gezeigt. Dabei handelt es sich um eine Kleinprobe (Hastelloyband, 1 x 1 cm) die mit 300 nm YBCO beschichtet wurde. Die für ISD typische schindelartige Struktur wird vom YBCO übernommen. Grundsätzlich beobachtet man bei ISD-Substraten, im Vergleich zu YBCO-Filmen auf Einkristallen, eine niedrigere Sprungtemperatur [39]. So auch im vorliegenden Film, der eine Sprungtemperatur von $T_c = 85,7$ K aufweist. Die gemessene kritische Stromdichte stellt mit $j_c = 0,55$ MA/cm² (induktive Messung) einen ausgezeichneten Wert dar [40]. Bei YBCO-Filmen auf ISD-Substraten nehmen die j_c -Werte mit der Schichtdicke zu (bis etwa 1µm), so dass der dargestellte Film als relativ dünn einzuordnen ist. Außerdem liegen die durch induktive Messung ermittelten kritischen Stromdichten stets unter den Werten aus resistiver Messung. Ursache hierfür ist die wesentlich erhöhte Anzahl der zu überwindenden Korngrenzen für die supraleitenden Kreisströme, da sie im Gegensatz zum Strompfad bei resistiver Messung auch senkrecht zur Schindelstruktur fließen müssen. Die Oxidationsmethode mit linear bewegter Sauerstoffdose ist somit auch für ISD-Substrate gut geeignet.

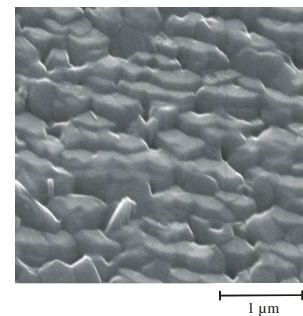


Bild 21: Oberfläche eines YBCO-Films auf einem ISD-Substrat.

4.2 Beschichtung mit Substratbewegung

Für eine Produktion von YBCO-Dünnschichten im industriellen Maßstab ist eine kontinuierliche Beschichtungstechnik unumgänglich. In der Linearanlage kann ein kontinuierlicher Betrieb realisiert werden, wenn während der Schichtabscheidung die Substrate durch den Beschichtungsbereich bewegt werden. Bei der Beschichtung von Substratplatten erhöht sich dadurch die Produktionskapazität der Anlage, während für die Herstellung von Bandleitern eine Substratbewegung sogar zwingend notwendig ist. Im Folgenden wird gezeigt, dass ein kontinuierlicher Beschichtungsprozess mit dem thermischen Ko-Verdampfen ohne Einbußen in der Qualität der Dünnschichten möglich ist. Die Substratbewegung erfolgt dabei durch die neu entwickelte Verschiebevorrichtung.

4.2.1 Keimung

Vor der Abscheidung werden die Substrate außerhalb des Depositionsbereichs in den Vorheizzonen positioniert und auf Prozesstemperatur geheizt. Da die Substrate in den Vorheizzonen durch ein Strahlungsblech auf der Unterseite vor Bedampfung geschützt sind, ist die Verwendung des Shutters während der Einregelung auf die Sollraten nicht mehr erforderlich. Dadurch erreicht man eine bessere Thermalisierung der Anlage, denn das Strahlungsgleichgewicht zwischen der Substratfläche und den Kammerwänden wird bei Beschichtungsbeginn nicht mehr durch das Öffnen eines dazwischen liegenden Shutters verändert. Bei stabilem Betrieb der Regelung beginnt dann die Beschichtung durch Einfahren der Substrate. Nach dem vollständigen Durchfahren des Beschichtungsbereiches wird die Zugrichtung geändert. Dabei wird das Substrat in den Vorheizzonen auf Temperatur gehalten. Die Anzahl der nötigen Durchläufe richtet sich nach der gewünschten Schichtdicke.

Die Geschwindigkeit, mit der die Substrate durch den Beschichtungsbereich bewegt werden, ist von zwei Bedingungen abhängig. Es muss zum einen gewährleistet sein, dass die Verweildauer in der 7 cm langen Vorheizzone ausreichend ist, um das Substrat auf Prozesstemperatur zu heizen. Ist die Temperatur bei Eintritt zu gering, gelingt das epitaktische Wachstum in den entscheidenden ersten Atomlagen nicht. Des Weiteren ergibt sich aus geometrischen Gründen eine Mindestgeschwindigkeit. Die Beschichtungsfläche wird durch die Strahlungsbleche der Vorheizzonen begrenzt, die einen Abstand von einigen Millimetern zur Substratoberfläche haben. Bei einer Substratbewegung parallel zur Schiffchenanordnung treffen daher zuerst Atome des vom Eintrittsort weitest entfernten Schiffchens auf das Substrat, die beiden anderen Elemente sind von der Blende abgeschattet. Erst im weiteren Verlauf der Bewegung gelangen dann die beiden anderen Atomsorten sukzessive auf die Substratoberfläche. Dieser so genannte Halbschatten ist in Bild 31 graphisch dargestellt.

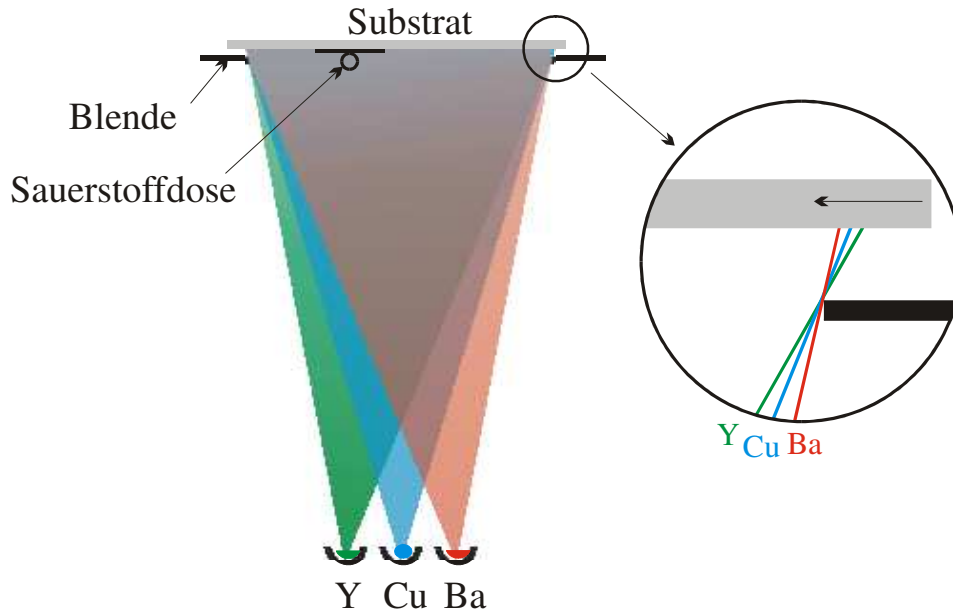


Bild 31 Entstehung des Halbschattens. Bei ballistischer Ausbreitung der Metallatome kommt es unter den Blenden zu einer örtlich variierenden Abschattung der Elemente (siehe Ausschnittsvergrößerung). Im Falle einer Substratbewegung erreichen die Metalle nacheinander das Substrat wodurch ein nicht-stöchiometrisches Elementverhältnis im Randbereich vorliegt.

Durch den Halbschatten liegt in der Phase des Ankeimens keine stöchiometrische Atomverteilung vor. Um die Ausbildung von Fremdphasen zu verhindern muss folglich der Halbschattenbereich mindestens in der Zeit durchlaufen werden, in der sich eine Einheitszelle bilden kann. Hieraus ergibt sich die Mindestgeschwindigkeit der Substratbewegung, die von Spaltbreite und Aufdampftrate abhängt. Die durchgeführten Beschichtungen erfolgten jeweils bei einer 5- bis 10-fach höheren Verschiebegeschwindigkeit.

Weiterhin ist eine Übersättigung mit Barium zu vermeiden. Durch seine kurze Diffusionslänge auf der Oberfläche wirkt überschüssiges Barium hemmend auf das epitaktische Wachstum. Darum sollte das Substrat von der Seite eingefahren werden, von der Yttrium als erstes Element auf das Substrat trifft. Eine Übersättigung mit Yttrium ist weniger kritisch, da die Diffusionslängen ausreichend groß sind um Ausscheidungen zu bilden. Das epitaktische Wachstum in der Keimphase ist dann kaum gestört.

Die Beschichtung von bewegten Substraten wurde erstmals an fünf YSZ-Einkristallen (1 x 1 cm) durchgeführt. Unter Verwendung der Einlegeplatten verteilten sie sich über die gesamte Breite des Substrathalters. Das Aufbringen des 30 nm dicken Yttria-Puffers erfolgte vor dem Prozess ohne Substratbewegung. Anschließend wurden die Substrate fünf Mal vollständig durch den Aufdampfbereich bewegt. Während der YBCO-Beschichtung betrug die Verschiebegeschwindigkeit 0,5 mm/s, so dass bei einer Aufdampftrate von 1,5 Å/s eine Schichtdicke von 300 nm erreicht werden konnte. Die gemessenen kritischen Stromdichten sowie die Oberflächenmorphologie der YBCO-Filme sind in Bild 32 dargestellt.

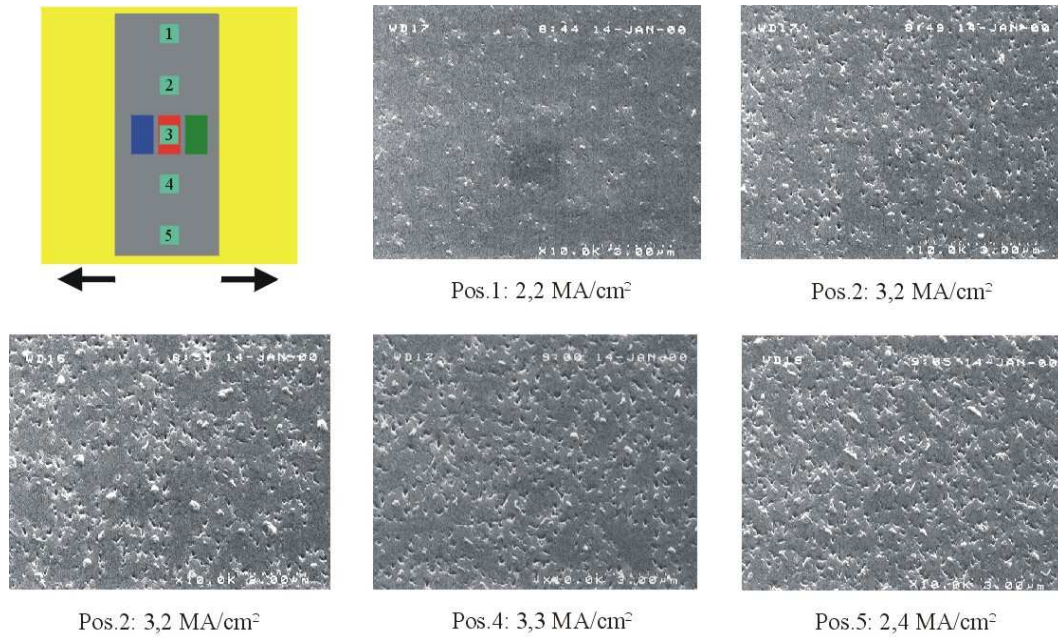


Bild 32 Oberflächenmorphologie und kritische Stromdichte von Filmen, die bei Substratbewegung auf YSZ-Substraten (1 cm^2) abgeschieden wurden. Die Zuordnung der Substratpositionen erfolgt nach dem oben links gezeigten Schema, in dem der Beschichtungsbereich gelb, die Einlegeplatten grau und die Projektion der Schiffchenposition dargestellt ist.

Die hohen kritischen Stromdichten von bis zu $3,3\text{ MA/cm}^2$ machen deutlich, dass die Bewegung keinen störenden Einfluss auf das epitaktische Wachstum hat, das Voraussetzung für gute supraleitende Eigenschaften ist. Ein unzureichendes Ankeimen der YBCO-Schicht kann mit der beschriebenen Prozessführung verhindert werden. Dies ist für die kontinuierliche Beschichtung von entscheidender Bedeutung. Die j_c -Werte der äußeren Proben sind aufgrund des Temperaturabfalls im Randbereich um ca. 35 % reduziert. Bei Beschichtung mit Substratbewegung ist eine Erhöhung des Heizstromes in der äußeren Schleife (III) nicht möglich, denn wegen der konzentrischen Bewicklung der Heizplatte wäre der Eintrittsbereich des Substrates dann ebenfalls stärker beheizt. Es käme zur Überhitzung und bei dem vorliegenden Sauerstoffpartialdruck wäre die YBCO-Phase nicht mehr stabil. Die Keimung würde misslingen. Eine Homogenisierung der Temperaturverteilung erreicht man daher nur durch eine auf die Substratbewegung optimierte Bewicklung der Heizplatte, d.h. die konzentrische Bewicklung muss vermieden werden.

Als weiterer kritischer Parameter bei der Beschichtung mit Substratbewegung stellt sich die Substrattemperatur in den Vorheizzonen dar, wenn nach einem Durchgang bereits eine dünne YBCO-Schicht auf dem Substrat gewachsen ist. Nach dem Diagramm von Bormann [8] ist gesintertes YBCO-Vollmaterial bei einem Sauerstoffpartialdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar nur für Temperaturen unterhalb 620°C stabil. Eine Temperaturmessung während des Prozesses ist in den Vorheizzonen jedoch nicht möglich. Am Substrat befestigte Messfühler können bei Substratbewegung nicht eingesetzt werden und der Bereich ist für die Wärmebildkamera nicht einsehbar. Einzige Möglichkeit diesen

Parameter zu kontrollieren stellen Kalibrationsmessungen dar, in denen die Substrattemperatur in Abhängigkeit von der Heizleistung aufgenommen wird. Die besten Beschichtungsergebnisse wurden bei ca. 640°C erhalten. Das bestätigt einerseits die Annahme, dass eine zu niedrige Temperatur bei Wiedereintritt in den Depositionsbereich das Wachstum stört. Andererseits sind die hergestellten Dünnschichten offensichtlich stabiler gegen Zerfall bei hohen Temperaturen als Sintermaterial, was durch die erforderliche Überwindung der Kristallisationsenergie erklärbar ist. Eine Verschlechterung der Filmqualität tritt bei Substrattemperaturen von ungefähr 650°C in den Vorheizzonen ein.

4.2.2 Stöchiometrie

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 dargelegt, variiert die Zusammensetzung des Metaldampfes lokal im 20 x 20 cm großen Beschichtungsbereich. Die Substratbewegung erfolgt nun in der Richtung, in der die Stöchiometrievariation am stärksten ist, nämlich parallel zur Schiffchenanordnung. Dadurch erhalten die Filme eine mittlere Stöchiometrie, was an der Oberflächenmorphologie der in Bild 32 gezeigten YBCO-Filme sichtbar wird. Die Ausscheidungsdichte auf der Oberfläche der Filme ist vergleichbar. Nur der äußerste Film auf Position 1 weicht etwas ab und hat weniger Yttriumoxid-Ausscheidungen, die sich im REM-Bild als Poren zeigen. Das wurde in diesem Beschichtungsprozess durch die veränderte Abstrahlcharakteristik des Yttrium-Schiffchens aufgrund von Oxidbildung verursacht.

Ob die Stöchiometrie über die gesamte Schichtdicke hinweg homogenisiert ist, konnte aber bisher nicht geklärt werden. Aufgrund der äußerst geringen Diffusionslängen in einem kristallinen Festkörper wäre keine Homogenisierung zu erwarten. In diesem Sinne ließe sich auch die Breite der supraleitenden Übergänge interpretieren. Die Übergangsbreiten sind mit $\Delta T = 0,8$ K im Vergleich zu Filmen, die mit dem Drehtellerverfahren hergestellt wurden, etwa doppelt so groß. Dafür könnte ein Aufbau mit Schichten unterschiedlicher supraleitender Eigenschaften, verursacht durch variierende Stöchiometrie, verantwortlich sein. Andererseits ist Festkörperdiffusion in Form von Oberflächendiffusion aus den Ausscheidungen während des Schichtwachstums denkbar. Die Ausscheidungen könnten dabei als Reservoir dienen. Im Falle von Kupferoxid wurde derartige Verhalten bereits beobachtet [42]. Dabei wurde während einer Beschichtung die Kupferrate stetig reduziert, beginnend mit einem Kupferüberschuss und endend mit einer kupferdefizitären Rate. Die zeitlich gemittelte Rate entsprach dabei einer optimalen Rate. Dieser Film unterschied sich in keiner Weise von optimal prozessierten Filmen. Bei Yttriumoxid ist dieser Mechanismus aber eher fraglich, denn die Bindungsenergie ist deutlich größer als bei von Kupferoxid. Eine Untersuchung der YBCO-Filme mit einem hochauflösenden Transmissions-Elektronen-Mikroskop wäre zur Klärung des Wachstumsmechanismus notwendig.

4.2.3 Schichtdickenvariation

Durch die Abstrahlcharakteristiken der Verdampferschiffchen kommt es zu einer Schichtdickenvariation auf der Beschichtungsfläche. Ausgehend vom Zentrum des Beschichtungsbereiches, bei dem die maximale Schichtdicke erreicht wird, nimmt die Dicke der Filme zu den Rändern hin ab. Sollen die großflächigen YBCO-Filme für den Bau eines Strombegrenzers geeignet sein, kann eine Schichtdickenvariation von höchstens 10 % toleriert werden. Hintergrund ist die kritische Stromtragfähigkeit I_c , die sich in den strukturierten Leiterbahnen über die gesamte Länge hinweg nur wenig ändern sollte. Beim Schaltvorgang eines Strombegrenzers wird ein homogener Übergang in den resistiven Zustand angestrebt, ein lokaler Quench an einer Schwachstelle führt meist zur Zerstörung der Leiterbahn.

Bei Substratbewegung während der Abscheidung wird die Schichtdickenvariation in Richtung der Bewegung kompensiert. Das verbleibende Dickenprofil zeigt sich senkrecht zur Bewegungsrichtung. Eine Abschätzung, in welcher Form die Schichtdicke sich mit dem Abstand vom Zentrum der Substratfläche verringern wird, ist einfach durchzuführen. Ausschlaggebend ist der richtungsabhängige Massenfluss von den Verdampferschiffchen zum Substrat. Dessen Charakteristik ist einfach durch Betrachtung der effektiven Flächen von Quellenoberfläche und Substratfläche, sowie dem Abstand von Schiffchen zu Substrat beschreibbar. Alle diese Größen sind abhängig vom Winkel Θ zwischen der Normalen der Quellenoberfläche und dem betrachteten Substratpunkt. Für tropfenförmig einschmelzendes Kupfer ergibt sich eine $\cos^3\Theta$ -Charakteristik, im Falle der eben einschmelzenden Yttrium- und Bariumschiffchen eine $\cos^4\Theta$ Proportionalität. In einfacher Näherung sollte die Schichtdickenvariation daher eine $\cos^n\Theta$ Charakteristik haben, mit einem Exponenten $n = 3-4$. In Bild 33 werden Messergebnisse mit dieser Überlegung verglichen. Die Messpunkte wurden auf beschichteten Substraten gewonnen, in die auf einer Hälfte ein Steg photolithographisch strukturiert wurde. Die Schichtdicke entlang des Steges wurde dann mit einem Profilometer (Hersteller Tencor) vermessen.

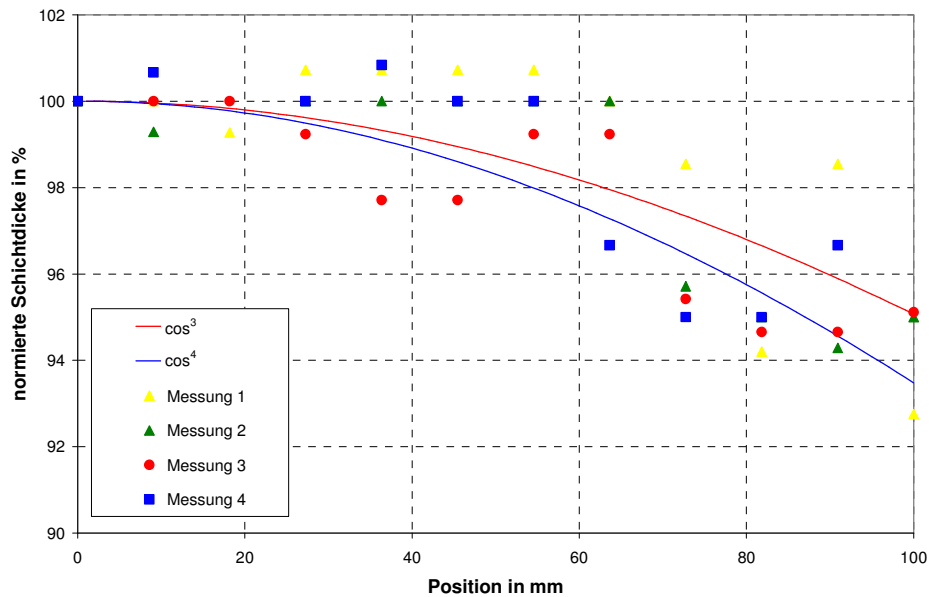


Bild 33 Schichtdickenvariation im Beschichtungsbereich. Dargestellt sind normierte Messwerte mehrerer Messungen an beschichteten Platten (Symbole) und die theoretisch zu erwartenden Variationen (Kurven). Die Position der Messpunkte entspricht dem Abstand vom Beschichtungszentrum senkrecht zur Richtung der Schiffchenanordnung.

Die gemessene Schichtdickenvariation folgt den oben ausgeführten Überlegungen und die Messpunkte gruppieren sich um die Kurven mit $\cos^3\Theta$ - bzw. $\cos^4\Theta$ -Proportionalität. Mit einer maximalen Abweichung am Substratrand von 6,5 % liegen sie zudem in der geforderten Toleranz.

4.2.4 Substratplatten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass bei Substratbewegung YBCO-Filme auf Kleinproben mit ausgezeichneten supraleitenden Eigenschaften hergestellt werden können. Sowohl die Stöchiometrie als auch die Schichtdicke wird wie beschrieben homogenisiert. Wendet man dieses Vorgehen auf große Substratplatten an, ist zu erwarten, dass die Homogenität der j_c -Verteilung sich im Vergleich zu der in Bild 26 gezeigten Saphirplatte weiter verbessert. Dann können die für technische Anwendungen gestellten Anforderungen erreicht werden, was bisher einzig mit einer Drehtelleranlage möglich ist [10].

Die Prozessführung bei Verwendung großer Substratplatten ist identisch zu der bei Kleinproben. Die Substrate liegen in den Schlittenmodulen und sind mit rechteckigen, 2 mm breiten Metallrahmen festgeklemmt, um ein Verrücken während der Substratbewegung zu verhindern. Die Heizleistung muss auf der gesamten Heizplatte der Strahlungsdurchlässigkeit von Saphir angepasst werden. Die Verschiebegeschwindigkeit ist auf 0,3 mm/s reduziert, so dass bereits nach 3-maligem Verfahren durch den Aufdampfbereich eine Schichtdicke von 300 nm erreicht ist. Um den Temperaturgradienten in den Randbereichen zu vermindern wurden an der Vorder- und Hinterseite des Beschichtungsbereiches Blenden befestigt. Die j_c -Verteilung zweier

10 x 20 cm großer Substratplatten, die in einem Prozess mit YBCO beschichtet wurden, ist in Bild 34 dargestellt.

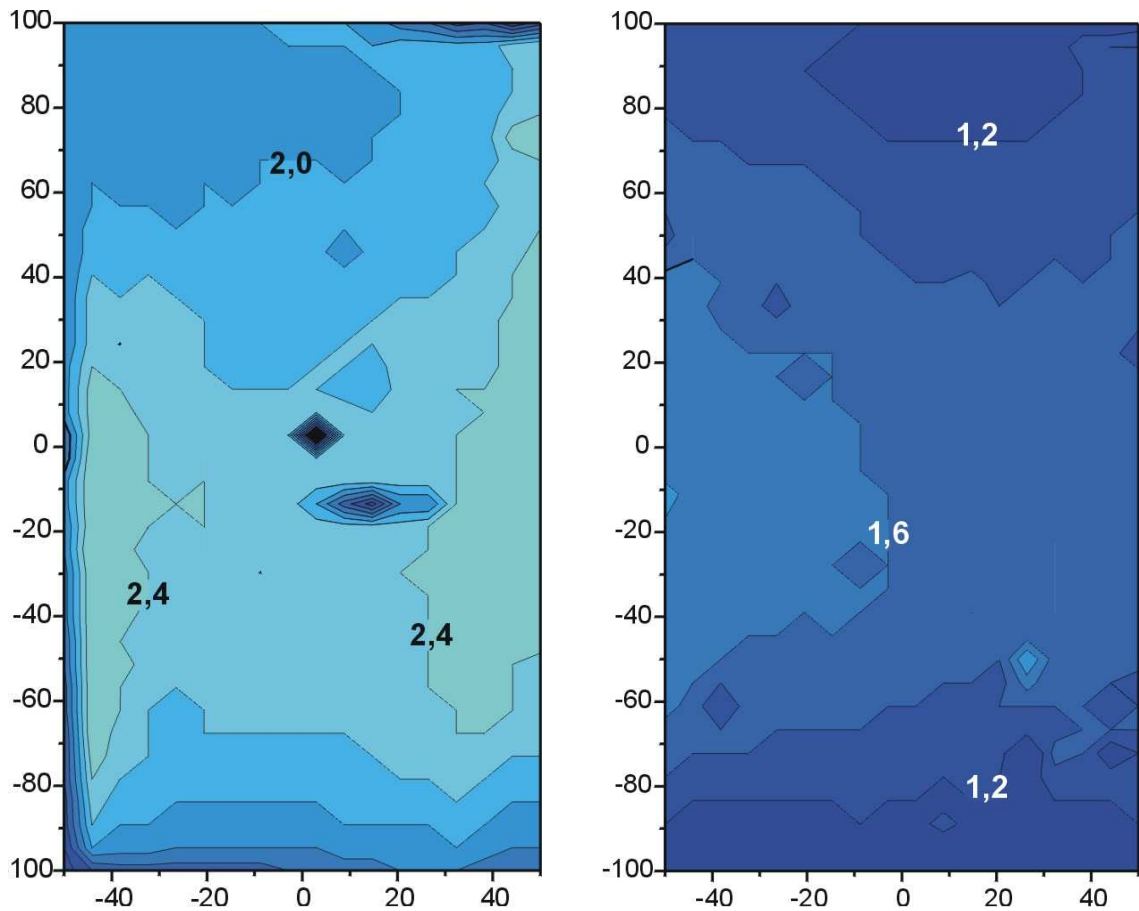


Bild 34 j_c -Verteilung auf zwei 10 x 20 cm großen Substraten, die zusammen in einem Prozess mit einem 300 nm dicken YBCO-Film beschichtet wurden. Auf der linken Seite handelt es sich um eine Saphir-Platte, rechts ist eine Aluminiumoxid-Keramik mit IBAD-Pufferschicht gezeigt. Die kritische Stromdichte ist in MA/cm^2 angegeben, der Abstand der Höhenlinien beträgt $0,2\text{MA}/\text{cm}^2$.

Bei den Substraten handelt es sich jeweils um eine Saphir- und eine Aluminiumoxid-Keramik-Platte. Die j_c -Verteilungen auf beiden Platten sind sehr homogen. So ist auf Saphir bei einer mittleren kritischen Stromdichte von $j_c = 2,2 \text{ MA}/\text{cm}^2$ die Abweichung kleiner als 10 %. Der Mittelwert auf der Aluminiumoxid-Keramik liegt bei $j_c = 1,4 \text{ MA}/\text{cm}^2$ mit einer Variation von 14 %. Dies deutet auf einen hohen Entwicklungsstand bei biaxial texturierten Pufferschichten mit dem IBAD-Verfahren hin. Weiterhin sichtbar ist der Gradient in den Randbereichen, in denen die kritische Stromdichte um 20-30 % abnimmt. Zudem ist im Gegensatz zur Saphirplatte auf der Keramik kein „Bedampfungsloch“ vorhanden. Die 20 nm dicke Yttria-Pufferschicht wurde vor der YBCO-Beschichtung in der Linearanlage aufgedampft.

Auf beiden Substraten liegt das j_c -Niveau jeweils um 40 % unter dem Beschichtungsergebnis bei nicht bewegtem Substrat. Das ist auf eine zu geringe

Substrattemperatur in den Vorheizzonen zurückzuführen. Es standen keine weiteren großflächigen Substrate zur Verfügung und so wurde eine sehr vorsichtige Beheizung der Vorheizzonen gewählt. Berücksichtigt man, dass bei Beschichtungen mit Kleinproben die Temperatur in den Vorheizzonen einen Parameter darstellte, dessen Optimierung diffizil und langwierig war, dann sollte sich die Qualität der Schichten ohne weiteres noch steigern lassen.

Mit der Beschichtung beider Platten konnte somit erstmals eine quasikontinuierliche Beschichtung auf einer Fläche von 20 x 20 cm durchgeführt werden. Die Homogenität der Schichten hinsichtlich der kritischen Stromdichte auf der gesamten Fläche entspricht den Anforderungen der geplanten Anwendung in einem Strombegrenzer. Die Gesamtprozessdauer betrug 80 Minuten, wobei nach 30 min die Schiffchen nachgefüllt wurden. Damit ist der Nachweis erbracht, dass der Aufbau und die eingesetzten Komponenten geeignet sind, um im kontinuierlichen Betrieb YBCO-Schichten von hinreichender Qualität auf den relevanten Substraten abzuschneiden.

4.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das thermische Ko-Verdampfung mit linear bewegter Sauerstoffdose als Verfahren etabliert werden, mit dem auf sehr großen Flächen YBCO-Dünnschichten in der für technische Anwendungen erforderlichen Qualität abgeschieden werden können. Voraussetzung hierfür war die Lösung der Schwierigkeiten bei der Regelung der Bariumrate mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie. Das eingeführte geschlitzte Rohr ermöglicht ohne zusätzlichen apparativen Aufwand eine präzise, reproduzierbare Ratenregelung. Zudem wird mit dem Einsatz einer Wärmebildkamera die Kontrolle der Substrattemperatur wesentlich verbessert und eine bestmögliche Homogenität der Temperatur erreicht. Dies führte zu einer bisher nur mit dem Drehtellerverfahren übertroffenen Homogenität der j_c -Verteilung auf einer Fläche von 10 x 20 cm bei einem hohen Niveau von 3 MA/cm².

Zudem konnte erstmals auf solch großen Flächen ein quasikontinuierlicher Beschichtungsprozess durchgeführt werden. Da auch hier sehr homogene Filme mit kritischen Stromdichten um 2 MA/cm² demonstriert wurden, ist somit gezeigt, dass bei diesem Verfahren keine grundlegenden Hindernisse für eine kontinuierliche Beschichtung im industriellen Maßstab bestehen. An Kleinproben konnte nachgewiesen werden, dass bei Bewegung des Substrates ebenfalls Filme mit kritischen Stromdichten von über 3 MA/cm² erreicht werden.

Des Weiteren ist die Oxidationsmethode auch für Metallsubstrate geeignet, da hinsichtlich der kritischen Stromdichte Standardwerte anderer Abscheidungsverfahren erreicht werden. Somit wurden auch grundlegende Fragen zum Bau von Bandbeschichtungsanlagen geklärt. Derartige Anlagen werden bereits betrieben und zeigen viel versprechende Ergebnisse [43][44].

Als wesentliches technisches Problem stellt sich aber die Oxidation der Schiffchen dar, die die kontinuierliche Betriebsdauer auf 10 Stunden limitiert. Andere Gruppen

umgehen dies durch den Einsatz von Elektronenstrahlverdampfern zur Verdampfung der Metalle [45]. Aufgrund des erhöhten Platzbedarfes der Verdampfer haben die Quellen dann aber einen größeren Abstand zueinander und die Stöchiometrie wird auf der Beschichtungsfläche stärker variieren. Daher wurde ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Verdampfungstechnik verfolgt, der im nachstehenden Abschnitt beschrieben wird.

5 Beschichtung mit dem Elektronenstrahlverdampfer

Das quantitative Verdampfen von YBCO-Pulver aus einem Drehtiegel, bei Verwendung der linear bewegten Sauerstoffdose zur Oxidation, stellt eine neue Methode zur Herstellung von YBCO-Dünnschichten dar. Um die Eignung des Verfahrens für die Beschichtung auf großen Flächen festzustellen, sind zwei Gesichtspunkte besonders wichtig. Da eine Regelung der Einzelraten entfällt, ist die Filmzusammensetzung alleine durch die Stöchiometrie des Targetmaterials festgelegt. Es gilt zu klären, ob diese Stöchiometrie tatsächlich im Film abgebildet wird und ob sie reproduzierbar erreicht werden kann. Des Weiteren sollte die Stöchiometrie-Variation in der Aufdampffläche höchstens in einem zum thermischen Ko-Verdampfen vergleichbaren Bereich liegen. Für die Eignung zur Beschichtung von Plattenmaterial ist zudem die Abstrahlcharakteristik von Bedeutung, da durch diese die Schichtdickenvariationen der abgeschiedenen Filme bestimmt werden.

5.1 Verdampfungsvorgang

Für die grundlegenden Untersuchungen wurde das YBCO-Pulver von Hand zu einer kreisförmigen, etwa 1 cm breiten Spur im Ringrilltiegel verteilt. Der Elektronenstrahl wird mit den Ablenkfeldern über einen 2 cm^2 großen Verdampfungsbereich gerastert, wobei möglichst hohe Sweepfrequenzen (100 Hz) zu wählen sind. Dadurch vermeidet man ein Spritzen des feinen Pulvers aus dem Tiegel. Die Beschleunigungsspannung beträgt 7,5 kV, der Strahlstrom liegt im Bereich 400-450 mA. Nach Herstellerangabe hat der Elektronenstrahl einen Durchmesser von 1-2 mm.

Während des Verdampfens bildet sich über dem Verdampfungsbereich ein leuchtendes, etwa 5 cm hohes Plasma aus. Dessen Farbe setzt sich dabei entsprechend den Flammfarben der Metalle zusammen [6]. Die weiterhin betriebene AAS detektiert allerdings nur für Kupfer eine Absorption im entsprechenden Kanal. Dies deutet darauf hin, dass Yttrium und Barium außerhalb der Plasmazone überwiegend als Oxide vorliegen. Durch die Oxidation werden die Bindungsenergien der Elektronen geändert und dadurch die Absorptionslinie verschoben. Die AAS-Anlage detektiert daher nur atomar verdampfende Elemente. Im Falle von Kupfer ist die Absorptionsstärke bei vergleichbarer YBCO-Dampftrate für das Ko-Verdampfen und das quantitative Verdampfen ungefähr gleich. Somit könnte für eine Kontrolle der Gesamtrate weiterhin die Atom-Absorptions-Spektroskopie genutzt werden.

Die Elemente verdampfen bei dem vorgestellten neuen Verfahren zudem nicht gleichzeitig, wie verschiedene Beobachtungen zeigen. Steigert man langsam die Leistung des Elektronenstrahls, der auf YBCO-Pulver gerichtet ist, erhält man bereits bei wenigen hundert Watt Strahlleistung (7,5 kV, 30 mA) ein Signal auf einem in den

Dampf ragenden Schwingquarz. Hält man die Leistung auf diesem niedrigen Niveau konstant, scheidet sich auf einem Testsubstrat ein kupferfarbener, metallischer Film ab. Das bedeutet, dass Kupfer bereits bei relativ niedrigen Temperaturen aus dem Pulver verdampft. Für das Verfahren mit kontinuierlicher Nachförderung von Target-Pulver ist dann zu erwarten, dass bereits außerhalb des vom Elektronenstrahl überstrichenen Bereiches das Verdampfen von Kupfer einsetzt und das Pulver im weiteren Verlauf schnell an Kupfer verarmt. Mit zunehmender Verweildauer des Pulvers im Verdampfungsbereich wird dann vorwiegend der Bariumgehalt abnehmen bis schließlich auch Yttrium vollständig verdampft. Dies bestätigt ein weiteres Experiment, bei dem YBCO-Pulver bei unterschiedlichen Strahlleistungen verdampft wird. Diese sind so gewählt, dass im einen Fall geringe Rückstände im Tiegel verbleiben (7,5 kV, 300 mA), im anderen Fall eine vollständige Verdampfung erfolgt (7,5 kV, 420 mA). Eine anschließende EDX-Untersuchung der jeweils abgeschiedenen Filme ergibt Spektren gemäß Bild 35. Ist die Strahlleistung ausreichend hoch um rückstandsfrei zu verdampfen, sind Signale aller drei Elemente eindeutig vorhanden. Verbleiben hingegen Rückstände im Tiegel ist zwar Barium in vergleichbarer Menge nachweisbar, der dem Yttrium zuzuordnende Peak im Spektrum aber fehlt.

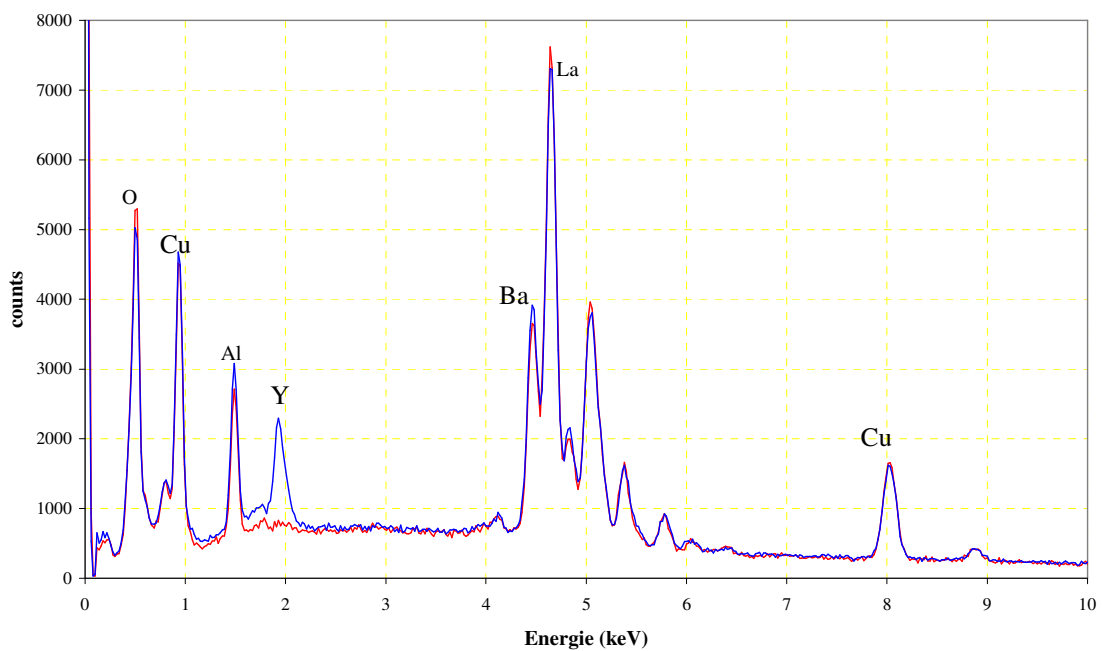


Bild 35 EDX-Spektren zweier YBCO-Filme, die mit unterschiedlichen Elektronenstrahl-Parametern hergestellt wurden. Ist die Strahlleistung ausreichend hoch, um das Targetmaterial vollständig zu verdampfen, ist Yttrium im Film nachweisbar (blaues Spektrum). Bleiben Rückstände im Tiegel, fehlt der dem Yttrium zuzuordnende Peak im Spektrum des Filmes (rotes Spektrum)

Der Verdampfungsvorgang stellt sich somit folgendermaßen dar: Bei Eintritt des Pulvers in den Sweepbereich des Elektronenstrahls wird die YBCO-Verbindung aufgebrochen und eine Schmelze entsteht, in der die Elemente in Form von Oxiden vorliegen. Das Oxid mit dem höchsten Dampfdruck, in diesem Falle Kupferoxid,

verdampft zuerst. In der weiteren Verweilzeit der Schmelze im Verdampfungsbereich nimmt auch deren Bariumanteil ab, bis schließlich stark mit Yttriumoxid angereichertes Material vorliegt, das über die Breite der ursprünglichen Pulverspur in kleinen Tropfen verteilt ist (Bild 36).

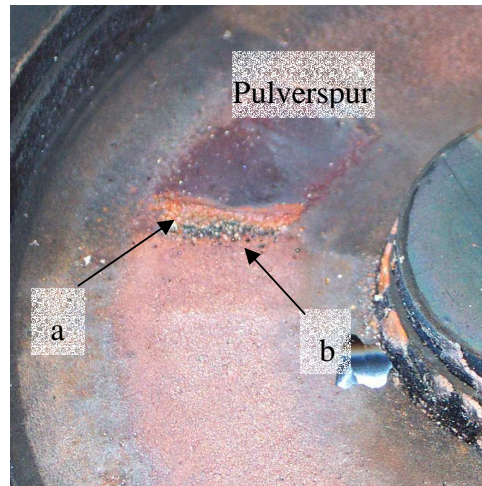


Bild 36 Pulverspur und Verdampfungsfront im Tiegel. Bei Eintritt des Pulvers in den vom Elektronenstrahl überstrichenen Bereich entsteht eine Schmelze (a). Kupfer und Barium verdampfen zuerst, bis schließlich stark mit Yttrium angereicherte Tröpfchen vorliegen (b). Bei ausreichend hoher Strahlleistung werden auch diese rückstandsfrei verdampft.

Die Verdampferleistung muss nun so hoch gewählt werden, dass auch Yttriumoxid vollständig verdampft wird und keine Rückstände zurückbleiben. Dann sollte sich durch kontinuierliches und gleichmäßiges Nachfördern von Verdampfungsgut ein stationärer Zustand erreichen lassen, in dem die Stöchiometrie der abgeschiedenen Filme der des Ausgangsmaterials entspricht. Wichtig ist dabei, dass alles Pulvermaterial verdampft wird. Kommt es zum Spritzen des Pulvers aufgrund nicht optimierter Strahlparameter, sollten Abweichungen in der Zusammensetzung der Filme auftreten. Dann verlässt bereits an Kupfer oder auch Barium verarmtes Material den Verdampfungsbereich und der stationäre Zustand ist nicht mehr gewährleistet.

5.2 Schichtdickenvariation

Beim thermischen Ko-Verdampfen wurde bereits gezeigt, dass die sich einstellende Schichtdickenvariation gut mit der Abstrahlcharakteristik der Schiffchen zu erklären ist. Prinzipiell wäre ein dem Verdampfen aus Schiffchen ähnliches Abstrahlverhalten auch beim quantitativen Verdampfen zu erwarten, denn auf den ersten Blick ähnelt die Schmelze einer aus vielen Tröpfchen bestehenden Fläche. Schichtdickenmessungen zeigen aber ein völlig anderes Abdampfen als von einer ebenen Fläche ($\cos^4\theta$ -Proportionalität), das zudem auch noch ratenabhängig ist. Bild 37 zeigt Ergebnisse von Schichtdickenmessungen an Kleinproben, die über eine Länge von 20 cm im Aufdampfbereich angeordnet waren, bei zwei unterschiedlichen Aufdampfzeiten.

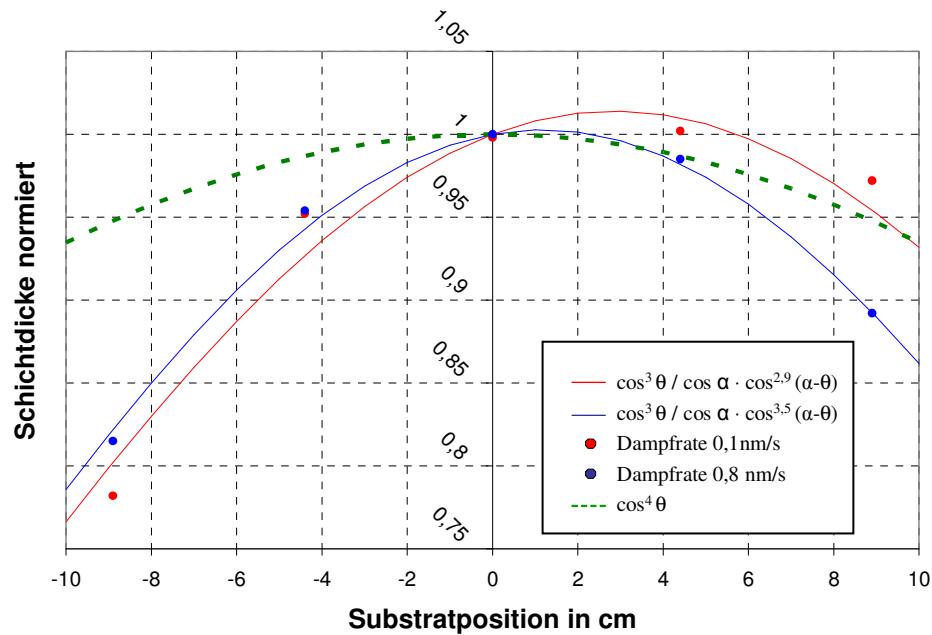


Bild 37 Schichtdickenvariation im Beschichtungsbereich beim quantitativen Verdampfen. Die Schichtdicken wurden an Kleinproben gemessen, die analog zu Bild 40 angeordnet waren. Im Vergleich zur Schichtdickenvariation des thermischen Ko-Verdampfens (höchstens $\cos^4 \theta$) erhält man eine asymmetrische und stärker gerichtete Abstrahlcharakteristik (rote und blaue Funktion)

Die Schichtdickenprofile sind nicht symmetrisch zur Mittelachse, die das Lot zum Verdampfungspunkt darstellt. Die Maxima sind aus der Mitte verschoben, wobei im Falle der niedrigeren Dampftrate die Verschiebung des Maximums stärker ist. Anhand des zum Vergleich eingetragenen Graphen mit $\cos^4 \theta$ -Proportionalität wird die starke Krümmung der Schichtdickenprofile deutlich, was auf eine erhöhte Richtwirkung der Dampfquelle hinweist.

Bei genauerer Betrachtung der Schmelze stellt man fest, dass der Radius der Tröpfchen, die sich aus dem aufgeschmolzenen YBCO-Pulver bilden, ausgehend vom Eintrittsort des Pulvers in den Verdampfungsbereich stetig abnimmt. Idealisiert man dieses Profil und nimmt eine schräge Fläche an, von der die Teilchen abdampfen, ist eine Asymmetrie der Dickenprofile die Folge (Bild 38).

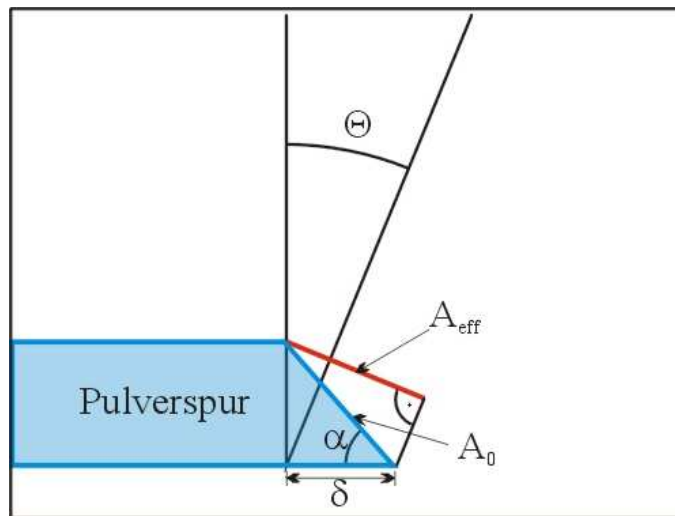


Bild 38 Verdampfen von schräger Fläche. Der Verdampfungsbereich beim quantitativen Verdampfen kann als schräge Fläche mit Neigungswinkel α idealisiert werden. Für einen Substratpunkt, der mit der Tiegelnormalen den Winkel θ einschließt, ist dann die effektive abdampfende Fläche A_{eff} relevant.

Der Neigungswinkel α der abstrahlenden Fläche A_0 ist durch die Höhe der Pulverspur und die Breite δ der Schmelze bestimmt. Eine einfache geometrische Betrachtung liefert die für die jeweilige Substratposition effektive abstrahlende Fläche A_{eff} , die proportional zum Faktor $\cos(\theta-\alpha)/\cos(\alpha)$ ist, mit dem Winkel θ der Substratposition zur Vertikalen. Der Einfluss des Abstandes zum Substrat geht weiterhin mit $\cos^2 \theta$ ein, die effektive Fläche des Substrates mit $\cos \theta$. Es ergibt sich die Proportionalität für die Abstrahlcharakteristik einer schräg stehenden Fläche:

$$I(\Theta) \propto \frac{\cos(\Theta - \alpha)}{\cos \alpha} \cdot \cos^3 \Theta \quad (5.1)$$

Die beobachtete stärkere Richtwirkung beim quantitativen Verdampfen kann mit dem Entstehen einer so genannten Knudsen-Schicht begründet werden [46]. Bei hohen Verdampfungsraten bildet sich über der Dampfquelle ein Bereich mit hoher lokaler Teilchendichte, und dadurch kleiner mittlerer freier Weglänge aus. Die abdampfenden Teilchen stoßen nach Verlassen der Targetoberfläche miteinander, was zu einer Änderung der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen führt. Senkrecht zur Targetoberfläche bewegen sich die Teilchen dann, im Vergleich zu einer Maxwellverteilung, mit einer höheren mittleren Geschwindigkeit. Dies führt zu einer stärkeren Richtwirkung und tritt bereits ein, wenn pro Teilchen drei Stöße zu erwarten sind [46]. Für die in Bild 37 gezeigten Kurven lässt sich aus der Massenflussdichte die Teilchendichte direkt über dem Verdampfungsbereich abschätzen [47]. Die mit der Teilchendichte verknüpfte mittlere freie Weglänge beträgt etwa 0,5 – 0,1 mm. Ein dreimaliges Stoßen der Dampfteilchen ist demnach sehr wahrscheinlich. In den

abgebildeten Kurven wird die aus der Knudsen-Schicht resultierende Richtwirkung durch einen Exponenten n berücksichtigt, der den Fitparameter darstellt. Den Neigungswinkel α hingegen erhält man direkt durch Vermessen des Schmelzbereiches. Die resultierende Proportionalität lautet

$$I(\Theta) \propto \frac{\cos^n(\Theta - \alpha)}{\cos \alpha} \cdot \cos^3 \Theta \quad (5.2)$$

Für die in Bild 37 gezeigten Anpassungskurven ergeben sich für den Exponenten Werte von $n = 2,9$ und $n = 3,5$.

Hinsichtlich der Beschichtung großer Flächen ist diese Schichtdickenverteilung problematisch. Ein Strombegrenzer erfordert für gutes Quenchverhalten eine homogene Verteilung der kritischen Stromstärke auf den Leiterbahnen, welche bei homogener j_c -Verteilung linear von der Schichtdicke abhängt. Diese aber überschreitet die maximal tolerierbare Abweichung von 10 % über die vorgesehene Beschichtungsfläche deutlich, wie Bild 37 zeigt. Eine Anwendung auf Platten, wie beim Ko-Verdampfen beschrieben, ist also fraglich. Bei der Bandbeschichtung spielt die Schichtdickenvariation hingegen keine Rolle, da das Band während des Prozesses durch den gesamten Beschichtungsbereich gefördert wird [43]. Jedes Bandstück überstreicht so jede Position der Beschichtungsfläche, wodurch Schichtdickenvariationen über die Länge des Bandes nicht auftreten.

5.3 Stöchiometrie

An ICP-Analysen von abgeschiedenen Filmen zeigt sich, dass selbst bei vollständigem Verdampfen des YBCO-Pulvers die Filmzusammensetzung gegenüber dem Ausgangsmaterial yttrium- und kupferdefizitär ist. Das bedeutet, dass beim quantitativen Verdampfen im Unterschied zur Ablation die Targetstöchiometrie nicht exakt abgebildet wird. In Bild 39 ist dies im ternären Phasendiagramm anhand der Zusammensetzung von abgeschiedenen Filmen dargestellt. Für alle Filme diente stöchiometrisches Y123-Pulver als Targetmaterial.

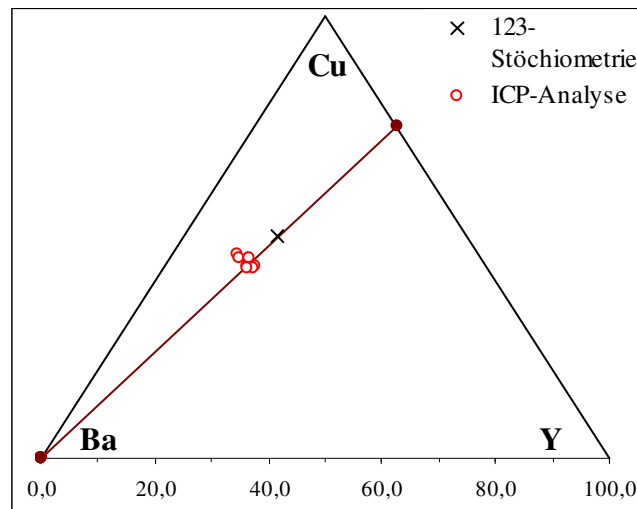


Bild 39 Graphische Darstellung der Filmzusammensetzung bei Verdampfen von 123-Pulver. Die Ergebnisse der ICP-Analysen sind im ternären Phasendiagramm gezeigt. Die eingetragene Gerade gibt die Stöchiometrien mit einem Y/Cu-Verhältnis von 1/3 wieder.

Bemerkenswert zunächst ist die gut reproduzierbare Zusammensetzung der Filme. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Streuung der Messwerte unter anderem auch durch nicht optimierte Strahlparameter verursacht ist, wie dies bei den anfänglichen Experimenten der Fall war. Dabei war ein Herausschleudern von Verdampfungsmaterial aus dem Tiegel zu beobachten. Die größte Variation der Filmstöchiometrie zeigt sich im Y/Cu-Verhältnis, das nach den ICP-Analysen in einem Bereich von 5 % um den mittleren Wert variiert.

Die aus der ICP-Analyse erhaltenen Filmstöchiometrien liegen im Phasendiagramm links unterhalb der 123-Zusammensetzung, haben also einen Bariumüberschuß. Nach Davis et al. [48] wird dies durch Rückstände auf dem Tiegel verursacht, die nach mehrmaligem Verdampfen ohne Tiegelerreinigung in Form einer sehr dünnen Schicht vorhanden sind. Die Konsequenz sei eine Veränderung der Filmzusammensetzung durch das zusätzliche Verdampfen dieser bariumhaltigen Rückstände. Bei den in Bild 39 gezeigten Analysewerten sind aber Filme, die sowohl mit gereinigtem Tiegel als auch mit verunreinigtem Tiegel hergestellt wurden, berücksichtigt. Die Beobachtung von Davis konnte somit nicht bestätigt werden. Zudem wäre dann auch eine Sättigung der sich bildenden Rückstände zu erwarten und bei ausreichend vielen Prozessen eine exakte Abbildung der Pulverstöchiometrie die Folge. Auch dies ist nach über 70 Beschichtungen nicht eingetreten.

Weiterhin auffallend ist das Mengenverhältnis von Kupfer zu Yttrium in den Filmen. Es entspricht in etwa dem Verhältnis der 123-Stöchiometrie, was durch die eingezeichnete Gerade mit einem Y/Cu-Verhältnis von 1/3 sichtbar wird. Offensichtlich geht Yttrium und Kupfer während des Verdampfungsvorganges durch einen für beide Elemente gleichen Mechanismus für den Substratbereich verloren.

Neben dem Abbildungsverhältnis von Target- zu Filmstöchiometrie ist für die großflächige Beschichtung die Homogenität der Filmzusammensetzung über den gesamten Beschichtungsbereich entscheidend. Um dies zu untersuchen wurden sieben Einkristallproben in einer Einlegeplatte beschichtet. Fünf der Substrate wurden senkrecht zur Front der Schmelze angeordnet, da in dieser Richtung die größte Abweichung erwartet wird. Als Targetmaterial kam bei dieser Untersuchung YBCO-Pulver zur Anwendung, das mit Kupfer und Yttrium angereichert war. Darum liegt die Stöchiometrie der Filme, wiederum durch ICP-Analyse bestimmt, in einem Bereich mit Kupfer- und Yttriumüberschuß. Die gefundenen Zusammensetzungen sind in Bild 40 in ein ternäres Phasendiagramm eingetragen.

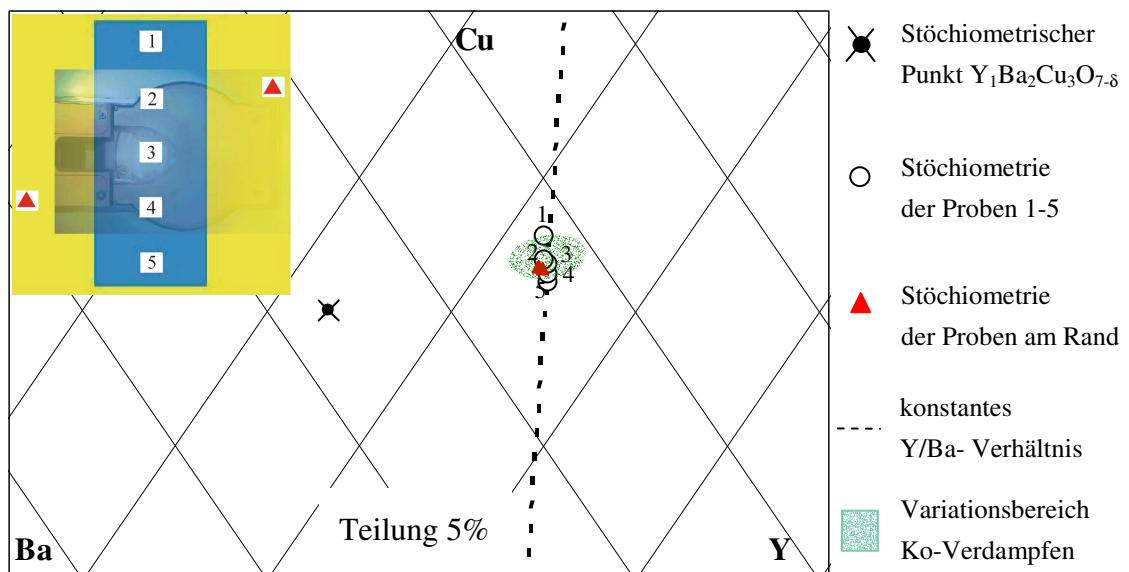


Bild 40 Stöchiometrievariation im Aufdampfbereich. Die Probenanordnung ist aus der oben links dargestellten Aufsicht auf den Beschichtungsbereich (gelb) mit darunter liegendem Elektronenstrahlverdampfer ersichtlich.

Auch beim quantitativen Verdampfen variiert die Stöchiometrie auf der Substratfläche. Während parallel zur Verdampfungsfront keine Änderung erkennbar ist (rote Dreiecke), weicht die Zusammensetzung bei den Filmen 1 bis 5 voneinander ab. Sehr deutlich ist die Änderung des Kupfergehaltes zu erkennen, der von Film 1 zu Film 5 hin abnimmt. Anhand der Geraden, die ein bleibendes Y/Ba-Verhältnis kennzeichnet, wird aber auch eine leichte Zunahme des Yttriumanteils im Verhältnis zum Ba-Anteil von Film 1 zu Film 5 sichtbar. Das schraffierte Gebiet zeigt nochmals die Stöchiometrievariation über den 20 x 20 cm großen Beschichtungsbereich beim thermischen Ko-Verdampfen aus Bild 23. Die Variation des Kupfergehaltes ist bei beiden Verdampfungsverfahren vergleichbar, das Y/Ba-Verhältnis weicht beim quantitativen Verdampfen hingegen deutlich weniger ab. Das bedeutet, dass mit dem quantitativen Verdampfen bezüglich der Homogenität der Filmstöchiometrie eine großflächige Beschichtung möglich sein sollte. Für die technische Beschichtung von Metallbändern wäre zudem ein Gradient im Kupfergehalt unbedenklich. Das Band durchläuft während der Schichtabscheidung in

mehreren Schleifen den gesamten Bedampfungsbereich [43]. Lässt man es von der Seite mit Kupferüberschuss zur Seite mit reduziertem Kupferanteil spulen, so homogenisiert sich der Kupfergehalt über die Schichtdicke (siehe Abschnitt 4.2.2).

Die Abweichung der Filmstöchiometrie von der Targetstöchiometrie und die Stöchiometrievariation über die Beschichtungsfläche hinweg kann qualitativ mit dem Verdampfungsvorgang erklärt werden.

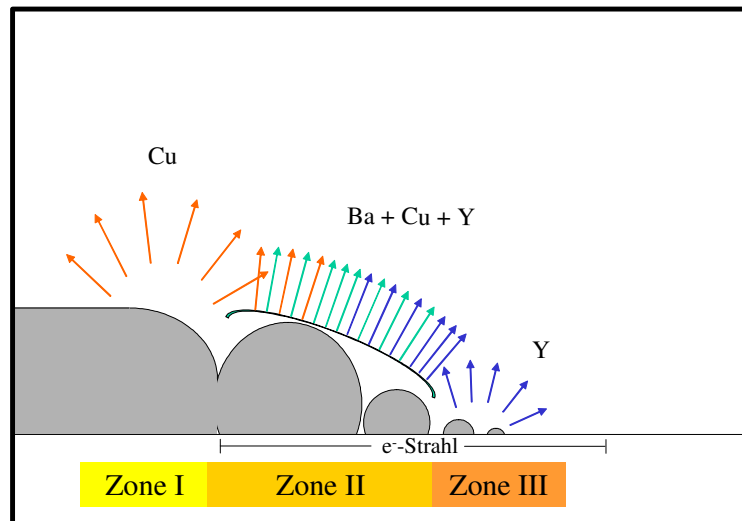


Bild 41 Schematische Darstellung des Verdampfungsvorgangs. Das Targetpulver (grau) wird durch die Drehbewegung in den vom Elektronenstrahl überstrichenen Bereich transportiert. Es bilden sich drei Zonen aus, die sich sowohl in der Abstrahlcharakteristik als auch in der jeweiligen Dampfzusammensetzung unterscheiden.

Kurz vor Eintritt des Targetpulvers in den vom Elektronenstrahl überstrichenen Bereich kann man ein Glühen des Pulvers beobachten. Wie bereits beschrieben, hat eine geringfügige Erhitzung des YBCO-Pulvers ein Abdampfen von Kupfer zur Folge, so dass vor der eigentlichen Verdampfungszone bereits ein gewisser Anteil des vorhandenen Kupfers verdampft (Zone I). Im vom Elektronenstrahl überstrichenen Bereich bildet sich zunächst ein Gebiet mit hoher Verdampfungsrate aus, aus der das verbliebene Kupfer, das Barium und auch Yttrium abdampfen wird. Die dabei entstehende hohe Teilchendichte nahe der Oberfläche führt zu einer stark vorwärts gerichteten Abstrahlung (Zone II). Schließlich bleiben vorwiegend aus Yttriumoxid bestehende, kleine Tröpfchen auf dem Tiegel zurück, die dann mit hoher Strahlleistung verdampft werden (Zone III). Es bilden sich somit drei getrennte Zonen aus, die sich sowohl in der Abstrahlcharakteristik als auch in der jeweiligen Dampfzusammensetzung unterscheiden. Die unvollständige Abbildung der Targetstöchiometrie in den Filmen kann auf die schwächere Richtcharakteristik in den Zonen I und III zurückgeführt werden, in denen Kupfer- bzw. Yttriumatome abdampfen. Für den der Beschichtungsfläche entsprechenden Raumwinkel geht dadurch Yttrium und Kupfer verloren und die Filmstöchiometrie weist einen erhöhten Bariumanteil auf. Die Variation der Filmzusammensetzung über die Beschichtungsfläche (Bild 40) wiederum

rührt von der räumlichen Trennung der Verdampfungszonen, die etwa 1 cm voneinander entfernt sind. Filme über Zone I (Film 1) werden einen höheren Kupferanteil aufweisen als Filme über Zone III (Film 5), entsprechendes gilt hinsichtlich des Yttriumgehaltes in entgegengesetzter Weise.

5.4 Beschichtung von Kleinproben

Bei der Verwendung von YBCO-Pulver mit 123-Stöchiometrie konnte keine kritische Sprungtemperatur der Filme über 60 Kelvin erreicht werden. Das ist bei der resultierenden Filmstöchiometrie auch nicht weiter verwunderlich. Eine Zusammensetzung der Filme mit Kupfer- und Yttriumüberschuss, wie sie für gute supraleitende Eigenschaften notwendig ist, lässt sich nur durch Änderung der Stöchiometrie des Ausgangsmaterials erreichen. Dies geschieht durch eine Zugabe von Yttrium- und Kupferoxidpulver (Cu_2O) zum YBCO-Pulver. Um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten, sollten die Korngrößen der drei Pulver nicht zu sehr voneinander abweichen. Die jeweilige Kupfer- und Yttriummenge, die dem idealstöchiometrischen Pulver (Y123) zugemischt wird, kann auf einfache Weise berechnet werden. Aus der ICP-Analyse von Filmen, die mit Y123 hergestellt wurden, erhält man die Anzahl der Atome N_{Film}^x ($x = \text{Y}, \text{Ba}, \text{Cu}$) der drei Elemente im Film. Bei Kenntnis der insgesamt verdampften Menge Y123 lässt sich das jeweilige Verhältnis k_x von Menge im Film N_{Film}^x zu Menge im YBCO-Pulver N_0^x bestimmen. k_x stellt damit den Übertragungsfaktor vom Ausgangsmaterial zum Substrat dar.

$$k_x = \frac{N_{\text{Film}}^x}{N_0^x} \quad (5.3)$$

Wird nun ein gewisses Mengenverhältnis von Yttrium bzw. Kupfer zu Barium im Film vorgegeben, muss das Ausgangsmaterial unter Berücksichtigung des Übertragungsfaktors k_Y bzw. k_{Cu} entsprechend angereichert werden. Die Yttrium- und Kupfermenge ΔN^x , die dem YBCO-Pulver zuzumischen ist, berechnet sich nach

$$\frac{(N_0^x + \Delta N^x) \cdot k_x}{N_0^{\text{Ba}} \cdot k_{\text{Ba}}} = \frac{N_{\text{Film}}^x}{N_{\text{Film}}^{\text{Ba}}} \quad (5.4)$$

In Bild 42 ist die Stöchiometrie einiger Filme im Phasendiagramm dargestellt, die mit unterschiedlicher Targetzusammensetzung hergestellt worden sind. Der Vergleich mit den ebenfalls eingetragenen errechneten Stöchiometrien zeigt eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Messgenauigkeit der ICP-Analyse, die etwa 1-2 % beträgt. Weiterhin ist zu erwähnen, dass es keine Rolle spielt, ob Yttrium oder

Yttriumoxid zugemischt wird. Auch das Verdampfen von gesintertem und anschließend gemahlenem Material ergibt die berechnete Zusammensetzung im Film.

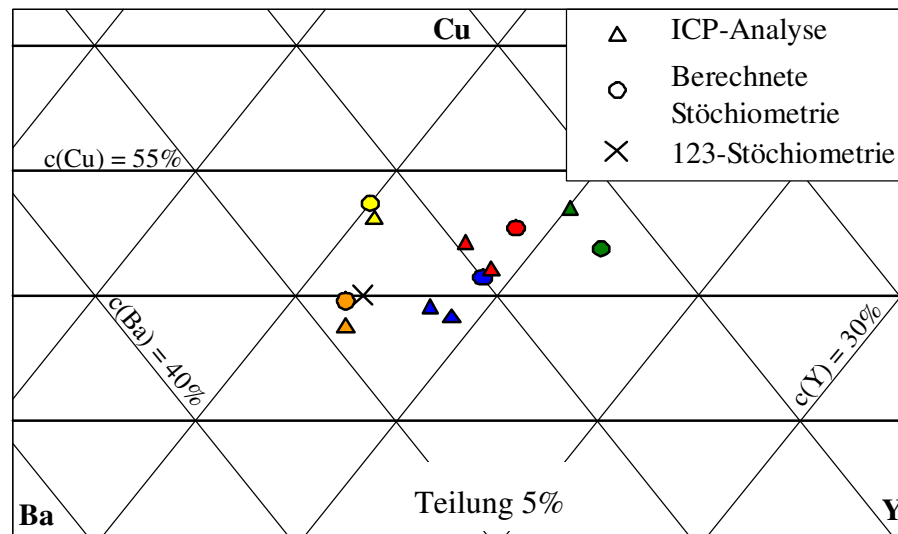


Bild 42 Zusammensetzung von Filmen, die mit überstöchiometrischen Targetpulver hergestellt wurden. Die Symbole gleicher Farbe zeigen jeweils die berechnete Stöchiometrie (Kreise) und die durch ICP-Analyse festgestellte Zusammensetzung (Dreiecke) der Filme an.

Mit korrigierter Targetzusammensetzung lassen sich YBCO-Dünnschichten mit Sprungtemperaturen bis $T_c = 87$ K und kritischen Stromdichten bis $j_c = 2,4$ MA/cm² abscheiden. Damit ist das Niveau der etablierten Verdampfungsverfahren erreicht. Die Substrattemperatur sowie der Sauerstofffluss in der Dose sind identisch mit den Werten beim Ko-Verdampfen. Auch hinsichtlich der Oberflächenmorphologie ist kein Unterschied erkennbar. Eine Änderung in den Wachstumsbedingungen im Vergleich zum Ko-Verdampfen aufgrund der Verdampfung von Oxiden ist auch nicht zu erwarten. Denn selbst beim Ko-Verdampfen werden die auf der Substratoberfläche auftreffenden Konstituenten nicht in metallischer Form diffundieren können. Dafür ist zu viel Sauerstoff an der Oberfläche gebunden. Das bedeutet, dass sich die für das Kristallwachstum wichtige Oberflächendiffusion der Konstituenten bei beiden Verfahren nicht unterscheiden sollte.

Die Breite des supraleitenden Übergangs ist sogar nur etwa halb so groß wie die von Filmen, welche mit thermischem Ko-Verdampfen hergestellt wurden. Sie beträgt bei dem in Bild 43 gezeigten Film nur 0,4 K und deutet auf einen homogenen Schichtaufbau hin, d.h., die Stöchiometrie variiert über die Schichtdicke nur gering.

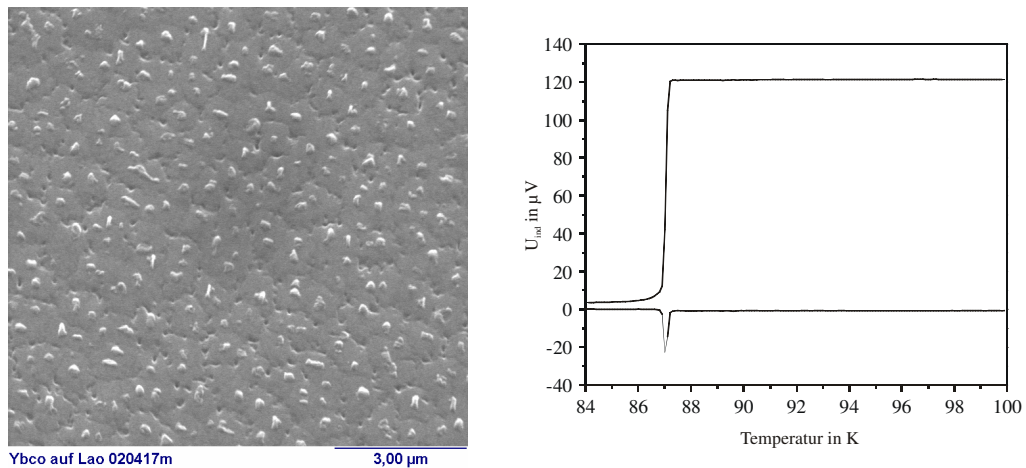


Bild 43 Oberflächenmorphologie und Übergangskurve eines mit dem Elektronenstrahlverdampfer hergestellten YBCO-Filmes. Der 320 nm dicke Film wurde auf ein mit CeO_2 -Puffer beschichtetes Lanthanaluminat-Substrat abgeschieden.

5.5 Nachfüllung

Für die beschriebenen Beschichtungen auf Kleinproben genügt es, in den drehbaren Tiegel eine Menge von etwa 4 g YBCO-Pulver einzulegen, um Schichtdicken bis 600 nm zu erreichen. Das Pulver wird in einer 1 cm breiten und 1-2 mm hohen Spurringförmig verteilt und bei einer vollständigen Tiegelumdrehung verdampft. Um einen kontinuierlichen Beschichtungs-Prozess zu ermöglichen ist jedoch eine Nachfüllvorrichtung notwendig. Dazu wurde ein Trichter über dem Drehtiegel montiert, aus dem YBCO-Pulver rieselt. Zwischen dem Auslass, der einen Durchmesser von 1 cm hat, und der Tiegeloberfläche ist ein Spalt von etwa 1 mm. Dreht sich der Tiegel, wird eine Spur in der Breite der Auslassöffnung und der Dicke des Spaltes erzeugt. Diese Spur ist sehr gleichmäßig, was zu einer konstanten Verdampfungsrate führt. Zu beachten ist, dass die Korngröße einen entscheidenden Einfluss auf die Funktion dieser Nachfüllmethode hat. Das Pulver mit $2 \mu m$ Korngröße muss aufgrund des sich einstellenden geringen Böschungswinkels ständig mit einem Spatel gerührt werden, d.h., eine selbständige Nachfüllung ist nicht möglich. Gut geeignet ist ein Pulver mit Korngröße von etwa $300 \mu m$. Dies lag jedoch nur in kleinen Mengen und in nicht korrigierter Stöchiometrie vor, so dass hochwertige supraleitende Dünnschichten im kontinuierlichen Verfahren bisher nicht hergestellt werden konnten.

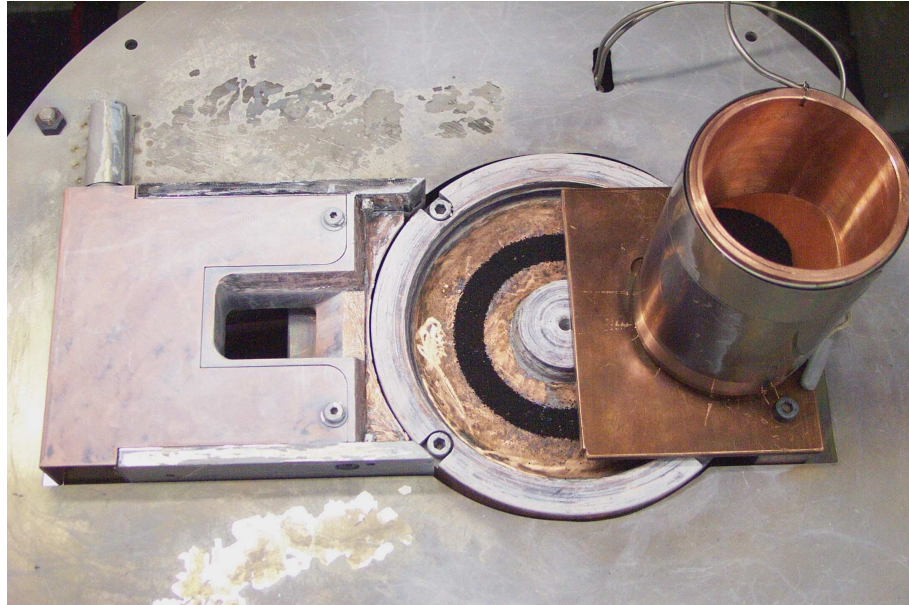


Bild 44 Foto des Elektronenstrahlverdampfers mit Drehtiegel und beheizbarem Nachfülltrichter. Das schwarze YBCO-Pulver wurde durch eine vollständige Drehung des Tiegels zu einer ca. 1 cm breiten kreisrunden Spur geformt.

Insgesamt stellt sich die Nachfüllung mit dem Pulver mit 300 μ m Korngröße als problemlos dar. Die Elektronenstrahlparameter konnte soweit optimiert werden, dass das Pulver rückstandsfrei verdampft wird und die Nachfüllung über einige Umdrehungen des Tiegels einwandfrei funktioniert.

Im Trichterdesign muss allerdings das Verhalten des Pulvers bei hohen Dampfströmen berücksichtigt werden. Grundsätzlich konnten mit quantitativem Verdampfen Dampfströme bis 8 nm/s realisiert werden. Dies ist ohne Spritzen aber nur möglich, wenn das Pulver zuvor mit dem Elektronenstrahl ausgeheizt wurde, d.h., wenn kein Wasserfilm auf der Oberfläche der Körner ist. Für einen praktikablen Prozess wurden zwei Lösungsansätze untersucht.

In der unmittelbaren Umgebung des Elektronenstrahles herrschen sehr hohe Temperaturen. Das kann zum selbständigen Ausheizen genutzt werden. Wichtig ist jedoch, dass das Pulver in einer einlagigen Spur ausgebreitet ist. Ist die Pulverspur dick, stapeln sich die Körner und aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit zwischen den Körnern kann nur die oberste Lage vom Wasserfilm befreit werden. Um bei einer einlagigen Pulverspur weiterhin hohe Raten zu gewährleisten, muss diese dann entsprechend verbreitert sein. Solch eine breite Spur lässt sich deutlich besser verdampfen und Raten bis 2 nm/s konnten ohne sichtbares Spritzen des YBCO-Pulvers erreicht werden. Durch eine einfache Änderung der Trichtergeometrie, d.h. einen breiteren Auslass, kann man die Verdampfung somit verbessern.

Die andere Möglichkeit zur Entfernung des Wasserfilms ist das aktive Ausheizen des Pulvermaterials. Dazu wurde ein Trichter entworfen, der mit einem Thermocoax-Heizdraht umwickelt ist. Damit kann das im Trichter befindliche Material vor dem Aufdampfen bei Temperaturen bis 400°C im Vakuum ausgeheizt werden. Der Vorteil

dieser Vorgehensweise ist die Vermeidung von zusätzlichem Wasserdampf während des Beschichtungsprozesses, wie es bei Verwendung unbehandelten Pulvers der Fall ist. Mit dem beheizten Trichter konnten ohne weitgehende Optimierung ebenfalls Dampfraten bis 2 nm/s erreicht werden.

5.6 Zusammenfassung

Das Verfahren des quantitativen Verdampfens stellt eine neue Methode zur Abscheidung hochwertiger YBCO-Dünnschichten dar. Es ist erstmals gelungen, durch die Verdampfung von YBCO-Pulver mit einem Elektronenstrahlverdampfer Filme mit kritischen Stromdichten bis $2,4 \text{ MA/cm}^2$ herzustellen. Als Ausgangsmaterial dient dabei mit Yttrium und Kupfer definiert angereichertes YBCO-Pulver. Das Pulver wird mittels eines drehbaren, wassergekühlten Tiegels in den Verdampfungsbereich nachgefördert und vollständig verdampft. Die Oxidation erfolgt wie beim thermischen Ko-Verdampfen mit einer linear bewegten Sauerstoffdose.

Um die Eignung der Verdampfungsmethode zur großflächigen Abscheidung festzustellen, wurde die Schichtdicken- und Stöchiometrievariation auf einer Fläche von $20 \times 20 \text{ cm}$ untersucht. Aufgrund der stark gerichteten Abstrahlung der verdampfenden Konstituenten kommt es zu einer Variation der Schichtdicke von bis zu 20 %. Die Stöchiometrie ist auf der Beschichtungsfläche ausreichend homogen um hochwertige YBCO-Filme herzustellen. Für Beschichtungen sollte daher die gesamte Fläche nutzbar sein.

Der kontinuierliche Betrieb der Verdampfungsquelle wird durch die Nachfüllung von Targetpulver aus einem beheizbaren Trichter ermöglicht. Damit ließen sich Dampfraten von 2 nm/s ohne sichtbares Spritzen aus dem Tiegel erreichen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung von großflächigen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Dünnschichten auf einkristallinen und technischen Substraten im kontinuierlichen Betrieb.

Mit dem Verfahren des thermischen Ko-Verdampfens bei Verwendung einer linear bewegten Sauerstoffdose können hochwertige supraleitende Dünnschichten auf allen gängigen Substraten abgeschieden werden. Voraussetzung hierfür war die Stabilisierung der Ratenregelung mit Atom-Absorptions-Spektroskopie hinsichtlich Regelverhalten und Reproduzierbarkeit. Zusammen mit dem erstmaligen Einsatz einer Wärmebildkamera zur Kontrolle der Substrattemperatur über dem gesamten Beschichtungsbereich führte dies auf Einkristallsubstraten zu YBCO-Dünnschichten, die eine homogene Verteilung der kritischen Stromdichte auf einer Fläche von $10 \times 20 \text{ cm}$ mit Werten von $j_c=3 \text{ MA/cm}^2$ ($77\text{K} / 0\text{T}$) erreichten.

Die kontinuierliche Beschichtung wird mit einer neu entwickelten Verschiebevorrichtung möglich, mit der die Substrate während der Abscheidung durch den Beschichtungsbereich bewegt werden. Die Substratbewegung beim Beschichtungsprozess beeinträchtigt die Schichtqualität dabei nicht. An Kleinproben konnten auch hier j_c -Werte über 3 MA/cm^2 ($77\text{K} / 0\text{T}$) erreicht werden. Das bildet die Grundlage für eine erstmals gelungene, kontinuierliche Beschichtung von zwei Substratplatten von je $10 \times 20 \text{ cm}$ Größe in einem Prozess. Die Verteilung der kritischen Stromdichte auf der gesamten beschichteten Fläche ist sehr homogen bei Werten bis $2,2 \text{ MA/cm}^2$ ($77\text{K} / 0\text{T}$) und erfüllt somit die Anforderungen, wie sie an das Ausgangsmaterial für Strombegrenzer gestellt werden. Damit sind die technologischen Voraussetzungen geschaffen, um in einem Prozesslauf bis zu fünf Substratplatten zu beschichten. Kombiniert mit einem Schleusensystem könnte die Produktivität im Vergleich zur Einzelbeschichtung dadurch deutlich erhöht werden.

Die Verwendung von Verdampferschiffchen ist jedoch sehr wartungsintensiv und die erreichbare effektive Abscheiderate niedrig, weshalb eine neue Verdampfungsmethode entwickelt wurde, das quantitative Verdampfen. Dabei wird YBCO-Targetpulver mit einem Elektronenstrahlverdampfer in einem wassergekühlten Drehtiegel verdampft. Mit angepasster Targetstöchiometrie wurden auf Kleinproben kritische Stromdichten von $j_c=2,4 \text{ MA/cm}^2$ ($77\text{K} / 0\text{T}$) erreicht, was Standardwerten gängiger Verfahren entspricht. Die Nachfüllung mit Targetmaterial bei Verwendung eines geheizten Trichters stellt sich als äußerst zuverlässig dar, wodurch die erreichbaren effektiven Aufdampfraten deutlich höher als beim Ko-Verdampfen sind. Die geringen Stöchiometrievariationen im Beschichtungsbereich ermöglichen eine YBCO-Abscheidung auf einer Fläche von $20 \times 20 \text{ cm}$, so dass im kontinuierlichen Betrieb sehr hohe Volumenabscheideraten erreicht werden können. Interessant ist die Verdampfungstechnik vor allem für die Bandbeschichtung. In Verbindung mit einer optimierten Sauerstoffzuführung sollte das quantitative Verdampfen mit vakuumfreien Beschichtungsverfahren konkurrieren können.

7 Literaturverzeichnis

- [1] K.Yvon, M. François, *Crystal structures of high- T_c oxides*, Z.Phys.B-Condensed Matter 76 (1989), 413-444
- [2] J.D. Jorgensen et al., *Oxygen ordering and the orthorombic-to-tetragonal phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Phys Rev B 36, 4 (1987), 3608
- [3] A. Fuchs, W. Prusseit, P. Berberich and H. Kinder, *High-precision penetration-depth measurement of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ as a function of oxygen content*, Phys. Rev. B 53, 23 (1996),
- [4] B. Batlogg et al., *Novel Superconductivity*, ED: S.A. Wolf u. V.Z. Kresin, Plenum Press, New York 1987, s. 653
- [5] S.M. Sorley, R.P. Champion und P.J. King, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 158 (1991), 249
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75. Auflage, CRC Press, Boca Raton, USA 1994
- [7] D. Dimos, P. Chaudhari und J. Mannhart, *Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bicrystals*, Phys Rev B 41 (1990), 4038
- [8] R. Bormann, J. Nölting, *Stability limits of the perovskite structure in the Y-Ba-Cu-O system*, Appl. Phys. Lett. 54 (1989), 2148
- [9] K. Irgmaier, *Mikrowellen-Charakterisierung von Hochtemperatursupraleitern*, Dissertation, Technische Universität München 2002
- [10] R. Semerad, *Großflächige Dünnschichten aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und homologen Verbindungen - Herstellung, Charakterisierung und Anwendung*, Dissertation, Technische Universität München 2000
- [11] A. F. Marshall, V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, R. H. Hammond, and M. R. Beasley, *Microstructure of Cu- and Y-rich $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films: Identification of the $CuYO_2$ phase*, Appl. Phys. Lett. 57 (11) (1990) 1158
- [12] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage, Oldenburg Verlag, München 1999
- [13] W. Prusseit, *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - Filme auf Halbleitersubstraten*, Dissertation, Technische Universität München 1994
- [14] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Phys. Rev. B 41, 4 (1990), 1863

- [15] V.A.Fassel, *Quantitative Element Analysis by Plasma Emission Spectroscopy*, Science 202 (1978), 183
- [16] J. H. Claassen, M. E. Reeves, and R. J. Soulen, Jr., *A contactless method for measurement of the critical current density and critical temperature of superconducting films*, Rev. Sci. Instrum., 62 (4), 1991 , pp. 996
- [17] H. Kinder, P. Berberich, W. Prusseit, S. Rieder-Zecha, R. Semerad and B. Utz, *YBCO Film Deposition on very large areas up to 20x20 cm²*, Physica C vol. 282-287, (1997) 107
- [18] J. Wiesmann, *Wachstum von biaxial texturierten YSZ-Dünnschichten mittels ionenstrahlunterstützter Deposition*, Dissertation, der Georg-August-Universität Göttingen 1998
- [19] J. Dzick, S. Sievers, J. Hoffmann, F. García-Moreno, A. Usoskin, H.C. Freyhardt, *YSZ buffer layer on large metallic tapes*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 167, Vol. 1, (1999) 443
- [20] M. Bauer, *Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschichten auf technischen Substraten*, Dissertation, Technische Universität München 1999
- [21] W. Prusseit et al., *Epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-x} films on silicon using combined YSZ/Y₂O₃ buffer layers*, Physica C, 201, 1992, 249
- [22] P. Berberich, B. Utz, W. Prusseit and H. Kinder, *Homogeneous high quality YBa₂Cu₃O₇ films on 3“ and 4“ substrates*, Physica C vol. 219 (1994) pp. 497-504
- [23] Ch. Edelmann, *Vakuumphysik: Grundlagen, Vakuumherzeugung und -messung, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, 1998
- [24] B. Utz, *Herstellung von Ba_{1-x}K_xBiO₃- und YBa₂Cu₃O_{7-x}-Dünnschichten durch thermische reaktive Ko-Verdampfung*, Dissertation, Technische Universität München 2002
- [25] S. Rieder-Zecha, Diplomarbeit, Technische Universität München 1997
- [26] H. Kinder, persönliche Mitteilung
- [27] K. Numssen, persönliche Mitteilung
- [28] A. Goyal et al., *High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals*, Appl. Phys. Lett. Vol. 69, 12(1996) 1795
- [29] M.Bauer, U. Schmatz and H. Kinder, *Advances in coating of long metal tapes with ISD buffer layers*, Int. Workshop on superconductivity, Honolulu (Hawaii), Ed.: Materials research society. Pittsburgh: MRS,(2001) 58
- [30] K. Terashima, T. Akagi, H. Komaki and T. Yoshida, *As-grown preparation of high-critical-temperature superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} films by radio-frequency plasma flash evaporation* , J. Appl. Phys., 71, 7 (1991), 3427

- [31] B. Utz, Siemens AG, persönliche Mitteilung
- [32] E. Kobler, Diplomarbeit, Technische Universität München 1997
- [33] S.J. Benerofe et al., *Dual beam atomic absorption spectroscopy for controlling thin film deposition rates*, J. Vac.Sci.Technol. B12 (1994), 1217
- [34] TUI Laser, Gitterstabilisierter Diodenlaser DL 100, Bedienungsanleitung
- [35] W. Wang et al., *Diode-laser-based atomic absorption monitor using frequency-modulation spectroscopy for physical vapor deposition process control*, Appl. Phys.Lett., Vol. 67, No. 10, (1995) 1375
- [36] S. Dushman, J.M. Lafferty (Ed.), *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 2nd Edition, Wiley&Sons, New York 1962, s. 691-701
- [37] S. Miedl, Diplomarbeit, Technische Universität München 1999
- [38] R. Metzger, M. Bauer, K. Numssen, R. Semerad, P. Berberich, H. Kinder, *Superconducting tapes using ISD buffer layers produced by evaporation of MgO or reactive evaporation of magnesium*, IEEE Trans. Appl. Phys., Vol.11 ,1 (2001) 2826
- [39] M. Bauer, Dissertation, Technische Universität München 1999, Seite 96
- [40] R. Metzger, persönliche Mitteilung
- [41] T.B. Lindemer, F.A. Washburn, C.S. MacDougall, R. Feemstra and O.B. Cavin, *Decomposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ for $p_{O_2} < 0.1$ MPa*, Physica C 178 (1991), 93-104
- [42] R. Semerad, persönliche Mitteilung
- [43] U. Schmatz, Ch. Hoffmann, R. Metzger, M. Bauer, P. Berberich and H. Kinder, *YBCO tape coating by reactive thermal co-evaporation*, Inst. Phys. Conf. Ser. No 167 (2000), 435
- [44] R. Nemetschek, W. Prusseit, B. Holzapfel, J. Eickemeyer, U. Miller, E. Maher, *Continuous tape coating by thermal evaporation*, Proceedings of the Applied Superconductivity Conference Houston 2002, to be published
- [45] V. Matijasevic, P. Rodenthal, K. Shinohara, A.F. Marshall, R.H. Hammond and M.R. Beasley, *Reactive coevaporation of YBaCuO superconducting films*, J. Mater. Res. Vol. 6, 4 (1991) 682
- [46] R. Kelly, R.W. Dreyfus, *Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 32 (1988), 341-348
- [47] A. Lümke, Diplomarbeit, Technische Universität München 2002
- [48] M. F. Davis, J. L. Wosik and J.C. Wolfe, *Electron beam flash evaporation for YBaCuO and BiCaSrCuO thin films*, J. Appl. Phys. 66, 10 (1989), 4903-4906

-
- [49] B. Utz, R. Semerad, M. Bauer, W. Prusseit, P. Berberich and H. Kinder, *Deposition of YBCO and NBCO films on areas of 9 inch in diameter*, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.7, 1997, pp. 1272
- [50] A. Heinrich, *Passives und aktives Schalten von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Filmen*, Dissertation, Technische Universität München 2001
- [51] Herstellerangabe der Firma Hamamatsu
- [52] R. Gross, P. Chaudhari, D. Dimos, A. Gupta and G. Koren, *Thermally activated phase slippage in High- T_c grain-boundary josephson junctions*, Phys. Rev. Lett., Vol. 64, 2 (1990) 228

Danksagung

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

Herrn Prof. Helmut Kinder für die Betreuung und sein stetes Interesse an der Arbeit.

Dr. Ullrich Schmatz für die außerordentlich gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Verhältnis.

Meinen Diplomanden Stefan Miedl und Andreas Lümke für die durch Ihren Einsatz einen wesentlichen Beitrag geleistet haben.

Dr. Paul Berberich, Dr. Robert Semerad und Dr. Kai Numssen die mich in die trickreiche Welt der YBCO-Beschichtung eingeführt haben und mir stets mit Rat zur Seite standen.

Dr. Markus Bauer und Ralf Metzger für Ihre Unterstützung beim Lösen von technischen, physikalischen und literarischen Problemen.

Thomas Rapp und Thomas Neukel für die Anfertigung aller elektronischen Komponenten.

Heinz Singer, Stefan Lichtenauer, Hubert Derzbach und vor allem Herbert Hetzl für die Herstellung der doch zahlreichen mechanischen Bauteile.

Und natürlich allen Mitarbeitern von E10 die für das lockere Arbeitsklima gesorgt haben.