

Technische Universität München
Physik-Department E10

Oxidationsverhalten von RE123-Supraleitern
mit Zeit- und Ortsauflösung

Thomas Frey

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
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 26.08.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 24.01.2005 angenommen.

1	Einleitung	1
2	Grundlagen.....	2
2.1	Hochtemperatur-Supraleiter	2
2.1.1	Allgemeines	2
2.1.2	REBa ₂ Cu ₃ O ₇	3
2.2	Filmwachstum	4
2.2.1	makroskopische Betrachtung.....	4
2.2.2	mikroskopische Betrachtung	5
2.3	thermochemische Betrachtung	6
3	Das reaktive thermische Koverdampfen.....	11
3.1	Grundlagen	11
3.1.1	chemische Zusammensetzung.....	11
3.1.2	Substrat.....	11
3.1.3	Temperatur des Substrats	12
3.1.4	Sauerstoff-Zufuhr.....	12
3.2	Motivation der vorliegenden Arbeit	13
4	Beschreibung der Anlage.....	16
4.1	Ratenkontrolle	16
4.2	Temperaturkontrolle	17
4.3	Sauerstoff-Versorgung	17
4.4	Shutter	19
5	Charakterisierungsmethoden.....	21
5.1	Röntgenstrukturanalyse.....	21
5.2	ICP-AES-Analyse.....	21
5.3	Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	21
5.4	EDX - Energiedispersive Röntgenanalytik	22
5.5	elektrische Charakterisierung	22
5.6	Schichtdickenmessung	23
6	Visualisierung der Gaspulse.....	24
7	RE123-Filme mit Pulsverfahren.....	26
7.1	Herstellung	26
7.2	Ergebnisse Anordnung 1 (Abstand Düse-Substrat = 7 cm)	27
7.2.1	Supraleitende Eigenschaften vs. O ₂ -Fluss	27
7.2.2	Oberflächenmorphologie	29
7.3	Ergebnisse Anordnung 2 (Abstand Düse-Substrat = 1,5 cm)	30
7.3.1	supraleitende Eigenschaften	30

7.3.2	Oberflächenmorphologie.....	30
7.4	Sauerstoffbedarf der RE123-Verbindungen.....	32
7.4.1	Dy123	32
7.4.2	Nd123	33
7.4.2.1	Oberflächenmorphologie	34
7.4.3	Düsenheizung.....	35
8	Sauerstoff-Versorgung mit Doppeldüse	37
8.1	Aufbau.....	37
8.1.1	Anforderungen an den Aufbau	37
8.1.2	Realisierung	37
8.2	Herstellung	41
8.3	Ergebnisse:	41
8.3.1	Allgemein	41
8.3.2	Druckserie.....	43
8.3.3	Beobachtungen an Ausscheidungen.....	45
8.3.3.1	Grabenbildung bei Nd123.....	45
8.3.3.2	Grabenbildung bei Dy123.....	47
8.3.4	Zusammenhang zwischen Morphologie und Zusammensetzung	48
9	Diskussion.....	50
9.1	Wachstum.....	50
9.1.1	Spiralwachstum.....	50
9.1.2	Gräben	52
9.2	Thermodynamik - Einordnung der Ergebnisse.....	54
9.3	Gasdynamik der Pulsmethode	56
9.3.1	makroskopische Betrachtung	56
9.3.2	mikroskopische Betrachtung	57
9.4	Gegenüberstellung Drehteller- vs. Pulsverfahren.....	59
9.4.1	Drucküberhöhung.....	59
9.4.2	Effizienz / erzielbare Raten	59
9.4.3	Skalierbarkeit	60
9.4.4	physikalische Unterschiede der Prozesse	60
9.4.5	technische Zuverlässigkeit.....	61
9.4.6	prinzipielle Einschränkungen	61
10	Zusammenfassung	62
11	Literaturverzeichnis	63

1 Einleitung

Die Supraleitung, erstmals gefunden [1] im Jahre 1911, gewann durch die Entdeckung einer neuen supraleitfähigen Materialklasse im Jahr 1986 enorm an Interesse. Bednorz und Müller [2] hatten die Supraleitung im System $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ nachgewiesen und damit einen wahren Boom auf diesem Gebiet der Festkörperphysik ausgelöst. In den folgenden Jahren reihte sich in punkto Sprungtemperatur ein Rekord an den anderen. Mitverantwortlich dafür war, dass die Sprungtemperaturen dieser Hochtemperatur-Supraleiter (HTS) deutlich die magische Grenze von 77K, den Siedepunkt des Stickstoffs, überschritten. Da flüssiger Stickstoff quasi als Abfallprodukt der Luftverflüssigung in großen Mengen preisgünstig zur Verfügung stand, widmeten sich unzählige Forscherteams der Suche nach neuen, supraleitenden Verbindungen. So wurde die erreichte Sprungtemperatur auf Werte getrieben (siehe Abb. 1), die noch in den frühen 1980er Jahren für prinzipiell unmöglich gehalten wurden.

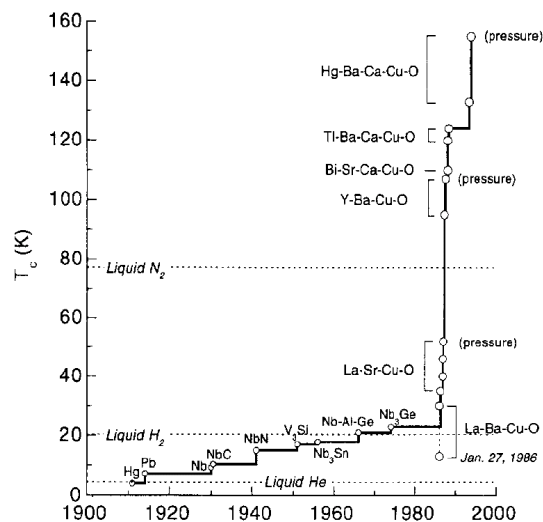


Abb. 1: Die höchste bekannte Sprungtemperatur als Funktion der Zeit [3].

Eine der technisch bedeutsamsten Varianten ist die Herstellung von HTS in Form von dünnen Schichten¹. Dabei wird durch das Anbringen der entsprechenden Komponenten in der geeigneten Konzentration ein Wachstumsprozess initiiert. Damit sind bereits auf technischen Substraten dünne Schichten mit dennoch sehr hohen Stromtragfähigkeiten (etwa 200 bis 400 Ampere für einen Streifen der Breite 1cm und einer Schichtdicke von ca. 2 μm) erreichbar [4]. Technisch ist die Herstellung der HTS äußerst anspruchsvoll, da eine Vielzahl von Parametern (chemische Zusammensetzung, Druck, Temperatur, Substratwahl...) berücksichtigt werden muss. Eines der bedeutendsten Verfahren zur Herstellung von HTS-Dünnschichten, das thermische Koverdampfen, arbeitet unter Hochvakuumbedingungen. Damit ist hier die nötige Oxidation der Supraleiter stets ein besonders spannendes Thema.

Die vorliegende Arbeit soll das Oxidationsverhalten der RE123-Supraleiter (RE = Y, Nd, Dy) untersuchen und die sowohl auf physikalischem als auch auf technischem Gebiet gewonnenen Erkenntnisse im Rahmen der etablierten Verfahren einordnen.

¹ Im Folgenden werden „Dünnschicht“ und „Film“ synonym verwendet.

2 Grundlagen

2.1 Hochtemperatur-Supraleiter

2.1.1 Allgemeines

Der Begriff Hochtemperatur-Supraleiter (HTS) umfasst eine große Gruppe von relativ komplexen oxidischen Verbindungen. Sie setzen sich, neben dem Sauerstoff, aus Kupfer² und meist zwei oder drei weiteren Metallen zusammen. Als bisheriger Rekord bei den im Vergleich³ sehr hohen Sprungtemperaturen (im Weiteren auch als T_c bezeichnet) die dieser Materialgruppe den Namen gaben, wurde ein T_c von 138 K im System Hg-Tl-Ba-Ca-Cu-O berichtet [5]. Unter Druck wurden bereits Sprungtemperaturen bis ca. 164 K gemessen [6]. Jedoch gehören aufgrund ihrer Struktur und ihres physikalischen Verhaltens auch Supraleiter mit einer weit niedrigeren, maximalen Übergangstemperatur (beispielsweise im System La-Sr-Cu-O) zu dieser Klasse.

Bei der seit langem bekannten Verbindung MgB_2 wurde erst im Jahre 2001 die Supraleitfähigkeit festgestellt [7]. Die intermetallische Verbindung mit der überraschend hohen Sprungtemperatur von 39 K ist momentan Gegenstand intensiver Untersuchungen. Derzeit deutet vieles darauf hin, dass das MgB_2 letztlich der Gruppe der klassischen, durch die BCS-Theorie [8] beschreibbaren Low-Temperature-Superconductors (LTS) zuzuordnen sein wird.

Im Gegensatz zu den relativ einfach strukturierten LTS (meist elementare Substanzen, teilweise einfache Verbindungen) besitzen die HTS eine komplizierte Einheitszelle mit einem Aufbau der als geschichtet beschrieben werden kann. Damit erklärt sich die Anisotropie ihrer elektrischen Eigenschaften – eine der wesentlichen Gemeinsamkeiten der Hochtemperatur-Supraleiter. So findet die Supraleitung beinahe ausschließlich in den Kupfer-Oxid-Ebenen (a-b-Ebenen, siehe auch Abb. 2) statt, die ein gemeinsames strukturelles Merkmal dieser Materialien darstellen.

Auch die supraleitenden Eigenschaften der HTS weisen charakteristische Gemeinsamkeiten auf, die sie von den LTS unterscheiden. So liegt die Kohärenzlänge typischerweise bei etwa einem Nanometer, während die Eindringtiefe eines externen Magnetfeldes im Bereich einiger hundert Nanometer liegt. Das somit sehr große Verhältnis von Eindringtiefe zu Kohärenzlänge kennzeichnet die HTS als Typ II - Supraleiter. Typ I- Supraleiter (elementare Substanzen, höchstes T_c : 9,5K (Nb)) hingegen zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Kohärenzlänge größer ist als die Eindringtiefe eines externen Magnetfeldes.

Die mechanischen Materialeigenschaften der HTS sind als keramisch – hart und spröde – zu bezeichnen. Dies verhindert ein bequemes Modellieren (Ziehen von Drähten, etc.), wie es bei duktilen Materialien möglich ist. Für elektrische Anwendungen (z.B. Kabel) sind daher besondere Herstellungsverfahren erforderlich. Bekannte Beispiele sind die Dünnschicht-Technik auf flexiblen Metallbändern [9] sowie die Powder-in-Tube-Technik [10].

² Daher auch der Name „Kuprate“

³ Als Rekord bei den klassischen Supraleitern gilt Nb_3Ge mit einer Sprungtemperatur von 23K

2.1.2 REBa₂Cu₃O₇

Innerhalb der Klasse der HTS gibt es drei besonders prominente Gruppen. Die Bismut-basierten Hochtemperatur-Supraleiter (BSCCO⁴), die Hg- bzw. Tl-HTS (beispielsweise HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ und Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀) sowie die Gruppe der REBa₂Cu₃O₇-Supraleiter⁵.

REBa₂Cu₃O₇ steht seinerseits für eine ganze Klasse von homologen Selten-Erd(RE)-Kupraten, die oft auch als RE123 bezeichnet werden. Für die meisten seltenen Erden werden diese Verbindungen supraleitend mit Sprungtemperaturen um etwa 90 K. Ausnahmen bilden die Elemente Praseodym, Terbium, Cer und Promethium. Während sich PrBa₂Cu₃O₇ gut herstellen lässt (ohne jedoch supraleitend zu werden), ist es bisher nicht gelungen, die 123-Phase mit Terbium oder Cer herzustellen [11]. Über Promethium ist in bezug auf die Supraleitung wenig bekannt. Promethium kommt auf der Erde nicht natürlich vor, sondern muss über Kernreaktionen künstlich hergestellt werden. Sein stabilstes Isotop (Pm145) hat eine Halbwertszeit von ca. 18 Jahren.

Aus historischen Gründen wird YBa₂Cu₃O₇ [12] als Modell-Substanz für die gesamte Klasse betrachtet. In Abb. 2 ist der Aufbau der Einheitszelle schematisch dargestellt. Die Struktur von YBa₂Cu₃O₇ ist orthorhombisch und lässt sich als Übereinanderschichtung von drei unvollständigen Perowskit⁶-Würfeln auffassen. In der Mitte der Einheitszelle befinden sich zwei CuO₂-Ebenen, die leicht gewellt und durch eine Yttrium-Schicht getrennt sind. Die Supraleitung findet beinahe ausschließlich innerhalb dieser CuO₂-Ebenen statt. Daher muss bei der Herstellung von Dünnschichten immer auf eine gute Ausrichtung des Films senkrecht zur (001)-Achse geachtet werden. Für weitere Details siehe auch [13].

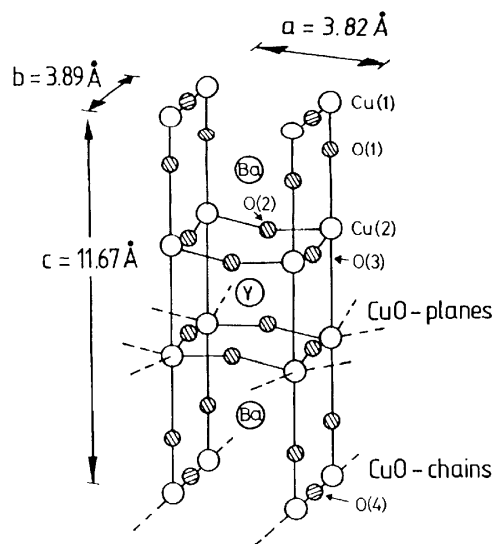


Abb. 2: Einheitszelle von YBa₂Cu₃O₇

Mittels Austausch des Yttriums durch andere seltene Erden erhält man – bis auf die oben erwähnten Ausnahmen – homologe Supraleiter mit leicht unterschiedlichen Eigenschaften. Da die seltenen Erden sich chemisch sehr ähnlich sind, werden die Unterschiede zum Teil auf den jeweils unterschiedlichen Ionenradius zurückgeführt. Mit steigendem Ionenradius erhält

⁴ beispielsweise (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} (2223) oder Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (2212)

⁵ RE = „Rare Earth“, seltene Erde

⁶ abgeleitet von der Modellsubstanz CaTiO₃

man größere Achsenlängen und damit veränderte Bindungslängen innerhalb der Einheitszelle [14]. Ein Zusammenhang zwischen den supraleitenden Eigenschaften und den Bindungslängen scheint plausibel, da viele Substanzen ihre supraleitenden Eigenschaften auch durch das Aufprägen eines äußeren Druckes verändern (siehe z.B. [15]).

Die Veränderungen durch die Substitution der seltenen Erde drücken sich neben unterschiedlichen Sprungtemperaturen auch in anderen, für die technische Anwendung sehr interessanten Unterschieden aus (z.B. Magnetfeld-Abhängigkeit des kritischen Stromes). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden meist die Nomenklatur RE123 für $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschichten aus Y123, Nd123 und Dy123 hergestellt und untersucht.

2.2 Filmwachstum

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über grundlegende Phänomene bei der Keimbildung bzw. beim Filmwachstum sowie über die übliche Terminologie geben. Dazu wird zunächst in einer makroskopischen Betrachtung auf die Wachstumsmodi eingegangen. Danach folgt eine mikroskopische Betrachtung.

2.2.1 makroskopische Betrachtung

Filmwachstum auf einem strukturierten Substrat kann im Rahmen des Phänomens Epitaxie [16] beschrieben werden. Unter dem Begriff Epitaxie versteht man das orientierte Wachstum eines Films auf einkristallinen Substraten. Sind die beiden Materialien chemisch identisch, so spricht man von Homoepitaxie. Der bei Weitem häufigere Fall der Heteroepitaxie liegt vor, wenn eine Dünnschicht auf einem chemisch artfremden Substratmaterial abgeschieden wird. Differenziert man genauer, so findet während des Filmwachstums meist ein Übergang zwischen Heteroepitaxie und Homoepitaxie statt. Während die Homoepitaxie in der Regel weitgehend störungsfrei verläuft, ist die Phase des Ankeimens auf dem Substrat (Heteroepitaxie) oftmals kritisch und von großer Bedeutung für die Gesamtqualität der Dünnschicht.

Dem Grundsatz folgend, dass in der Regel die energetisch günstigste Möglichkeit zur Anwendung kommt, werden im etablierten makroskopischen Modell die beim Wachstum auftretenden Energien betrachtet. Als entscheidende Parameter in der Frühphase des Filmwachstums gelten die Oberflächenenergie des Substrats, die Oberflächenenergie des Adsorbats und die Grenzflächenenergie zwischen beiden. Je nach den vorliegenden Größenverhältnissen der einzelnen Energien unterscheidet man die resultierenden Wachstumsmodi. Wird bei der Bedeckung des Substrats viel Energie frei, so benetzt dieses vollständig und es kommt zum zweidimensionalen Lage-für-Lage Wachstum (Frank van der Merwe – Wachstum) [17]. Bei schwächer ausgeprägter Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat ist die Bildung von dreidimensionalen Inseln energetisch bevorzugt – man spricht von Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum). Das Lage-für-Lage Wachstum kann in ein Inselwachstum übergehen, wenn die ersten Monolagen des Adsorbats die Oberflächeneigenschaften entsprechend verändert haben. In diesem Fall spricht man von Lage-plus-Insel – Wachstum (Stranski-Krastanov). Abb. 3 gibt eine grafische Darstellung dieser idealisierten Modelle.

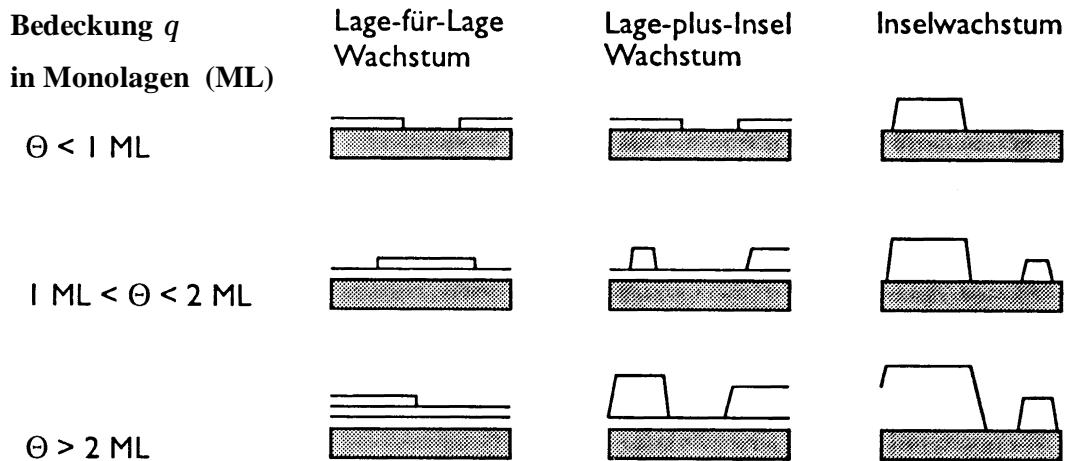


Abb. 3: Verschiedene Wachstumsmodi bei von oben nach unten voranschreitender Bedeckung q in Monolagen (ML).

Das oben beschriebene Modell gilt jedoch lediglich unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts. Es berücksichtigt außerdem keinerlei kinetische Parameter und geht von einer perfekten Oberfläche des Substrats aus. In Wahrheit besitzen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate jedoch eine gewisse Rauheit, was in jedem Fall das Inselwachstum begünstigt.

2.2.2 mikroskopische Betrachtung

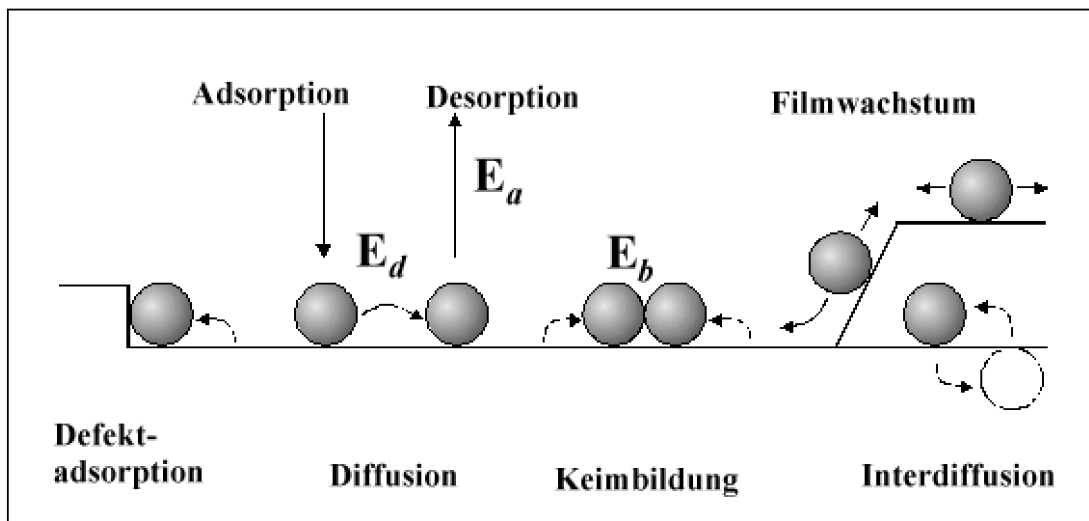


Abb. 4: mikroskopische Betrachtung: Vorgänge an der Oberfläche des wachsenden Filmes

Defekte an der Oberfläche des Substrats stellen für die auf der Oberfläche diffundierenden Teilchen oft Potentialmulden dar. Die dort bevorzugte Anlagerung wird heterogene Keimbildung genannt. Auch Stufen in der wachsenden Dünnschicht stellen bevorzugte Anlagerungsplätze dar.

Nach dem Auftreffen auf dem Substrat verfügen die Teilchen jedoch über eine gewisse Mobilität. Sowohl die kinetische Energie vor dem Auftreffen als auch die bei der Adsorption freiwerdende Energie stehen den Teilchen als sog. transiente Energie zur Verfügung. Nach der Adsorption sind die Teilchen deshalb zunächst sehr beweglich, bis sie ihre transiente Energie vollständig abgegeben haben. Dies geschieht im Allgemeinen innerhalb weniger Sprünge auf der Oberfläche. Nach der vollständigen Thermalisierung ist ihre Mobilität dann durch die Temperatur des Substrats sowie die Häufigkeit und Tiefe vorhandener Potentialmulden bestimmt.

2.3 thermochemische Betrachtung

Bei der Herstellung von Y123-Dünnschichten nach Art des reaktiven thermischen Koverdampfens wird zunächst die tetragonale Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ erzeugt. Dabei macht man sich zunutze, dass sich diese gleichsam „von alleine“ in die gewünschte orthorhombische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Phase umwandelt, wenn man die im Vakuum abgeschiedene Schicht in einer Sauerstoff-Atmosphäre langsam abkühlen lässt. Die Erzeugung der Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ist jedoch schon auf der chemischen Ebene mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. So gibt es im System Y-Ba-Cu-O neben dem Y123 noch eine Vielzahl anderer, und teilweise auch sehr stabiler Verbindungen.

Die denkbar einfachste Konkurrenz zum Y123 ist eine Mischung aus den binären Oxiden. Vergleicht man die Standard-Bildungsenthalpien, so erkennt man, dass das Ensemble aus $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO} + 3\text{CuO}$ gegenüber dem Y123 instabil ist. Es werden $127,5 \pm 4,6$ KJ/mol freigesetzt. Der Energiegewinn beträgt bei diesem Reaktionskanal zwar lediglich etwa 5% der Standard-Bildungsenthalpie⁷ des Y123, immerhin ist die Bildung von Y123 aus den einfachen Oxiden jedoch exotherm und damit energetisch begünstigt [18].

Gänzlich anders liegt der Fall bei der im Folgenden betrachteten Konkurrenz-Mischung: Um aus $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + 2\text{BaCuO}_2$ den Supraleiter Y123 zu bilden ist ein Energie-Aufwand von $15,4 \pm 5,3$ kJ/mol nötig [18]. Die Reaktion ist also endotherm und läuft nicht „freiwillig“ ab. Der Unterschied zum vorherigen Fall erklärt sich überwiegend aus der großen Stabilität des BaCuO_2 gegenüber dem CuO [19].

Vor diesem Hintergrund muss zunächst geklärt werden, warum es überhaupt möglich ist, Y123-Dünnschichten zu erzeugen:

Bei den oben angestellten Vergleichen wurde lediglich die Enthalpie berücksichtigt. Für eine vollständige Betrachtung ist es jedoch notwendig, die freie Enthalpie heranzuziehen. Diese, auch Gibbs' freie Energie oder Gibbs-Potential G genannte Größe, berücksichtigt neben der Enthalpie auch die Entropie. Es gilt:

$$G = H - TS \quad \text{mit} \quad H = U + PV$$

mit H: Enthalpie; T: Temperatur; S: Entropie; U: innere Energie; P: Druck; V: Volumen

⁷ Standard-Bildungsenthalpie für Y123: $2643,5 \pm 9,6$ kJ/mol

Es zeigt sich, dass für eine spontan ablaufende Reaktion die Änderung der freien Enthalpie, ΔG , negativ sein muss. Aus der Struktur der Formel für die freie Enthalpie G wird ersichtlich, dass der Entropie-Term TS besonders bei hohen Temperaturen eine große Rolle spielt. Somit erscheint es möglich, dass die relativ kleine Hürde von $\Delta G = 15,4$ kJ/mol bei hohen Temperaturen durch den Entropie-Term überwunden werden kann. Dies setzt natürlich voraus, dass die Entropie für Y123 größer ist als die der Ausgangsprodukte zusammen. Bei Raumtemperatur sind die Entropien für beide Seiten der Reaktionsgleichung jedoch etwa gleich groß (ca. 330 J/K·mol [19]).

Gerade für hohe Temperaturen sollten jedoch die vielfältigen Schwingungsmodi in der relativ komplexen Y123-Einheitszelle an Bedeutung gewinnen [20]. Dies würde in diesem Modell die Überwindung der Enthalpie-Barriere ermöglichen und die Reaktion liefere „entropie-getrieben“ ab.

Isothermal treatment data of mixture $Y_2O_3 + 4BaO_2 + 6CuO$

Temp. in °C	Time in h	Phases (X-ray)
330	0.5	Y_2O_3 , BaO_2 , CuO
500	0.5	Y_2O_3 , BaO_2 , CuO , $BaCuO_{2.5}$
580	0.5	Y_2O_3 , BaO_2 , CuO , $BaCuO_{2.5}$
750	–	Y_2O_3 , BaO_2 (weak), $BaCuO_2$, $BaCuO_{2.5}$
750	0.5	Y_2O_3 (weak), $BaCuO_{2.5}$, $BaCuO_2$, $BaCuO_{2+x}$, Y-123
850	3	$BaCuO_2$, Y-123
850	8	$BaCuO_2$, Y-123
930	6	Y-123

Abb. 5: Protokoll der Wärmebehandlung einer Pulvermischung aus Oxiden im System Y-Ba-Cu-O an Luft. Mittels Röntgenuntersuchung wurden die jeweils vorhandenen kristallinen Phasen dokumentiert [21].

Temperversuche⁸ mit Mischungen aus verschiedenen niederen Y-Ba-Cu-Oxiden im insgesamt stöchiometrischen 1:2:3-Verhältnis zeigen, dass auf dem Weg zum Y123 das $BaCuO_2$ am längsten stabil bleibt (Abb. 5). Während es bei 850 °C trotz 11 Stunden Tempern der Reaktion zu Y123 widersteht, ist der „Widerstand“ bei 930°C bereits nach 6 Stunden vollständig gebrochen. Im Rahmen des oben beschriebenen Modells kann dieses Ergebnis wie folgt gedeutet werden: Bei 850°C ist offenbar die Temperatur und damit der Entropieterm TS noch nicht groß genug, um die Bilanz der freien Enthalpie negativ werden zu lassen. Bei 930°C ist dies dagegen erreicht und die Reaktion läuft ab, obwohl die Standard-Bildungsenthalpien zunächst dagegen sprachen. Für die relativ hohen Absolutwerte der Temperaturen im beschriebenen Experiment sind mutmaßlich der hohe Sauerstoff-Druck und die nötige Interkorn-Diffusion verantwortlich.

⁸ an Luft

Es bleibt somit festzuhalten:

- Die Stabilität von BaCuO_2 im Versuch reflektiert seine hohe Bildungsenthalpie
- Durch die Erhöhung der Temperatur wird letztlich die Bildung von Y123 bevorzugt

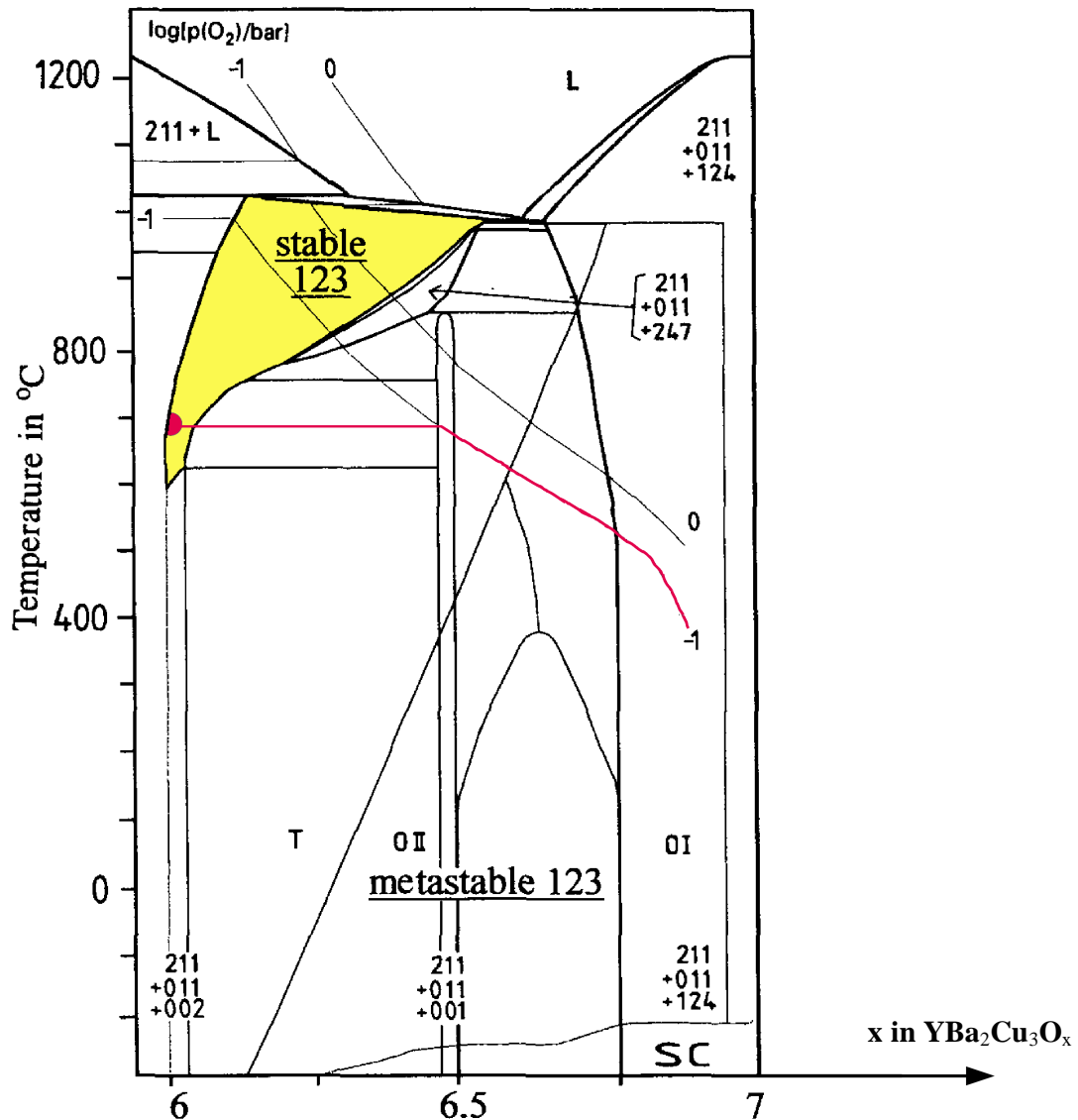


Abb. 6: Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ aus [22]; Eingezeichnet sind die jeweils stabilen Phasen im System Y-Ba-Cu-O bei der Nominalzusammensetzung 1:2:3. Gelb hinterlegt: Bereich, in dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thermodynamisch stabil ist. Rot eingezeichnet: Start (roter Punkt) und Verlauf einer typischen Y123-Beschichtung im Phasendiagramm. Dabei entspricht die an den Startpunkt anschließende Waagerechte dem Fluten der Kammer bis zu einem Druck von 0,1 bar. Das anschließende Abkühlen verläuft näherungsweise auf der markierten Isobaren.

Abb. 6 zeigt ein Phasendiagramm von Y123, aus dem einige bemerkenswerte Dinge ablesbar sind:

- Der thermodynamische Stabilitätsbereich von festem Y123 ist eine Insel (gelb hinterlegt).
- Y123 ist erst ab einem gewissen Sauerstoffdruck und erst oberhalb einer gewissen Temperatur (ca. 600°C) stabil.
- Gerade im Anwendungsgebiet des Supraleiters stellt dieser nicht die thermodynamisch stabilste Phase dar. Das Y123 ist dort jedoch metastabil, d.h. der Zerfall ist behindert (z.B. kinetisch).

Obiges Phasendiagramm gilt für die Zusammensetzung Y:Ba:Cu = 1:2:3. Bei davon abweichenden Zusammensetzungen besteht die Gefahr, dass das chemische Gleichgewicht zugunsten von parasitären Phasen verschoben wird und sich die Stabilitäts-Insel noch verkleinert. Betrachtet man die eingetragenen Fremdphasen, so fällt auf, dass diese stets eine Mischung aus Y_2BaCuO_5 (211), $BaCuO_2$ (011) und einer dritten, variablen Komponente darstellen. Der Grund ist in den Bildungsenthalpien zu suchen: Y_2BaCuO_5 und $BaCuO_2$ sind neben Y123 die stabilsten und damit energetisch bevorzugten Verbindungen. Unter den Beschichtungsbedingungen des thermisch reaktiven Koverdampfens besteht die ernsthafteste Konkurrenz für das Y123 in einer Mischung aus $0,5 \cdot Y_2BaCuO_5 + 1,5 \cdot BaCuO_2 + 0,5 \cdot Cu_2O$ (siehe Abb. 6). Rein energetisch betrachtet ist die schwache Bindung des Cu_2O der Grund für die Möglichkeit, in diesem Regime Y123 herzustellen.

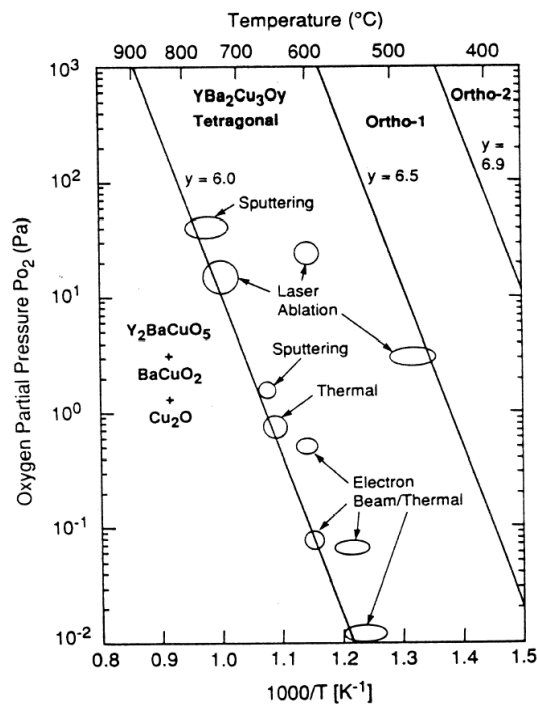


Abb. 7: Zusammenhang zwischen Temperatur, Sauerstoffdruck und Stabilität der Phasen im System Y-Ba-Cu-O. Eingezeichnet sind Bereiche, in denen mit den jeweils angegebenen Verfahren erfolgreich Y123-Dünnschichten hergestellt werden [23].

Würde bei der Bildung von Cu_2O mehr Energie frei, so fiel die Energiebilanz in einem größeren Bereich zugunsten der Fremdphasen aus und die Herstellung von Y123 wäre erschwert. So könnte sich auch erklären, warum sich ein geringfügiger Überschuss an Kupfer positiv auf das Filmwachstum auswirkt: Käme es lokal zu einer Verarmung an Kupfer, so wäre dort die Bildung von Y_2BaCuO_5 und BaCuO_2 aufgrund des Prinzips von *Le Chatelier* bevorzugt.

Zur genaueren Untersuchung der Stabilität von Y123 eignet sich das Diagramm von Hammond und Bormann (Abb. 7) [23].

Die als Hammond-Bormann-Diagramm bekannt gewordene Darstellung zeigt die Stabilitätslinie von Y123 gegenüber dem Zerfall zu Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 und Cu_2O bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoff-Partialdrücken. Eingezeichnet sind weiterhin einige Regime, in denen Y123 erfolgreich hergestellt wird. Gemäß dem Diagramm wird bei höheren Temperaturen ein höherer Sauerstoff-Druck benötigt, um das Y123 vor dem Zerfall zu schützen. Da eine Instabilität gegenüber dem Zerfall während der Beschichtung keinesfalls zugelassen werden darf, gibt dieses Diagramm Mindestanforderungen für die Beschichtungsbedingungen vor.

3 Das reaktive thermische Koverdampfen

3.1 Grundlagen

Bei der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Herstellung nach Art des reaktiven thermischen Koverdampfens werden die aus einer elementaren Schmelze verdampften Metallatome auf einem Substrat abgeschieden. Dort wächst dann bei geeigneten Bedingungen die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschicht. Geeignete Bedingungen heißt in diesem Fall:

- I. günstige chemische Zusammensetzung der am Substrat ankommenden Mischung aus Metallatomen
- II. geeignetes Substratmaterial
- III. günstige Substrattemperatur
- IV. hinreichende Sauerstoff-Zufuhr

3.1.1 chemische Zusammensetzung

Wie in Abschnitt 2.2 bereits dargestellt, ist die 123-Phase im System Y-Ba-Cu-O nicht ohne Konkurrenz. So existieren mehrere Verbindungen, bei deren Bildung fast ebensoviel Energie frei wird wie bei Y123. Es hat sich gezeigt, dass für die Herstellung von hochwertigen Y123-Filmen lediglich ein kleines Fenster von günstigen Zusammensetzungen existiert. Erfahrungsgemäß ist es günstig, die Rateneinstellungen nicht auf die exakten 1:2:3-Verhältnisse einzustellen. Vielmehr hat sich ein gewisser Überschuss an Kupfer und der seltenen Erde bewährt. Einer Arbeitshypothese zufolge können überflüssige Anteile Kupfer als auch der seltenen Erde während des Wachstums bis zu einem gewissen Grad ausgeschieden werden, ohne das Wachstum des Films nachhaltig zu stören. Dagegen hat ein Überschuss an Barium erfahrungsgemäß katastrophale Folgen für das gesamte Filmwachstum [24]. Der eingestellte, leichte⁹ Mangel an Barium dient somit als Puffer für mögliche, lokale oder zeitliche Variationen der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche des Films.

3.1.2 Substrat

Entscheidend für die Eigenschaften der erzeugbaren Y123-Dünnschicht sind die Oberfläche des Substrats sowie dessen strukturelle und chemische Eigenschaften. Chemische Reaktionen, zwischen den Y123-Konstituenten einerseits und dem Substrat andererseits, stören i. A. den ohnehin heiklen Ankeimprozess. Durch die Verwendung von inerten Substratmaterialien und/oder Pufferschichten kann dies vermieden werden. Für die Struktur der aufwachsenden Schicht ist die Form der Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Geordnetes (= epitaktisches) Wachstum wird durch eine glatte Oberfläche gefördert. Aufgrund der extremen Anisotropie der Stromtragfähigkeit entlang der verschiedenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kristallrichtungen muss die Orientierung der aufwachsenden Kristallite vereinheitlicht werden. Die Supraleitfähigkeit ist bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ besonders stark entlang der a-b-Ebenen des Kristalls (siehe Abb. 2) ausgeprägt. Daher ist eine Ausrichtung dieser Ebenen parallel zur Dünnschicht erwünscht. Dies geschieht durch Anpassung der Gitterkonstanten des Substrats an die

⁹ etwa $\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit $x \approx 0,05$

gewünschte Kristallebene des Y123, wodurch die Ausrichtung der (001)-Achse des YBCO entlang der Substratnormalen energetisch bevorzugt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden Einkristall-Substrate aus Lanthanaluminat (LaAlO_3) und Magnesiumoxid (MgO) verwendet. Lanthanaluminat kristallisiert in der bekannten Perowskitstruktur. Die Gitterkonstante eines Perowskit-Würfels ist mit 0,38 nm sehr gut an die a-Achse bzw. b-Achse der RE123-Verbindungen angepasst (Gitterkonstanten von Y123: 0,382 nm, 0,389 nm, 1,17 nm). Das einfach kubische MgO weist dagegen mit einer Gitterkonstanten von 0,424 nm eine Gitter-Fehlanpassung von ca. 9% auf. Dennoch wurde bereits vielfach gezeigt, dass auf beiden Substraten RE123-Dünnschichten mit ausgezeichneten Eigenschaften hergestellt werden können. Die hier verwendeten Substrate sind sämtlich entlang der Würfel-Flächen ((001)-orientiert) geschnitten und von der Firma Crystec sehr fein poliert. Weitere Detail-Informationen zu diesen und anderen möglichen Substraten finden sich beispielsweise in [13].

3.1.3 Temperatur des Substrats

Die Temperatur des Substrats muss im Wesentlichen nach den zwei folgenden Maßgaben eingestellt werden: Zunächst muss der Stabilitätsbereich der 123-Phase erreicht werden. Dieser beginnt gemäß Abb. 6 bei einer Temperatur von etwa 600 °C. Zum Zweiten muss ein gewisses Maß an Diffusivität an der Oberfläche des wachsenden Films ermöglicht werden (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Die Oberfläche der wachsenden Dünnschicht kann als Landschaft mit verschiedenen tiefen Potentialmulden aufgefasst werden. Die Beweglichkeit der Konstituenten in einer solchen Landschaft hängt i.A. exponentiell vom Verhältnis der Potentialtiefe zur thermischen Energie der Teilchen ab (Arrhenius-Gesetz). Das Ziel ist demnach eine hohe Temperatur bei gleichzeitiger Einhaltung der Stabilität. Nach dem Bormann-Diagramm (Abb. 7) ist dafür ein entsprechend hoher Sauerstoff-Druck notwendig.

3.1.4 Sauerstoff-Zufuhr

Für die Herstellung von hochwertigen Y123-Dünnschichten mittels thermischem Koverdampfen ist ein Sauerstoff-Druck am Substrat von mindestens etwa 1×10^{-3} mbar erforderlich [25]. Andererseits sollte der Druck in der Vakuumkammer¹⁰ einen Wert von etwa 1×10^{-4} mbar aus mehrerlei Gründen nicht überschreiten. Neben technischen Problemen¹¹, die mit einem hohen Druck einhergehen, wäre damit auch die chemische Zusammensetzung des Films wegen der starken Streu-Einflüsse kaum mehr kontrollierbar. Somit ergibt sich ein ernsthafter Konflikt zwischen der Forderung nach einem niedrigen Druck in der Kammer einerseits und der nach einem hohen Druck am Substrat andererseits.

Diesem Problem kann prinzipiell auf verschiedene Weisen begegnet werden:

- A: Reduzierung des erforderlichen Sauerstoff-Drucks (am Substrat)
- B: Technische Maßnahmen zur Verbesserung des Verhältnisses von Druck (am Substrat) zu mittlerer freien Weglänge der Metallatome.

¹⁰ bei homogener Verteilung des Gases

¹¹ z.B. die starke Oxidation der Metalle in den Schiffchen

Zu A:

Die Reduzierung des erforderlichen Sauerstoff-Drucks (am Substrat) kann durch eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes erreicht werden. Dies ist möglich durch eine Modifikation, die eine Erhöhung der Reaktivität des Sauerstoffs bewirkt (z.B. durch die Verwendung von Ozon oder atomarem Sauerstoff [26][27]). Damit ist prinzipiell eine Steigerung der „Effizienz“ des Sauerstoffs um Größenordnungen möglich.

Denkbar ist jedoch auch eine Beeinflussung des Sauerstoff-Bedarfs des wachsenden Supraleiters. Insbesondere gezielte Abweichungen von der 123-Stöchiometrie sowie das Ersetzen von Y durch andere Selten-Erd-Elemente kommen hierfür in Frage.

Zu B:

Eine direkte Korrelation zwischen dem Druck am Substrat und der mittleren freien Weglänge der Metallatome ist dann gegeben, wenn der Sauerstoff innerhalb der Kammer homogen verteilt ist. Durch technische Maßnahmen wie z.B. den Einbau von Strömungswiderständen und differenzielles Pumpen kann dies jedoch verhindert werden. In [28] wurde dieses Prinzip erfolgreich angewandt. Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist jedoch die Beschränkung auf kleine Aufdampf-Flächen (hier 1 cm^2).

Eine sehr erfolgreiche Technik, das sog. Drehteller-Verfahren [13], verwendet dagegen eine technisch ausgefeilte Methode um die Beschichtung großer Flächen zu ermöglichen. Dabei dient ein Bereich erhöhten Sauerstoffdruckes innerhalb der Vakuumkammer als Oxidationszone. Diese ist gegen das umgebende Hochvakuum mittels einer Schlitzdichtung¹² abgetrennt. Der Gasballast für die Kammer (entscheidend für die Höhe des Kammerdrucks) ist dabei lediglich von der Größe des verbleibenden Lecks¹³ abhängig und somit durch geeignete Einstellungen regelbar.

Durch den fortwährenden Transfer der Substrate zwischen der Aufdampfzone (geringer Druck) und der Oxidationszone (hoher Druck) wird die räumliche Trennung der beiden Bereiche aus Sicht der Substrate in eine zeitliche Abfolge umgewandelt. Bei hinreichender Frequenz der Abfolge lassen sich mit diesem Verfahren hervorragende Ergebnisse erzielen.

3.2 Motivation der vorliegenden Arbeit

Die oben beschriebene Technik wurde auch bereits erfolgreich auf den „Linear-Betrieb“ adaptiert [29]. Dabei bewegt sich der Oxidationsbereich in Form einer sog. Sauerstoff-Dose unter den Substraten hin und her. Auch hier wird der Gasverlust durch einen hohen Strömungswiderstand minimiert. Abb. 8 zeigt ein Schemabild dieser „Linear-Dose“.

¹² Dichtung durch Erzeugung hoher Strömungswiderstände

¹³ gegeben durch die Geometrie der Schlitzdichtung

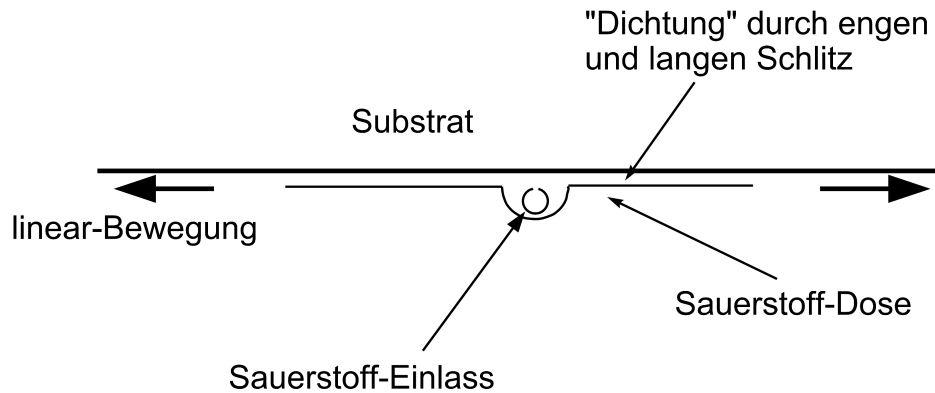


Abb. 8: Schnittzeichnung der Linear-Sauerstoffdose die in [29] zur Oxidation der Y123-Filme verwendet wurde. Die langen Seitenflügel der Dose und deren geringer Abstand zum Substrat erzeugen einen hohen Strömungswiderstand. So kann im Zentrum eine etwa 100-fache Drucküberhöhung gegenüber dem umgebenden Hochvakuum erreicht werden.

Betrachtet man den erzeugten Sauerstoffdruck an einer bestimmten Stelle des Substrats in Abhängigkeit von der Zeit, so ergibt sich folgendes Bild: Der Druck beginnt anzusteigen, sobald ein Flügel der Sauerstoff-Dose den betrachteten Punkt erreicht hat. Über der Mitte der Dose ist der Druck am höchsten und wegen der speziellen Geometrie beinahe konstant. Im Bereich der Flügel fällt er dagegen stark nach außen hin ab.

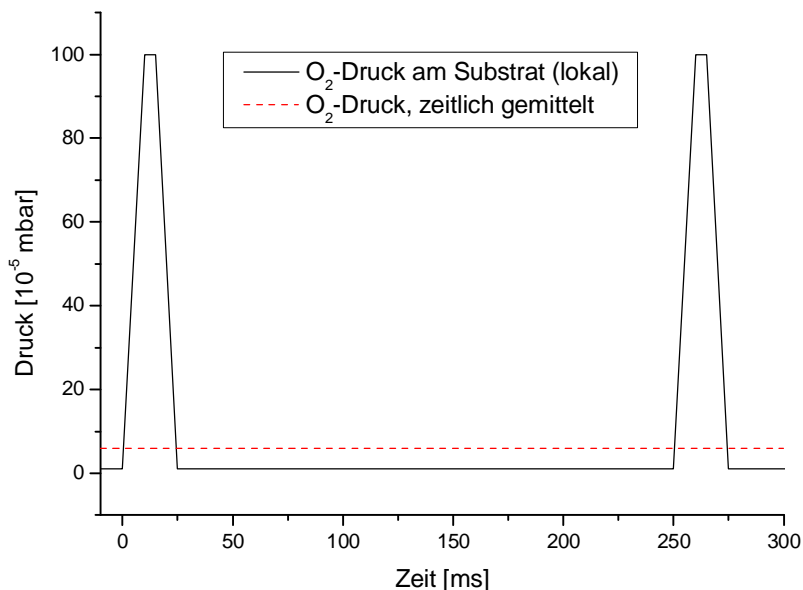


Abb. 9: Zeitliches Druckprofil (schematisch) aus Sicht eines Substrats bei Verwendung der linearen Sauerstoffdose von Abb. 8. Frequenz und Flankensteilheit entsprechen in etwa den Werten aus [29].

Der Gradient des Drucks kann dabei als weitgehend konstant angesehen werden. Setzt man für die Frequenz der Dose, ihre Geometrie und für die Größe des Aufdampfbereichs typische Werte aus [29] ein, so ergibt sich die in Abb. 9 dargestellte Abhängigkeit des lokalen Drucks von der Zeit.

Die Darstellung zeigt deutlich, dass das Substrat nur eine sehr kurze Zeit dem maximalen Druck ausgesetzt ist. Auch die mittlere Exposition – hier gestrichelt dargestellt – ist äußerst gering. Die hervorragenden Ergebnisse in [29] zeigen, dass ein solches Druckprofil vollkommen ausreicht um hochwertige Y123-Dünnschichten herzustellen. Längere Expositionszeiten oder gar ein konstant hoher Druck am Substrat sind also offenbar nicht notwendig.

Die Pulsartige Struktur des Sauerstoff-Angebots in Abb. 9 lieferte die Idee für die im ersten Teil dieser Arbeit behandelte Alternativ-Methode. Der Grund für die Suche nach einer alternativen Methode liegt in den technischen Schwierigkeiten begründet, die sich ebenfalls in [29] offenbaren. So erweist sich der geringe Abstand der Sauerstoffdose vom Substrat als ernsthafte Problemquelle, da das System großen Beschleunigungen¹⁴ ausgesetzt ist und zum Verkippen neigt. Aus diesem Grund ist auch die Frequenz der Dose auf kleine Werte (ca. 2 Hz) begrenzt. Zudem erschweren thermische Verwerfungen aufgrund der ständigen Temperatur-Zyklen die präzise Führung der Dose. Um größere Unfälle zu vermeiden, sind daher häufige Wartungsarbeiten nötig.

Bei dem im Folgenden als Pulsverfahren bezeichneten Prozess wird der Sauerstoff dagegen einfach durch ein Pulsventil in kurzen Stößen auf das Substrat geblasen. Somit entsteht dort vorübergehend eine dichtere Atmosphäre als im Rest der Kammer. Da offenbar schon sehr kurze Zeitintervalle hohen Drucks ausreichen, scheint die insgesamt benötigte Gasmenge relativ gering und die vorhandene Saugleistung ausreichend. Durch die Verwendung von Standard-Komponenten aus der Kfz-Industrie (Einspritz-Ventil) kann bei dieser Methode auf eine aufwändige und störanfällige Mechanik verzichtet werden.

¹⁴ besonders in den Umkehrpunkten der Linearbewegung

4 Beschreibung der Anlage

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden viele Supraleiter (RE123) – Dünnschichten bei den verschiedensten Prozessbedingungen. Alle Beschichtungen basierten auf dem Prinzip des thermisch reaktiven Koverdampfens. Hierbei werden die benötigten metallischen Komponenten einzeln aus elementaren Metallschmelzen verdampft und aus der Gasphase auf einem geeigneten Substrat abgeschieden. Die einzelnen Verdampferquellen – realisiert durch resistiv geheizte Metall-Schiffchen – sind aus technischen Gründen räumlich getrennt¹⁵ und haben eine mehr oder weniger gerichtete Abstrahlcharakteristik. Daher wird die für eine erfolgreiche Abscheidung benötigte, gleichmäßige Durchdringung der Teilchenwolken erst in einem Abstand von einigen 10 cm über den Schiffchen erreicht. Aus diesem Grund beträgt der Abstand zwischen den Schiffchen und dem Substrat in der hier beschriebenen Anordnung etwa 35 cm.

Die zur Verdampfung eingesetzten Metallschiffchen dienen gleichzeitig als Vorratsbehältnis und als Wärmequelle. Sie sind in Form und Material an die zu verdampfenden Konstituenten angepasst. Für die Verdampfung von Kupfer hat sich ein speziell geprägtes Wolfram-Schiffchen bewährt. Für Barium und die seltene Erde werden Tantal-Schiffchen verwendet. Maßgeblich für die Wahl des Schiffchenmaterials sind hauptsächlich das Benetzungs- und Legierungsverhalten mit dem jeweiligen Verdampfungsgut. Der Neigung des flüssigen Metalls, auf die Anschlusskontakte zu fließen, wird durch eine geeignete Form des Schiffchens entgegengewirkt. Durch geeignete Beeinflussung der Konvektionsströmung innerhalb des Verdampfungsgutes ist es zudem möglich, den störenden Einfluss schwimmender Oxidpartikel zu minimieren.

Um eine ungehinderte ballistische Ausbreitung der verdampften Metallatome auf ihrem Weg zum Substrat zu gewährleisten, befindet sich der gesamte Aufbau in einer kubusförmigen, wassergekühlten Vakuumkammer¹⁶ aus Edelstahl. Für das erforderliche Hochvakuum sorgt eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung ca. 2000 l/s). Der erreichbare Enddruck liegt bei ca. 3×10^{-7} mbar. Da der Kammerdruck während des Prozesses bei typischerweise $1 \dots 10 \times 10^{-5}$ mbar liegt, ist somit ein gutes Verhältnis von evtl. störendem Restgas¹⁷ zum kontrolliert zugeführten Prozessgas (Sauerstoff) erreichbar.

4.1 Ratenkontrolle

Die erzielbare Filmqualität des Supraleiters hängt sehr empfindlich von der chemischen Zusammensetzung ab. Daher ist es nötig, die Abdampfraten der einzelnen Quellen präzise zu messen und aktiv zu regeln. Die Messung geschieht mit Hilfe von Schwingquarzen (7 MHz), deren Resonanzfrequenz von der Massenbelegung abhängt. Über Schichtdicken-Messgeräte (IC5) der Firma Leybold wird etwa 20 mal pro Sekunde die aktuelle Abdampfrate erfasst und nötigenfalls über einen Regelkreis angepasst. Für die nötige Selektion des jeweils betrachteten Elements sorgt ein stark diskriminierendes Blendensystem, das den Dampf der jeweils anderen Sorten vom Schwingquarz fernhält. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit müssen die Heizdrähte vor dem Bedampfen geschützt werden. Für die nötige Abschattung sorgt eine

¹⁵ Abstand untereinander einige cm da thermische Entkoppelung notwendig

¹⁶ Innenmaße etwa $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ m}^3$

¹⁷ hauptsächlich H_2O

geeignete, nach innen geneigte Aufhängung der seitlichen Heizelemente (siehe Abb. 10). Das dritte Heizelement befindet sich hinter den Substraten und wird durch den Substrathalter vor dem Bedampfen geschützt.

4.2 Temperaturkontrolle

Die Substrate (i.d.R. polierte Einkristall-Wafer) befinden sich innerhalb eines durch drei unabhängig geregelte Strahlungsquellen geheizten Bereiches. Geheizt wird mit Hilfe elektrisch isolierter Mantel-Widerstandsdrähte der Firma Thermocoax¹⁸ die zur Erzeugung hoher Flächenleistungsdichten mäanderförmig auf den Trägerplatten aufgenäht sind. Der beheizte Bereich ist von allen Seiten – mit Ausnahme der Aufdampf-Öffnung – durch Pakete aus Metallfolien strahlungs isoliert. So können mit verhältnismäßig geringen elektrischen Leistungen (typisch 1,5 kW) Substrattemperaturen bis etwa 770 °C erreicht werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch Thermoelemente: Ein im Rückraum der Substratebene (zwischen Substraten und Heizelement) fixiertes Thermoelement ermöglicht die Messung und die reproduzierbare Einstellung der gewünschten Temperatur mit einer Unsicherheit von nur etwa ± 5 °C.

Die Messung der tatsächlichen Substrattemperatur ist mit weit größeren Schwierigkeiten verbunden: Wegen der unumgänglichen Aufdampf-Öffnung ergibt sich am Ort des Substrats eine erhebliche Netto-Abstrahlung. Damit herrscht an dieser Stelle ein schwer einschätzbarer Temperatur-Gradient, was zur Folge hat, dass die Temperatur sehr lokal gemessen werden muss. Andererseits beeinflusst die Gegenwart einer Messsonde immer auch die Versuchsbedingungen. Auch die berührungslose Temperatur-Messung mit Hilfe eines Pyrometers ist problematisch. Hier verfälschen die unbekanntem Emissionskoeffizienten sowie die erheblichen Einflüsse von Spiegelungen das Messergebnis. Das mutmaßlich zuverlässigste Ergebnis liefert ein Miniatur-Thermoelement, das am Ort des Substrats zwischen zwei dünne Substrate eingeklebt ist. Eine Korrelation zu dem hinter dem Substrathalter angebrachten Thermoelement ermöglicht die genaue Bestimmung der Substrattemperatur auch während des späteren Beschichtungsprozesses.

4.3 Sauerstoff-Versorgung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde ein gepulster Gasstrahl eingesetzt, um am Substrat kurzzeitig geeignete Oxidationsbedingungen zu schaffen. Herzstück der dafür verwendeten Düse ist ein kommerziell erhältliches Einspritzventil für Motore der Firma Volkswagen. Das auf Basis magnetischer Kräfte öffnende Ventil ist aufgrund seines wärmeempfindlichen Kunststoff-Gehäuses gekapselt und wassergekühlt. Der Düsen-Auslass ist in Form eines resistiv beheizbaren Platin-Röhrchens ausgeführt. Um eine Zerstörung des Röhrchens zu vermeiden, muss die Betriebstemperatur (maximal ca. 1200 °C)¹⁹ deutlich unter der Schmelztemperatur von Platin (1769 °C) bleiben. Zur Messung der Röhrchentemperatur wird ein geeignetes Zweifarben-Pyrometer verwendet. Das Röhrchen endet in einem definierten Abstand vom Substrat der je nach Versuchsaufbau entweder 7 cm oder 1,5 cm beträgt.

¹⁸ Teil des Philips-Konzerns

¹⁹ zur Sicherheit muss davon ausgegangen werden, dass es Stellen gibt, die deutlich heißer werden

Der zugehörige Gesamtaufbau ist in Abb. 10 zu sehen. Die Orientierung der frei schwenkbaren Düseneinheit in Richtung auf das Substrat wird mit Hilfe einer Laserdiode eingestellt.

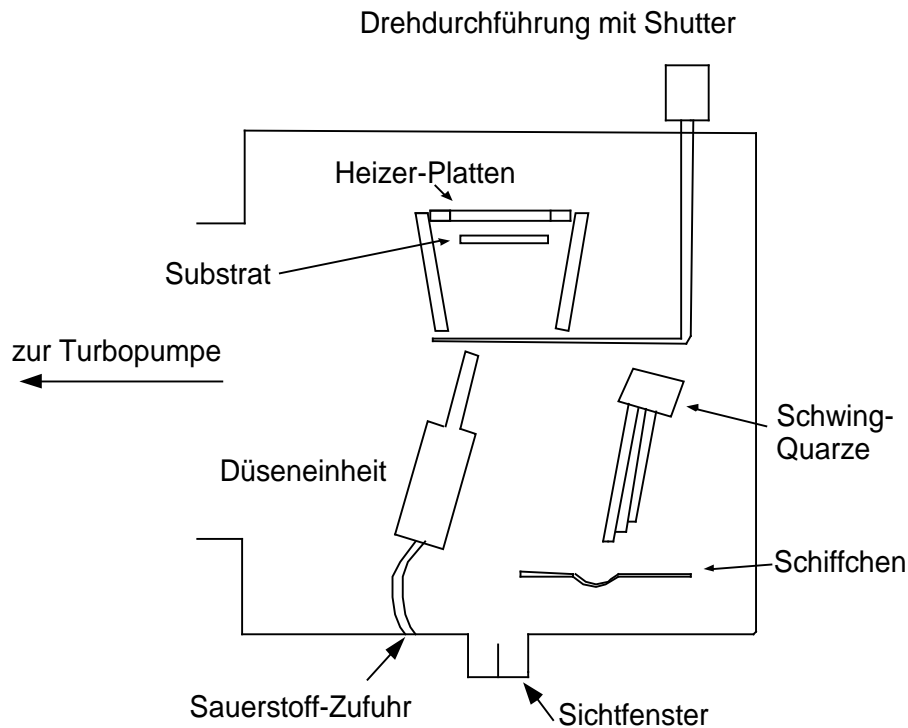


Abb. 10: Beschichtungsanlage (schematisch), ausgerüstet mit einer Düseneinheit zum pulsartigen Beblasen des Substrats mit Sauerstoff.

Im zweiten Teil der Arbeit wird ein anderes System zur Erzeugung geeigneter Oxidationsbedingungen diskutiert. Hierfür wurde die Sauerstoff-Zufuhr auf eine lokale Versorgung mit zeitlich konstantem Gasfluss umgestellt. Dazu dient ein Rohr, das unter den Substraten parallel zur Substratebene verläuft. Das Rohr hat zwei Öffnungen, die ein Düsen-Paar bilden. Die genaue Geometrie des Rohres ist in Abb. 11 dargestellt.

Diese Doppeldüsen-Anordnung ermöglicht die Untersuchung eines großen Druckregimes ohne den Hintergrund-Druck in der Kammer dabei zu stark ansteigen zu lassen. Die Geometrie wurde so gewählt, dass im Zentrum des Aufdampfbereichs über die Fläche eines $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Substrats ausreichend homogene Bedingungen herrschen (siehe dazu auch Abb. 26 auf Seite 40).

Dies ist nötig, um die supraleitenden Eigenschaften (Sprungtemperatur, kritische Stromdichte) verlässlich bestimmen zu können. Die Anordnung erlaubt aber insbesondere auch die Ausnutzung starker Druckgradienten. So kann die Morphologie der Dünnschicht in Abhängigkeit des lokalen Drucks auf mikroskopischer Längenskala mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop studiert werden.

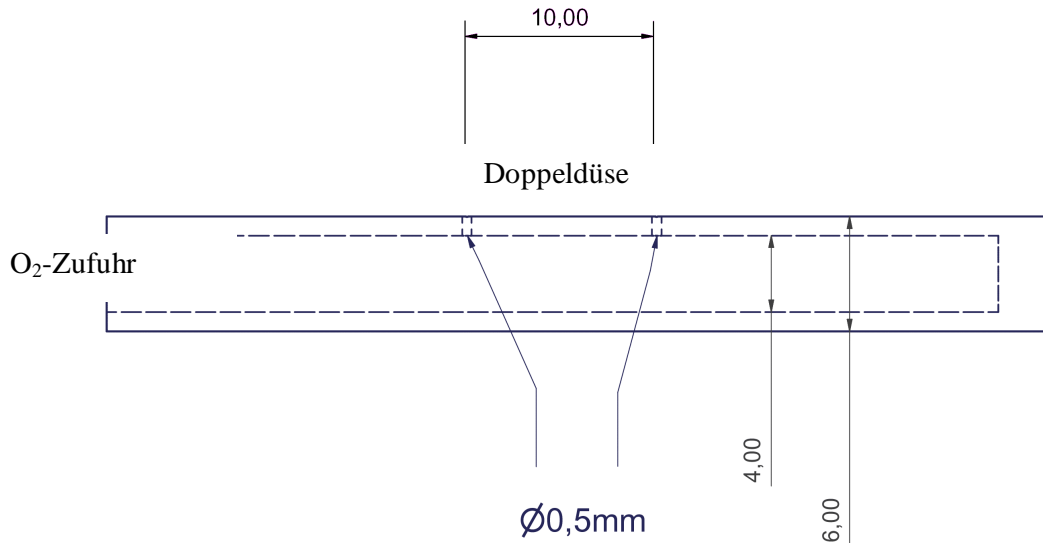


Abb. 11: Geometrie der Doppeldüse; Sauerstoff-Zufuhr über Mass-Flow-Controller, Zwei Bohrungen in der Wand des Rohres dienen als Düsen zur Erzeugung des nötigen Sauerstoff-Drucks am Substrat (Druck zeitlich konstant).

4.4 Shutter

Aufgrund der drei unabhängig geregelten Verdampferquellen ist es erforderlich, das Substrat solange vor dem Metalldampf zu schützen, bis dieser durch die einsetzende Ratenkontrolle die gewünschte Zusammensetzung erreicht hat. Diese Funktion erfüllt der sogenannte Shutter. In der Standard-Ausführung besteht dieser aus einem einfachen, schwenkbar angebrachten Edelstahlblech, das die Aufdampf-Öffnung vollständig verschließt, bzw. durch wegschwenken öffnet. Der Nachteil dieses einfachen Systems ist die Tatsache, dass sich durch das plötzliche Öffnen des Shutters eine abrupte Änderung in der Strahlungsbilanz am Ort des Substrats ergibt. Dadurch kühlt das Substrat schnell auf die neue Gleichgewichtstemperatur ab. Um diesen Effekt zu mindern, wurde der Metall-Shutter zunächst geschwärzt, um die Reflektion der Wärmestrahlung an der Metalloberfläche zu verringern. Diese Maßnahme erzielte bereits eine messbare Verbesserung. In der Anordnung mit lokaler, kontinuierlicher Sauerstoff-Versorgung wurde der bisherige Shutter durch ein System aus zwei getrennten Shuttern ersetzt, das die oben beschriebene Problematik nahezu vollständig beseitigt:

Herzstück dieser Anordnung ist eine dünne²⁰ Scheibe aus kristallinem Al_2O_3 , die wegen ihrer großen Fläche ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) die Aufdampföffnung ebenfalls komfortabel verschließen kann. Durch die hohe Transparenz von Al_2O_3 im nahen Infrarot-Bereich (siehe Abb. 12, aus [30]) reduziert sich der Unterschied in der Strahlungsbilanz zwischen offenem und geschlossenem Shutter auf ein Minimum. Um diese Saphir-Platte vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess vor dem Metalldampf zu schützen (dieser würde während des Einregelvorgangs die Durchlässigkeit der Platte beeinträchtigen) wird ein zweiter, unabhängig bedienbarer Shutter in geringem Abstand über den Schiffchen eingesetzt. Dieser zweite, konventionelle Shutter hat nun wegen seiner großen Entfernung zur Aufdampföffnung nur noch einen verschwindend geringen Einfluss auf die Substrattemperatur.

²⁰ Dicke 0,5 mm

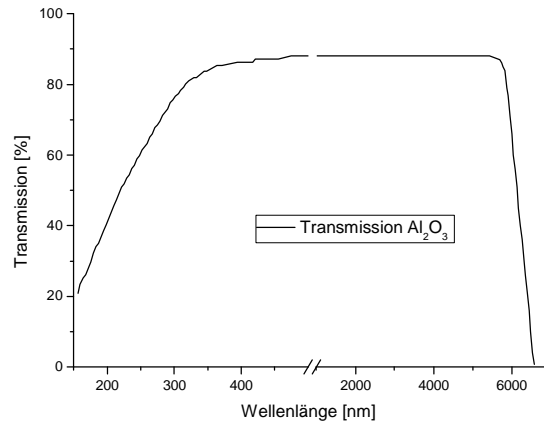


Abb. 12: Transmission elektromagnetischer Strahlung durch Al_2O_3 , Daten aus [30]. Die Daten belegen die sehr gute Eignung von Saphir als Fenster für thermische Strahlung heißer Objekte (hier der Heizer-Platten, Temperatur ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ => das Strahlungsmaximum liegt mit etwa $2,7\text{ }\mu\text{m}$ im transparenten Bereich).

Auf den Shutter mit Saphir-Platte kann in dieser Anordnung nicht verzichtet werden, da der tiefer liegende, zweite Shutter eine Verunreinigung des Substrats²¹ nicht vollständig verhindern kann. Entsprechende Experimente zeigen, dass eine solche Verunreinigung - obgleich optisch nicht erkennbar - das Wachstum des 123-Films entscheidend behindert. Der für den zweiten Teil dieser Arbeit modifizierte Gesamtaufbau ist in Abb. 13 dargestellt.

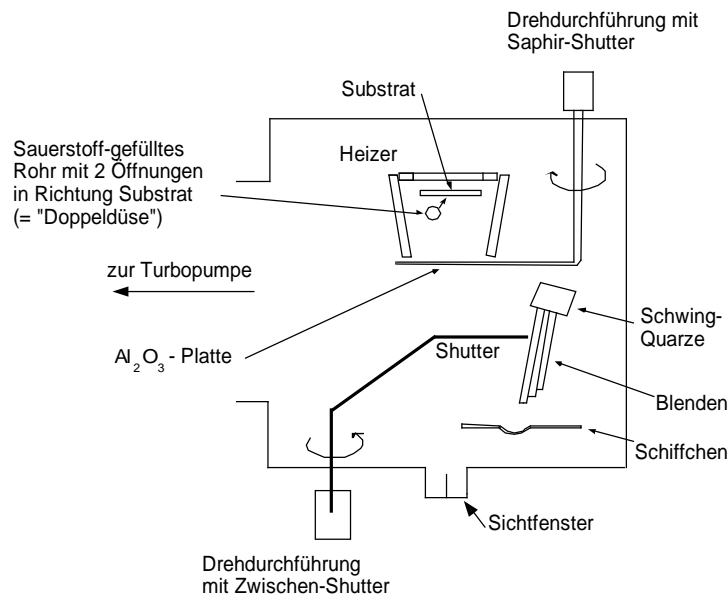


Abb. 13: Beschichtungsanlage mit lokaler Sauerstoff-Zufuhr durch Doppeldüse und Schutz des Substrats durch Zweifach-Shutter zur Konstanthaltung der Substrattemperatur (siehe Text).

²¹ Durch Streuung am Hintergrundgas sind Flugbahnen möglich, die unter Umgehung des Shatters zum Substrat führen.

5 Charakterisierungsmethoden

5.1 Röntgenstrukturanalyse

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse können dünne Schichten bezüglich Kristallstruktur und Orientierung relativ zum Substrat untersucht werden. Die Probe wird dabei mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Konstruktive Interferenz in Ausfallsrichtung ergibt sich bei erfüllter Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Dieses Verhalten erlaubt im sog. θ - 2θ -Scan die Bestimmung des vorherrschenden Netzebenen-Abstands. Ist der Supraleiter – wie angestrebt – orientiert aufgewachsen, so kann damit direkt die Länge der (001)-Achse vermessen werden. Auch kristalline Fremdphasen können wegen ihrer unterschiedlichen Gitterkonstante mit dieser Methode aufgespürt werden. Aufgrund der Eindringtiefe von etwa $1\mu\text{m}$ enthält das aufgefangene Signal Struktur-Informationen aus verschiedenen Tiefen des Films. Die Schärfe des Signals – dokumentiert in der Halbwertsbreite – ist daher ein Indikator für die integrale Schichtqualität.

Stellt man die Richtung des Detektors entsprechend der Bragg-Beziehung auf ein Maximum ein, so kann durch eine geeignete Drehung der Probe präzise die Orientierung der Kristallstruktur bestimmt werden. Diese Messung wird als ω -scan oder auch Polfigur bezeichnet. Sie gibt Auskunft über mögliche Verkippungen oder Verdrehungen der Schicht.

5.2 ICP-AES-Analyse

Wegen der geringen Schichtdicke der Filme steht für eine traditionelle chemische Analyse zu wenig Material zur Verfügung. Streumethoden wie das Rutherford-Back-Scattering (RBS) oder die energie-auflösende Röntgenanalyse (EDX) weisen nicht die geforderte Genauigkeit auf. Mit Hilfe der ICP-AES²²-Analyse können die Unsicherheiten dagegen auf unter ein Prozent gesenkt werden. Hierbei werden die Supraleiter-Filme in Säure aufgelöst und in ein heißes Plasma übergeführt. Ein hochauflösendes, optisches Spektrometer dient dann zur Vermessung der elementspezifischen Emissionslinien. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysen wurden sehr zuverlässig von der Firma *Mikroanalytisches Labor Pascher* in Remagen durchgeführt.

5.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Die hergestellten Dünnschichten wurden standardmäßig im Elektronenmikroskop untersucht. Das verwendete Feldemissionsmikroskop S-4000 der Firma Hitachi benutzt eine kalte Kathodenspitze zur Emission der Elektronen. Mittels einer Elektronen-Optik wird ein kollimierter Strahl erzeugt, der über die zu untersuchende Probe gerastert wird. Grundlage des Messsignals sind die an der Auftreffstelle freigesetzten Sekundär-Elektronen. Deren Ausbeute ist unter anderem von der Oberflächentopologie abhängig. Somit kann die Form der Oberfläche in einen Hell-Dunkel-Kontrast kodiert und am Bildschirm dargestellt werden.

²² Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

Wie bereits früher berichtet [13][24], ist diese unkomplizierte Messmethode auch zur näherungsweise Bestimmung der chemischen Zusammensetzung geeignet, da diese einen charakteristischen Einfluss auf die Oberflächenform hat (siehe dazu auch Abb. 36).

5.4 EDX - Energiedispersive Röntgenanalytik

Die energiedispersive Röntgenanalytik (EDX²³) ist eine Methode zur Elementanalyse der Oberflächen von Festkörpern. Die Probe wird hierfür im REM mit energiereichen Elektronen beschossen. Diese schlagen beim Auftreffen auf die Probe Elektronen aus den inneren Energieniveaus der Atome (vgl. Bohrsches Atommodell). Dadurch entstehen Löcher, die durch Elektronen aus höher gelegenen Schalen aufgefüllt werden. Die Energie der dabei abgegebenen Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element und wird durch einen entsprechenden Sensor detektiert. Da jedes Element ein oder mehrere energetisch unterschiedliche Röntgenquanten abgeben kann, entsteht so eine für jedes Element typische Kombination an Spektrallinien.

Durch die Rasterung der Probenoberfläche mit Hilfe des Primärelektronenstrahls (REM) ist auch bei sehr kleinen Strukturen eine orts aufgelöste Messung möglich. Die Genauigkeit ist allerdings begrenzt. So eignet sich das zur Verfügung stehende Gerät der Firma Röntec hauptsächlich zur Grobanalyse, zum Aufspüren von gröberen Verunreinigungen und zum Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Filmmatrix und Ausscheidungen. Für eine genaue Analyse der relativen Zusammensetzung der Supraleiter-Filme ist jedoch eine ICP-Analyse erforderlich.

5.5 elektrische Charakterisierung

Sprungtemperatur und kritische Stromdichte der Proben können sowohl resistiv als auch induktiv ermittelt werden. In dieser Arbeit wurden nahezu ausschließlich die bewährten induktiven Messmethoden angewandt. Sie haben den Vorteil, dass die Filme weder strukturiert noch elektrisch kontaktiert werden müssen. Die Messungen können damit schnell und ohne Beschädigung der Schichten durchgeführt werden.

Die induktive Messmethode macht sich das Abschirmen von Magnetfeldern beim Übergang in den supraleitenden Zustand zunutze. Das elektromagnetische Signal einer Erregerspule wird dabei von der supraleitenden Dünnschicht im Wesentlichen reflektiert. Dies ermöglicht die Messung entweder in Transmissionsgeometrie²⁴ oder in Reflexionsgeometrie²⁵. In beiden Fällen macht sich das Überschreiten der kritischen Stromdichte durch eine Verzerrung des empfangenen Signals bemerkbar. Beide Methoden bedürfen einer Eichung auf resistivem Wege, da die Geometrie der Anordnung erheblichen Einfluss auf das Messergebnis hat.

Die induktive Messung der kritischen Stromdichte erfordert eine präzise, quantitative Messung des empfangenen Signals in Relation zum Signal der Erregerspule. Die Temperatur des Wärmebades wird durch flüssigen Stickstoff, der bei Umgebungsdruck siedet, konstant

²³ Energy-Dispersive X-Ray

²⁴ technisch einfach zu realisieren

²⁵ geeignet für die orts aufgelöste Messung großer Flächen

gehalten. Da die Geometrie der Anordnung einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis hat, bedarf diese Methode einer Eichung durch resistive Messung der kritischen Stromdichte.

Unkompliziert ist dagegen die Messung der Sprungtemperatur. Hier wird die Abschirmung eines schwachen elektromagnetischen Signals in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Bei hinreichend langsamer Temperaturänderung ist so eine präzise Messung der Sprungtemperatur möglich. Die Abschirmung des Signals erfordert ausgedehnte supraleitende Bereiche innerhalb der Dünnschicht. Somit entspricht der Messwert dem Ende des Übergangs (Widerstand annähernd Null) nach resistiver Messmethode.

5.6 Schichtdickenmessung

Um aus der Messung der kritischen Stromstärke die Qualität des Films errechnen zu können, ist es notwendig, seinen Querschnitt und damit seine Dicke zu kennen. Die Messungen der Filmdicke erfolgten mit Hilfe eines Alpha-Step Profilometers. Hierbei wird eine feine Nadel über eine Stufe hinweggezogen, deren Höhe durch die Dicke des Films bestimmt ist. Dabei wird die jeweilige Auslenkung der Nadel sehr empfindlich gemessen. Nach werkseitiger Eichung erlaubt dies die Bestimmung der Schichtdicke. Zur Kontrolle wurden auch Bruchkanten erstellt und diese im REM untersucht. Die verbleibende Unsicherheit der Schichtdicke ist bei beiden Systemen etwa gleich und liegt bei etwa 5 Prozent.

6 Visualisierung der Gaspulse

Traditionelle Methoden der Druckmessung vermögen kaum sichtbar zu machen, welcher Druck am Substrat entsteht, wenn der Sauerstoff in Form eines kurzen Gaspulses aus der Düse austritt. Es gibt jedoch Möglichkeiten, einige Anhaltspunkte über die Charakteristik der Gaspulse zu erhalten. So kann der Sauerstoff beispielsweise durch seine oxidierende Wirkung nachgewiesen werden. Die prinzipielle Herausforderung besteht bei dieser Methode darin, den Sauerstoff-Detektor vor und nach der Messung vor der Oxidation durch den Luftsauerstoff zu schützen.

Die hier angewandte Lösung macht sich die Tatsache zunutze, dass die Reaktivität von Metallen durch deren Temperatur i.A. stark beeinflussbar ist. So ist das verwendete Tantal bei Raumtemperatur weitgehend inert. Bei hohen Temperaturen oxidiert es hingegen sehr leicht. Diese Überlegung führte zu folgendem Aufbau: Ein Streifen aus poliertem Tantal-Blech wird in der Vakuumkammer so angebracht, dass der Sauerstoffstrahl senkrecht darauf auftrifft. Stromanschlüsse ermöglichen eine resistive Heizung des Tantal-Streifens. Ist die Vakuumkammer hinreichend evakuiert, so wird das Tantal-Blech bis auf ca. 1000°C aufgeheizt und die Pulsdüse aktiviert. Bereits nach wenigen Minuten hinterlässt der Sauerstoff einen weißen Schleier aus Ta_2O_5 auf dem Tantal (Abb. 14), der nach dem Abkühlen auch an Luft konserviert bleibt.

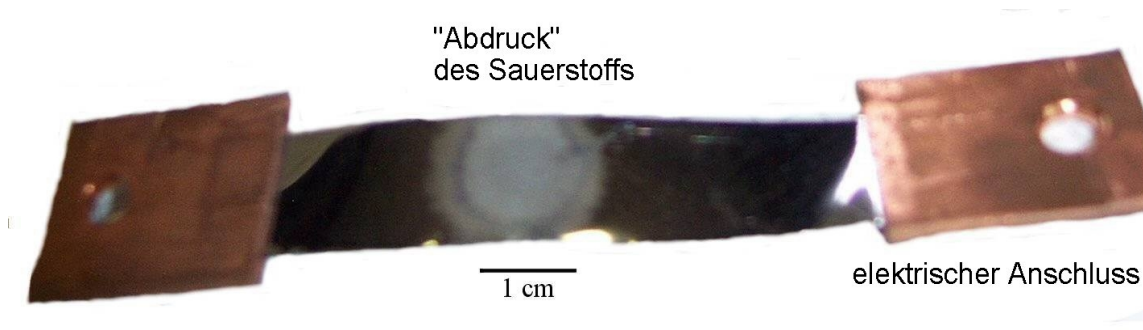


Abb. 14: resistiv beheizbares Tantal-Blech zur Detektion des Sauerstoffs.

Bei den zur Verfügung stehenden Flüssen von ca. 10 sccm^{26} muss das Tantal-Blech jedoch recht nahe am Düsen-Ende sein (ca. 1,5 cm Abstand). Ein wichtiges Ergebnis dieses Experimentes ist, dass auch die sehr kurzen Gaspulse (etwa 1 ms, siehe unten) ausreichen, um das Tantal zu oxidieren.

Eine weitere Methode zur Sichtbarmachung des Gaspulses ist die Messung der Teilchendichte mit einem empfindlichen und sehr schnell ansprechenden Druckmessgerät. Dies lässt sich realisieren mit einem Ionisations-Vakuummeter. Abb. 15 zeigt eine entsprechende Messkurve eines Gaspulses.

²⁶ standard(1bar, 273K) cubic centimeter per minute = $1,67 \text{ Pa m}^3/\text{s}$ bei 273K

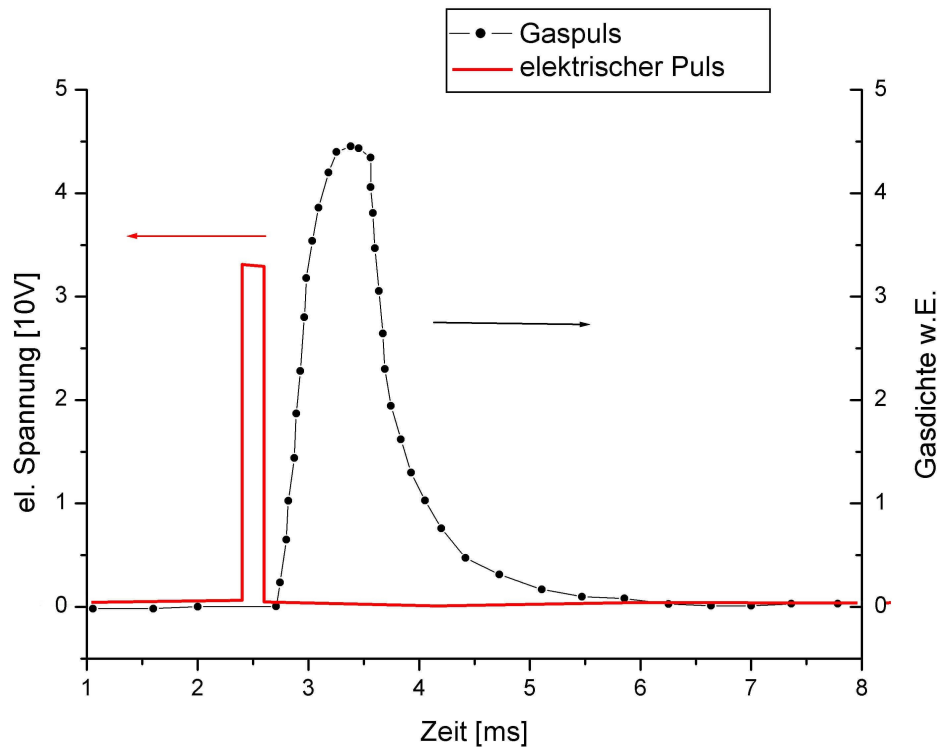


Abb. 15: Zeitlicher Verlauf von elektrischem Puls (rot) und Gaspuls (schwarz); Messung des Gaspulses mit Ionisations-Vakuummeter

Der Gaspuls beginnt offenbar aufgrund der Trägheit des Ventils erst nach dem Ende des elektrischen Pulses. Die Dauer des Gaspulses kann anhand Abb. 15 mit minimal etwa 1 ms angegeben werden. Kürzere Gaspulse sind mit dem verwendeten System auch mit kürzeren elektrischen Pulsen (hier 400 μ s) nicht erreichbar, da das Ventil dann überhaupt nicht mehr öffnet.

7 RE123-Filme mit Pulsverfahren

7.1 Herstellung

Zunächst werden die Substrate (hier LaAlO_3 -Einkristalle, siehe auch Abschnitt 3.1.2) gereinigt. Dazu werden sie zunächst mit Isopropanol abgespritzt und anschließend mit Stickstoff abgeblasen. Die frisch gereinigten Substrate werden in einem Substrathalter in die vorbereitete Vakuumkammer transferiert, welche direkt im Anschluss evakuiert wird. Nach Erreichen von ca. 10^{-4} mbar werden die Heizer aktiviert und die Vakuumkammer ausgeheizt. Obwohl die Kammer von außen wassergekühlt ist, erwärmen sich die Innenflächen dabei teilweise bis über 100°C . Sinn dieses etwa dreistündigen Ausheizprozesses ist es, den Hintergrunddruck in der Vakuumkammer bei vollem Wärmeeintrag auf unter 10^{-5} mbar zu reduzieren. Die Quelle des abzupumpenden Gases ist im Wesentlichen das an den Metalloberflächen adsorbierte Wasser, das sich erst bei Temperaturen um etwa 400°C vollständig löst. Da eine komplette Heizung aller Teile auf 400°C konstruktionsbedingt ausscheidet, werden die Komponenten lange Zeit (ca. 2 Stunden) auf einer Temperatur gehalten, die während des späteren Beschichtungsprozesses möglichst nicht überschritten wird. Zusätzlich zu den Substrateheizern sind während der Beschichtung auch die Verdampfer-Schiffchen eine ähnlich große Wärmequelle (ca. 1,5 kW). Um diese Wärmequelle während des Ausheiz-Prozesses zu simulieren, ist ein resistiv heizbarer Streifen aus Tantal-Blech unter den Schiffchen installiert. Er erwärmt die umliegenden Bereiche und hilft, das an den Oberflächen adsorbierte Wasser freizusetzen. Erst unmittelbar vor dem Beschichtungsprozess wird er deaktiviert.

Etwa eine halbe Stunde vor Beschichtungsbeginn wird der Gaseinlass über das Pulsventil aktiviert. Dabei ist der mittlere Sauerstoff-Fluss (regelbar über einen Flow-Controller der Firma MKS), sowie die Frequenz und Länge der Gaspulse einzustellen. Letzteres geschieht mit einem eigens konstruierten Leistungs-Signalgeber. Um eine mögliche Verschmutzung des Substrats beim Start der Pulsdüse zu vermeiden, bleibt der Shutter hierbei geschlossen.

Die Einhaltung einer günstigen Zusammensetzung der metallischen Komponenten während der gesamten Beschichtung²⁷ ist erfahrungsgemäß eine notwendige Bedingung für qualitativ hochwertige Supraleiter-Schichten. Daher bleibt der Shutter geschlossen, bis die elektronische Regelung die eingestellten Verdampfungsraten stabilisiert hat und hinreichend konstante Bedingungen gewährleistet sind. Etwa 14 Minuten nach dem Öffnen des Shutters ist die angestrebte Standard-Schichtdicke von 300 nm erreicht.

Die nun folgende Abkühlprozedur beinhaltet das kontrollierte Einlassen von Sauerstoff in die Kammer. Zur Schonung der abbremsenden Turbopumpe wird der Sauerstoff-Druck über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten kontinuierlich auf den Enddruck von 200 mbar erhöht. Die Heizer werden zwei Minuten nach dem Schließen des Shutters bei einem Druck von 5×10^{-2} mbar abgeschaltet. Die Substrate kühlen dann ohne weitere Eingriffe über einen Zeitraum von etwa zwei Stunden auf ca. 50°C ab. Sind die Proben auf unter 50°C abgekühlt, so wird die Kammer belüftet. Nach der Entnahme der Proben wird die Kammer auf die nächste Beschichtung vorbereitet.

²⁷ besonders aber während der Ankeimphase

7.2 Ergebnisse Anordnung 1 (Abstand Düse-Substrat = 7 cm)

In der Frühphase des Optimierungsprozesses ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Filmqualität von der Substrattemperatur. Obwohl noch weit vom Optimum entfernt, zeigte sich deutlich, dass eine höhere Substrattemperatur zu erheblich besseren Resultaten führt. Daher wurde die Substrattemperatur von zunächst 670 °C auf dann 710 °C erhöht. Nach diversen Optimierungen wurden im ersten Teil dieser Versuchsreihe Y123-Dünnschichten mit Sprungtemperaturen bis knapp über 86 K und kritischen Stromdichten²⁸ bis 0,9 MA/cm² hergestellt. Die Gaszufuhr erfolgte gepulst mit einer Standard-Frequenz von 3,4 Hz. Bei der verwendeten Beschichtungsrate von 0,36 nm/s ist damit die Forderung nach hinreichend häufiger Oxidation [13] mit Sicherheit erfüllt. Die effektive Länge der Gaspulse wurde auf das mit dem verwendeten Pulsventil erreichbare Minimum von etwa 1 ms eingestellt. Aufgrund der mechanischen Trägheit des Ventils ist diese Pulslänge trotz elektrischer Pulse von 400 μ s Dauer nicht zu unterschreiten.

7.2.1 Supraleitende Eigenschaften vs. O₂-Fluss

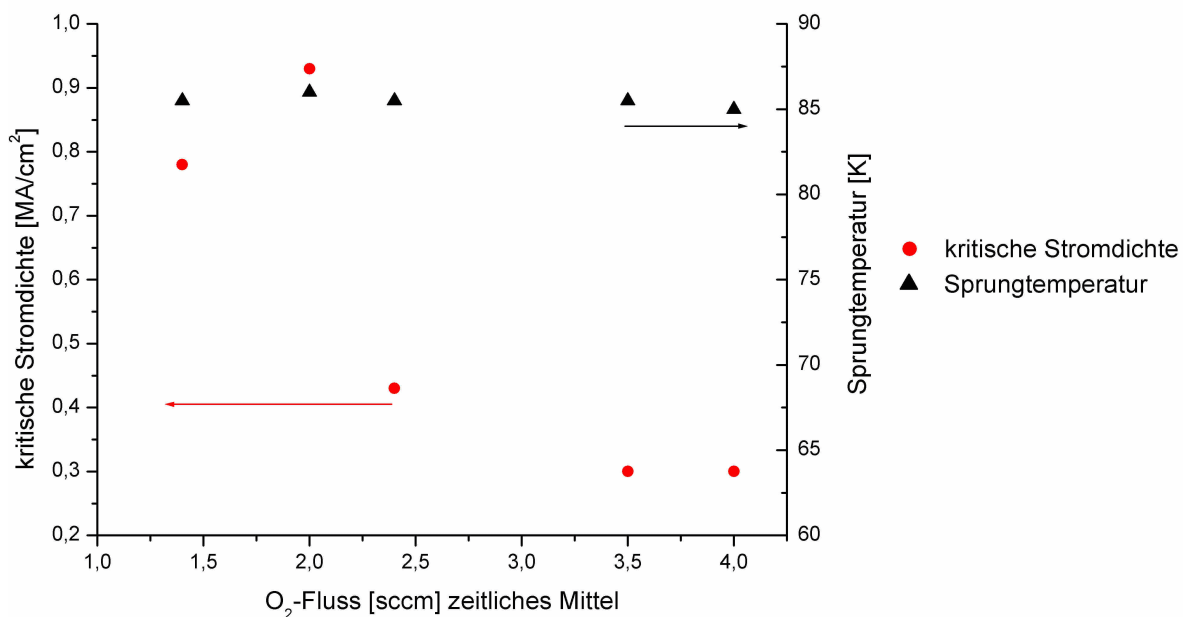


Abb. 16: Sprungtemperatur und kritische Stromdichte von Y123-Dünnschichten (300 nm Dicke); hergestellt im Pulsverfahren; Substrattemperatur 710 °C; weitere Beschichtungsparameter siehe Text.

²⁸ bei 77 K im Eigenfeld, im Folgenden als Standard verwendet

Die erzeugten Y123-Filme weisen im Flussbereich von 1,3 sccm bis 4 sccm eine weitgehend konstante Sprungtemperatur auf. Dagegen nimmt die kritische Stromdichte zu größeren Flüssen deutlich ab.

Erfahrungsgemäß ist die kritische Stromdichte ein deutlich empfindlicherer Indikator für die Qualität der Dünnschicht. Hier nimmt sie offenbar ein Verhalten vorweg, das bei noch größeren Flüssen auch auf die gemessenen Sprungtemperaturen durchschlägt. Abb. 17 zeigt eine Erweiterung des in Abb. 16 vergrößert dargestellten Fluss-Intervalls. Ab einem mittleren Sauerstoff-Fluss von etwa 5 sccm sind in dieser Anordnung keine brauchbaren Filme mehr herstellbar. Bei Flüssen ab 14 sccm sind die eingetragenen Werte als beobachteter Ansatz eines bereits sehr breiten Übergangs bzw. als obere Grenze²⁹ der Übergangstemperatur zu verstehen.

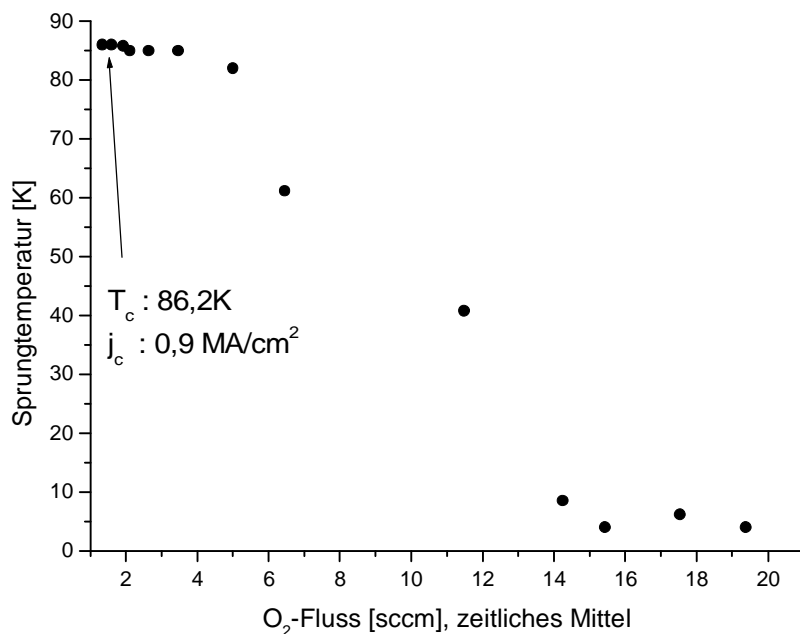


Abb. 17: Sprungtemperatur von Y123-Dünnschichten (300 nm Dicke); hergestellt im Pulsverfahren; Parametersatz wie zu Abb. 16, größeres Fluss-Intervall betrachtet.

²⁹ gegeben durch den Siedepunkt des Kühlmittels (Helium): 4,2K

7.2.2 Oberflächenmorphologie

Neben den klassischen Messungen der Sprungtemperatur und der kritischen Stromdichte sind meist auch die Oberflächen-Untersuchungen mittels REM ein guter Indikator für die Schichtqualität. Die Form der Oberfläche kann manchmal sogar im Detail Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des Films liefern ([13],[24],[31]).

Die zu den Abb. 16 und Abb. 17 gehörigen Proben zeigen dagegen nicht die typischen Merkmale von Dünnschichten, die beispielsweise mit dem Drehtellerverfahren hergestellt wurden. Insbesondere das Nebeneinander von relativ glatter Film-Matrix und aus der Oberfläche herausragenden Ausscheidungen ist hier nicht zu beobachten. Vielmehr ist eine sehr raue, zerklüftete Oberfläche erkennbar. Abb. 18 stellt die beschriebenen Fälle exemplarisch gegenüber.

Eine zuverlässige Korrelation zwischen der im REM gefundenen Oberfläche und den supraleitenden Eigenschaften konnte in den hier besprochenen Proben nicht hergestellt werden. So ist die REM-Aufnahme in Abb. 18 links als beispielhaft anzusehen – sowohl für die besten als auch für die unbrauchbaren Dünnschichten.

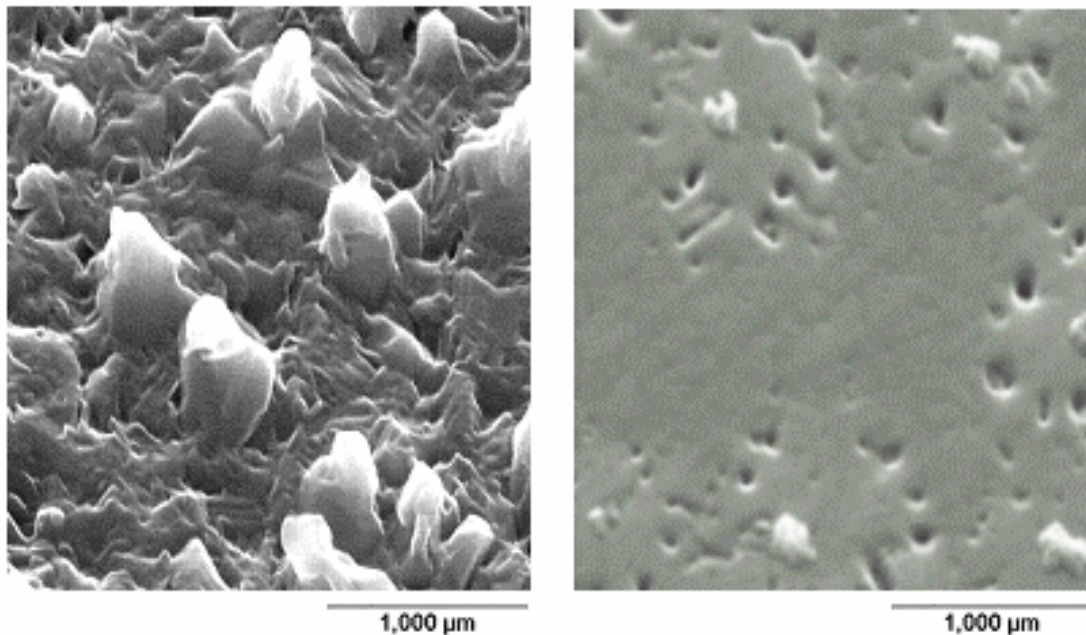


Abb. 18: Vergleich typischer REM-Aufnahmen von Y123-Dünnschichten: Pulsverfahren (links) vs. Drehteller- Verfahren (rechts) [13].

7.3 Ergebnisse Anordnung 2 (Abstand Düse-Substrat = 1,5 cm)

7.3.1 supraleitende Eigenschaften

In einer weiteren Messreihe wurde der Aufbau auf Basis der in Abb. 10 gezeigten Anlage wie folgt variiert: Der Abstand zwischen Röhrenmündung und Substrat, der in den bisher beschriebenen Versuchen stets 7 cm betragen hatte, wurde reduziert auf nunmehr nur noch 1,5 cm. Auch bei dieser neuen Anordnung wurde die erzielte Qualität der Y123-Dünnschichten in Abhängigkeit vom mittleren Sauerstofffluss bei sonst vergleichbaren Bedingungen untersucht.

Abb. 19 zeigt die erzielten Sprungtemperaturen der abgeschiedenen Y123-Schichten in Abhängigkeit vom gepulst auf das Substrat geblasenen, mittleren Sauerstoff-Fluss durch die Düse.

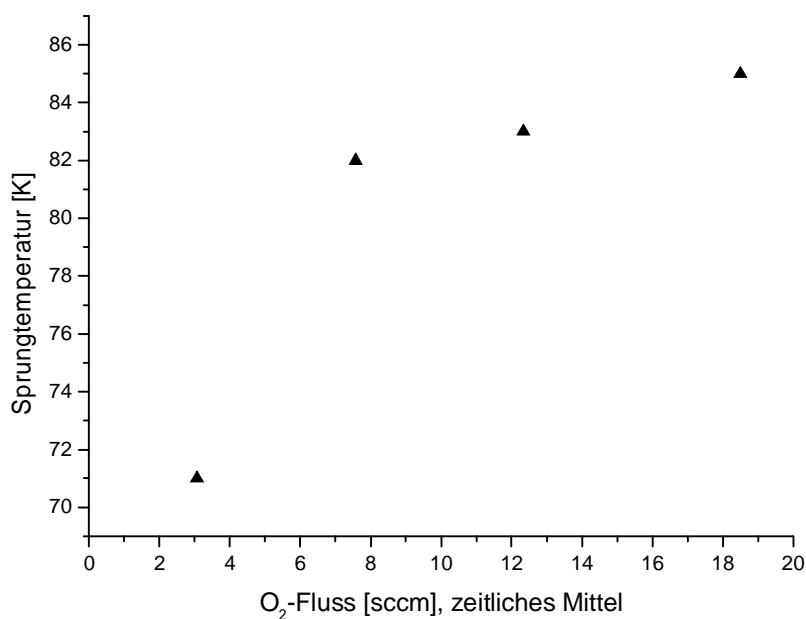


Abb. 19: Sprungtemperatur von Y123-Filmen (300 nm Dicke); hergestellt im Pulsverfahren bei verringertem Abstand zwischen Röhren und Substrat (1,5 cm)

Die Sprungtemperatur zeigt deutlich eine ansteigende Tendenz mit wachsendem Sauerstoff-Fluss. Die kritischen Stromdichten sind mit maximal $0,1 \text{ MA/cm}^2$ jedoch gering. Eine weitere, deutliche Erhöhung des Sauerstoff-Flusses verbietet sich aufgrund der starken Beeinträchtigung der Ratenregelung durch Streuung und verändertes Oxidationsverhalten auf den Schwingquarzen.

7.3.2 Oberflächenmorphologie

Bei den Schichten aus Abb. 19, die mit dem höchsten Sauerstoff-Fluss hergestellt wurden, ist eine interessante Veränderung der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Neben großen Bereichen, die strukturell eine ähnlich undefinierbare Oberfläche wie in Abb. 18 (links) aufweisen, treten Bereiche mit deutlich abweichender Struktur auf.

Abb. 20 zeigt exemplarisch einige solche Gebiete, wie sie, statistisch verteilt, überall auf der Y123-Schicht zu finden sind.

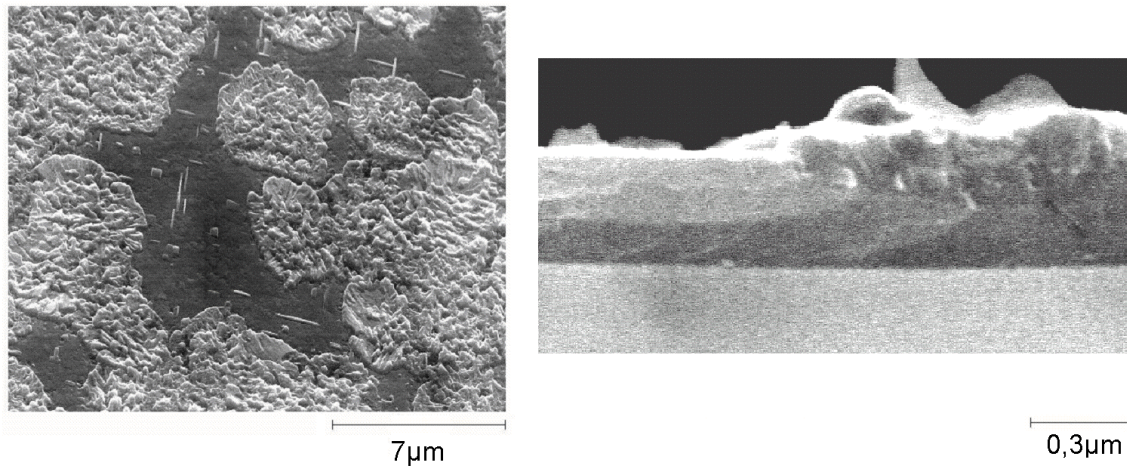


Abb. 20: Y123-Film (300nm), bei hohem Sauerstofffluss und geringem Abstand (1,5cm) zwischen Röhrcchen und Substrat mit Pulsverfahren hergestellt. REM-Bild der Oberfläche in Draufsicht (links) und die REM-Aufnahme einer Bruchkante (rechts). Die Position der Bruchkante ist so gewählt, dass der Ausschnitt einen Übergangsbereich zwischen einem hellen (rechte Bildhälfte) und einem dunklen Bereich gemäß dem linken Teilbild darstellt.

Die hellen Bereiche in Abb. 20 (links) sind offenbar durch große Rauheit geprägt. Eine langreichweitige Ordnung ist hier nicht erkennbar. Die dunklen Bereiche scheinen hingegen im Wesentlichen sehr glatt zu sein. Die sich gegen den dunklen Bereich hell abhebenden, nadelförmigen Gebilde zeigen große Ähnlichkeiten mit dem, was als (100)-fehlorientierte Kristallite („a-Achsen“) bekannt ist [24][29]. Auch die kleineren, rechteckigen Erscheinungen innerhalb des dunklen Bereichs weisen auf ausgeprägte Kristallinität hin. Dieses Bild wird komplettiert durch die elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchkante der Y123-Dünnschicht, die in Abb. 20 (rechts) zu sehen ist. Dargestellt ist einer der Übergänge zwischen einem hellen und einem dunklen Bereich wie sie im linken Teilbild zu sehen sind. Bei genauem Hinsehen erkennt man im rechten Teilbild eine Grenzlinie zwischen dem glatt und geordnet erscheinenden Bereich (linke Bildhälfte) einerseits und einem etwas dunkler und eher ungeordnet erscheinenden Bereich (rechte Bildhälfte) andererseits. Diese Grenzlinie verläuft von der Oberfläche des Films ausgehend schräg nach rechts unten in Richtung auf das Substrat. Aus diesem Bild lässt sich schließen, dass die dunklen und geordnet erscheinenden Bereiche (linkes Teilbild) zu einem früheren Zeitpunkt während des Wachstums noch einen größeren Flächenanteil bedeckt hatten. Offenbar werden diese im Laufe der Beschichtung von den angrenzenden Bereichen „überwuchert“.

7.4 Sauerstoffbedarf der RE123-Verbindungen

7.4.1 Dy123

Studien, in denen das Oxidationsverhalten zunächst amorpher RE-Ba-Cu-O Dünnschichten (RE = Y, Dy, Nd) untersucht wurde, offenbaren deutliche Unterschiede zwischen den homologen RE123 – Verbindungen [25]. So zeigt sich, dass es einen jeweils verschiedenen Sauerstoff-Schwelldruck gibt, ab dem die bis dahin amorphen Dünnschichten oxidieren³⁰. Dieser Schwelldruck liegt bei Dy123 etwa um einen Faktor zwei niedriger als bei Y123 und bei Nd123 um etwa einen Faktor 10 bis 20 niedriger³¹ als bei Y123. Diese Ergebnisse motivierten die im Folgenden dargestellten Untersuchungen.

Die Ergebnisse der Beschichtungen im Pulsverfahren mit Dy123 anstelle von Y123 scheinen den offenbar geringeren Sauerstoff-Bedarf von Dy123 zu bestätigen (Versuchsaufbau gegenüber Kapitel 7.3 unverändert). Speziell die REM-Aufnahmen erlauben einen direkten Vergleich der beiden unterschiedlichen Materialien. Abb. 21 zeigt die Oberfläche einer Dy123-Dünnschicht, die unter ganz ähnlichen Bedingungen hergestellt wurde wie die in Abb. 20 (links) dargestellte Y123-Probe.

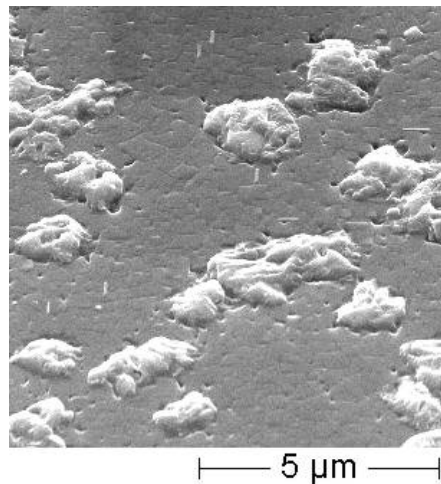


Abb. 21: REM-Aufnahme einer Dy123-Dünnschicht in der Draufsicht; hergestellt im Pulsverfahren; Beschichtung-Bedingungen vergleichbar mit der Y123-Probe von Abb. 20

Bei genauer Betrachtung ergeben sich frappierende Ähnlichkeiten zwischen den beiden Bildern (Abb. 20 links und Abb. 21). In beiden Fällen beobachtet man dunkel erscheinende, relativ glatte Bereiche mit deutlichen Anzeichen für ausgeprägte Kristallinität³² neben hellen Bereichen, die rau und strukturlos erscheinen. Lediglich die jeweiligen Flächenverhältnisse

³⁰ sichtbar durch einen abrupten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit (in situ – Messung bei ca. 700°C)

³¹ Verträglich mit den Daten aus [36], die in Abb. 43 dargestellt werden.

³² z.B. nadelartige (100)-Fehlorientierungen („a-Achsen“)

zwischen hellen und dunklen Bezirken sind deutlich verschieden. So ist beim Dy123 der Anteil der offenbar kristallinen Bereiche deutlich erhöht. Bei Y123 treten solche Bereiche überhaupt erst bei sehr hohen Sauerstoffflüssen auf. Die Tatsache, dass die kristallinen Bereiche bei Dy123 bei gleichem Sauerstoff-Angebot viel größer sind, kann als Bestätigung dafür angesehen werden, dass der O₂-Bedarf hier geringer ist. Es ist denkbar, dass die schwer einzuordnende Oberflächenstruktur der Y123-Dünnschichten aus Kapitel 7.2 ebenfalls auf einen Mangel an Sauerstoff zurückzuführen ist. In diesem Fall könnte die Abhängigkeit der Schichtqualität vom Sauerstoff-Fluss (Abb. 16 und Abb. 17) durch einen Kristallisations-schritt während des Abkühlprozesses erklärbar sein.

Aufgrund der oben genannten Hinweise darauf, dass Nd123 in Bezug auf den benötigten Sauerstoffdruck einen weit größeren Vorteil gegenüber dem Y123 bieten könnte als das Dy123, wurde auf eine weitere Optimierung von Dy123 verzichtet.

7.4.2 Nd123

Die Vermutung, Nd123 könnte gerade bei Sauerstoffknappheit ein vielversprechendes Material sein, erweist sich als vollkommen zutreffend. Es zeigt sich, dass der geringe Abstand der Röhrenmündung vom Substrat (1,5 cm, wie im letzten Abschnitt beschrieben) für dieses Material unnötig ist. Um die Option einer großflächig homogenen Abscheidung des Supraleiters wiederzugewinnen, wurde der alte Abstand von 7 cm wiederhergestellt. Bei sonst unverändertem Versuchsaufbau konnten auf diese Weise Nd123-Dünnschichten mit Sprungtemperaturen bis 92 K hergestellt werden. Um die Effektivität des gepulsten Sauerstoff-Angebots zu testen, wurde hier das Düsen-Röhrchen so konzipiert, dass die Gasquelle wahlweise kontinuierlich³³ oder gepulst³⁴ sein kann.

Sprungtemperaturen über 90 K sind in dieser Anordnung ab einem mittleren Fluss von etwa 12 sccm erreichbar. Trotz stark streuender Messdaten ist ein Einbruch der Sprungtemperatur bei Unterschreiten eines gewissen Mindestflusses deutlich erkennbar (siehe Abb. 22). Bei hohen Flüssen deutet sich ein Plateau mit nicht weiter steigenden Sprungtemperaturen an. Diese Aussagen gelten sowohl für die Schichten, die im gepulsten - als auch für die, die im kontinuierlichen Sauerstoffstrahl hergestellt wurden. Im Rahmen dieser Daten können die beiden Arten des Sauerstoffangebots als gleichwertig betrachtet werden.

Dabei ist jedoch zu betonen, dass die Ergebnisse deutlich schlechter ausfallen, wenn der Sauerstoff nicht direkt auf das Substrat geblasen wird (sowohl gepulst als auch ungepulst). Ein ungerichteter Gaseinlass in den Hintergrund der Kammer erweist sich als deutlich weniger effektiv. Dies deckt sich sinngemäß mit den Beobachtungen bei der Herstellung von Magnesiumoxid-Schichten [32], bei denen ebenfalls eine ausreichende Sauerstoff-Versorgung nötig ist.

³³ über einen zusätzlichen Mass Flow Controller

³⁴ über das Pulsventil

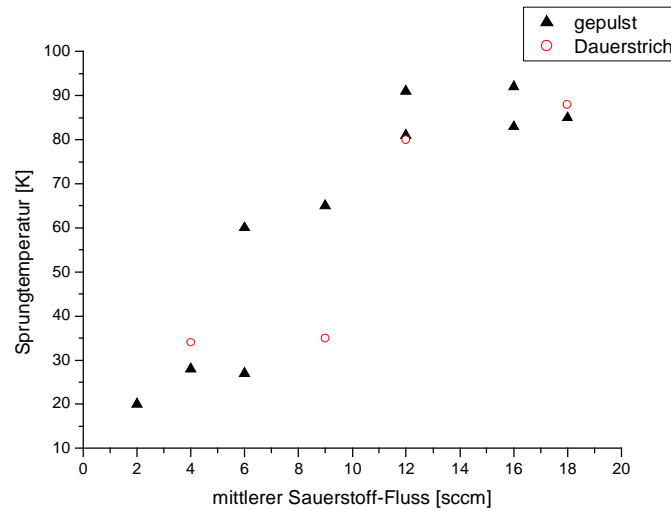


Abb. 22: Sprungtemperaturen von Nd123-Filmen in Abhängigkeit vom mittleren Sauerstoff-Fluss. Vergleich der Methoden: Dreiecke: Pulsmethode; Kreise: ungepulster Einlass des Sauerstoffs in das dem Pulsventil nachgeschaltete Düsenröhrchen

7.4.2.1 Oberflächenmorphologie

Die Nd123-Dünnschichten, deren Sprungtemperatur im Bereich ≥ 90 K liegt, zeichnen sich durch eine relativ glatte Matrix mit unterschiedlich dicht gesäten, statistisch verteilten Ausscheidungen aus. Eine typische Oberflächenmorphologie solcher Filme zeigt Abb. 23.

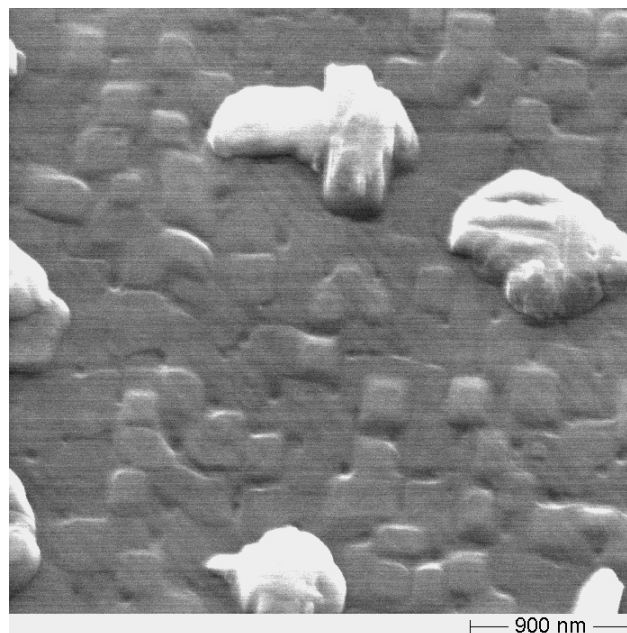


Abb. 23: REM-Aufnahme einer der hochwertigsten Nd123-Proben aus Abb. 22; typisches Oberflächenmuster „Kopfsteinpflaster“

Besonders bemerkenswert sind dabei die an Pflastersteine erinnernden Gebilde die die ansonsten recht glatte Matrix prägen. Einer Arbeitshypothese zufolge handelt es sich dabei um besonders ausgeprägte Wachstums-Spiralen wie sie bereits früher in Y123-Dünnschichten nachgewiesen wurden [28]. Die helleren, großen Ausscheidungen bestehen einer EDX-Analyse³⁵ zufolge zu einem weit überwiegenden Teil aus Kupfer. Neodym und Barium sind ebenfalls vorhanden, jedoch gegenüber dem Nominalverhältnis³⁶ deutlich reduziert.

Im Vergleich zu Y123 zeigt Nd123 in den strukturellen Eigenschaften der gewachsenen Schicht eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Bereich günstiger bis tolerierbarer Zusammensetzungen erweist sich als relativ klein (siehe Abschnitt 8.3.4). Abb. 36 zeigt typische Oberflächenmorphologien, wie sie bei Nd123 bei den entsprechenden Zusammensetzungen gefunden wurden.

7.4.3 Düsenheizung

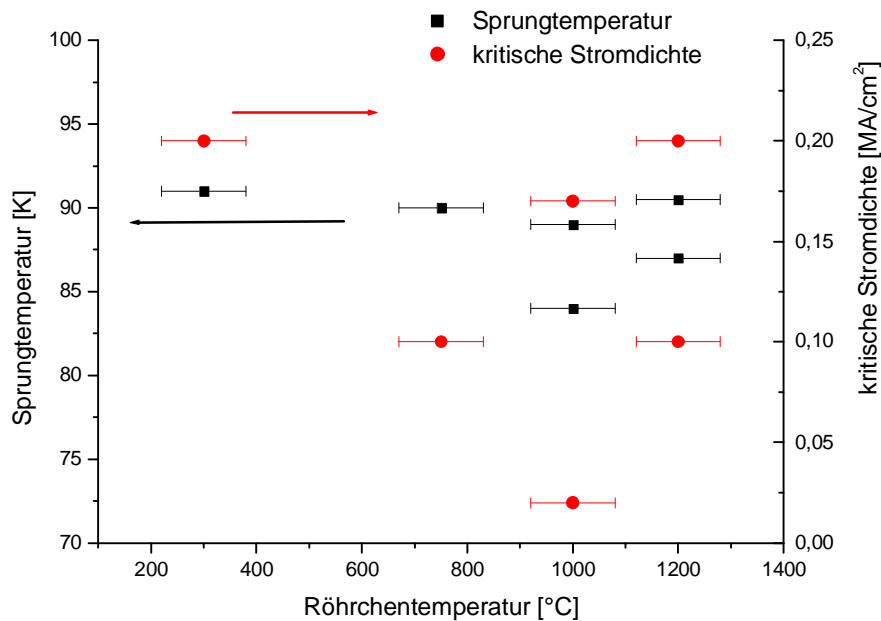


Abb. 24: Sprungtemperatur von Nd123-Filmen in Abhängigkeit von der Düsen-temperatur. Der mittlere Sauerstoff-Fluss beträgt jeweils 12 sccm. Die Temperaturen beziehen sich auf den oberen Rand des Röhrchens und sind mit einer großen Unsicherheit behaftet. Die Heizleistung wird auf resistivem Wege in den oberen Teil des Röhrchens eingebracht. Der damit einhergehende, starke Temperaturgradient macht eine präzisere Messung schwierig. Die Temperatur von 300 °C entspricht einem Schätzwert für die nicht zusätzlich geheizte Düse wegen ihrer Nähe zum Heizerbereich.

³⁵ siehe Kapitel 5.4

³⁶ nahe dem stöchiometrischen 1 zu 2 zu 3 Verhältnis jedoch mit einem geringen (< ~ 5%) relativen Mangel an Barium

Eine Heizung des sauerstoffführenden Röhrchens kommt in der Anordnung, in der der Abstand zwischen Substrat und Röhrchen nur 1,5 cm beträgt (Abschnitt 7.3), nicht in Betracht. Sie verbietet sich in diesem Aufbau wegen der übermäßigen und kaum kontrollierbaren Beeinflussung der Substrattemperatur durch das in zu geringem Abstand glühende Röhrchen. Bei der Anordnung mit größerem Abstand (7 cm) wurden die Auswirkungen der Düsenheizung mit verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei diesen Experimenten konnte jedoch in keinem Fall ein Gewinn durch die Heizung des Platin-Röhrchens nachgewiesen werden. Insgesamt blieben die Ergebnisse jeweils etwa gleich, bei jedoch etwas verschlechterter Reproduzierbarkeit. Abb. 24 gibt die Ergebnisse für den Fall von Nd123 wieder.

Insgesamt konnten mit der Pulsmethode Dünnschichten mit hohen Sprungtemperaturen (bis 92 K bei Nd123) bei allerdings relativ geringen kritischen Stromdichten (maximal $0,3 \text{ MA/cm}^2$ bei Nd123) hergestellt werden. Eine Gegenüberstellung der Pulsmethode mit dem etablierten Drehteller-Verfahren findet sich in Kapitel 9.4.

8 Sauerstoff-Versorgung mit Doppeldüse

Ziel dieses Abschnitts ist es, genauere Aussagen über das Wachstumsverhalten der Supraleiter-Dünnschicht, insbesondere von Nd123 und Dy123 in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Druck zu erhalten. Für diesen Zweck ist die Pulsmethode wenig geeignet, da das Sauerstoff-Angebot hier zeitlich fortwährend variiert.

8.1 Aufbau

Günstig ist hingegen ein über einen weiten Bereich einstellbares, jedoch zeitlich konstantes Sauerstoffangebot. An eine entsprechende technische Realisierung sind folgende Anforderungen zu stellen:

8.1.1 Anforderungen an den Aufbau

- Effiziente Nutzung des Sauerstoffs, damit der erzielbare Druck am Substrat in einem vertretbaren Verhältnis zum Gasballast für die Vakuumkammer steht.
- Hinreichende räumliche Homogenität des Sauerstoff-Drucks um eine zuverlässige Messung der elektrischen Eigenschaften der Supraleiter-Filme zu ermöglichen.
- Zugänglichkeit der Methode sowohl für experimentelle Bestimmung als auch für rechnerische Simulation des sich ergebenden Sauerstoff-Drucks.

8.1.2 Realisierung

All diesen Anforderungen gerecht wird das im Folgenden vorgestellte System:

Als Sauerstoffquelle dient ein Edelstahl-Rohr mit zwei kleinen Bohrlöchern³⁷ im Abstand von 10 mm längs des Rohres (siehe Abb. 11). Das parallel zur Substratebene angebrachte Rohr ist sowohl um seine Achse drehbar als auch höhenverstellbar gelagert. Die Höhenverstellbarkeit ermöglicht eine Optimierung bezüglich der Homogenität des Sauerstoff-Druckes. Die Drehbarkeit des Rohres erlaubt eine Zentrierung des Sauerstoff-Angebots in Richtung auf die Substratmitte.

³⁷ Durchmesser = 0,5 mm

Gemäß [33] ergibt sich beim Durchströmen von zylindrischen Düsen mit dem Radius r und der Länge L eine vorwärts gerichtete Flussverteilung wie beispielhaft in Abb. 25 dargestellt.

Ursache für die Richtwirkung sind geometrische Effekte unter der Vorbedingung, dass die Gasteilchen im Wesentlichen nur Stöße mit den Wänden, nicht aber untereinander ausführen. Die Schärfe der Winkelverteilung hängt sehr stark vom Verhältnis der Länge zum Radius der Düse ab. Ist der Druck im Inneren des Rohres zu hoch, so erfüllt die mittlere freie Weglänge im ersten Teil der Düse nicht die Vorbedingung (s.o.). In diesem Fall muss mit einer reduzierten, effektiven Länge der Düse gerechnet werden. Mit effektiver Länge wird die Länge bezeichnet, über die in der Düse ein hinreichend geringer Druck herrscht, damit die Vorbedingung für die Berechnung erfüllt ist.

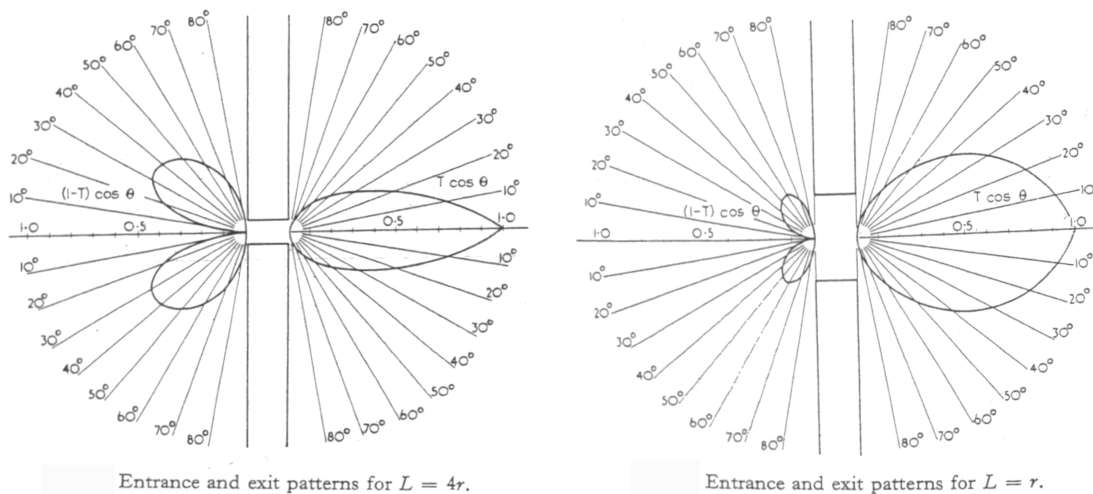


Abb. 25: Richtwirkung verschiedener Düsen aus [33]; das linke Teilbild entspricht der Geometrie der verwendeten Bohrlöcher. Das rechte Teilbild kommt der tatsächlich beobachteten Winkelverteilung am nächsten. Der Grund ist, dass die der Berechnung zugrundeliegende Annahme³⁸ nicht über die volle Länge der Düse erfüllt ist. Aus der Beobachtung (siehe Text) ergibt sich: $L_{\text{eff}} \approx 0,9 \cdot r$

Experimentell kann die effektive Länge der Düse und damit die Winkelverteilung wie folgt bestimmt werden: Bei geeigneten Bedingungen (relativ hoher Überschuss an Kupfer) bildet sich die Struktur der Isobaren in Form von optisch wahrnehmbaren Konturen auf der abgeschiedenen Dünnschicht ab. Diese sind unter bestimmtem Lichteinfall als schwacher Schimmer³⁹ mit dem Auge erkennbar. So kann abgeschätzt werden, wo sich das Maximum des Sauerstoff-Drucks befinden haben muss. Da die Lage dieses Maximums in der vorliegenden Anordnung⁴⁰ von der Stärke der Richtwirkung abhängt, ist so ein Rückschluss auf die Richtcharakteristik und damit auf die effektive Düsenlänge möglich. Diese Daten ermöglichen es dann auch, die Substrate entsprechend den gewünschten Vorgaben ideal zu positionieren.

³⁸ keine Stöße der Moleküle untereinander, nur Wandstöße

³⁹ Ursache sind mutmaßlich die Ausscheidungen, deren Form und Häufigkeit die Licht-Streuung beeinflussen

⁴⁰ Das Substrat wird schräg von der Seite beblasen

Zusammenhang zwischen Gasfluss, Temperatur und Druck

Messtechnisch ist der Druck am Substrat bei Beschichtungsbedingungen wegen der hohen Temperatur kaum zugänglich. Dagegen ist bei Raumtemperatur eine direkte Messung möglich: Mithilfe eines Ionisations-Vakuummeters wird der Druck unmittelbar vor Ort gemessen. Zur Übertragung des gemessenen Drucks auf die Beschichtungsbedingungen soll folgende Überlegung dienen:

Grundlage dieser Betrachtung ist die Konstanz des Gasflusses. Der eingelassene Fluss wird durch die Einstellung am Mass-Flow-Controller bestimmt und ist so von der Temperatur des Substrats unabhängig. Es gilt:

$$j = n \cdot v$$

mit j : Teilchenfluss; n : Teilchendichte; v : Geschwindigkeit der Teilchen

Aus der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich damit:

$$P = \frac{N}{V} \cdot k_B T = n \cdot k_B T = \frac{j}{v} \cdot k_B T$$

mit P : Gasdruck; N : Teilchenzahl; V : Volumen; k_B : Boltzmann-Konstante; T : Temperatur

Ist der Teilchenfluss j konstant, so ergibt sich mit $\frac{1}{2}mv^2 = k_B T$ und damit $v \propto \sqrt{T}$:

$$P \propto \sqrt{T}$$

Damit muss der bei Raumtemperatur gemessene Druck mit dem Faktor

$$\sqrt{\frac{T_{\text{Beschichtung}}}{T_{\text{Zimmer}}}} \approx 1,8$$

multipliziert werden, um den Druck am Substrat bei Beschichtungsbedingungen zu erhalten.

Nach oben beschriebener Korrektur ergibt die mit einem Ionisationsvakuummeter durchgeführte Messung des Drucks eine gute Übereinstimmung mit der Berechnung (siehe Abb. 26). Für die verbleibende Abweichung von etwa 10 % kommen u.A. Eichungsfehler des Messgerätes in Frage.

Durch die mathematisch einfach beschreibbare Geometrie ist es möglich, die aus der Doppeldüsen-Anordnung resultierende Druckverteilung zu berechnen und orts aufgelöst darzustellen.

Abb. 26 zeigt die errechnete Druckverteilung am Ort des Substrats bei einem Gaseinlass von 10 sccm. Deutlich erkennbar ist ein großes Plateau, das mittig über der Substratposition (0...1x0...1) liegt. Die Ergebnisse der Beschichtungen bestätigen, dass das dargestellte Druckprofil für die Beschichtung von 10x10 mm² - Substraten eine hinreichende Homogenität aufweist.

Von großer Bedeutung für die Versuchsauswertung ist aber auch das Vorhandensein definierter Druckgradienten. So ist mit dieser Anordnung der Einfluss verschiedener Drücke auf einem einzigen Substrat bei sonst garantiert identischen Bedingungen studierbar. Aufgrund des zugänglichen Druckbereichs am Ort des Substrats kommen die hierfür besonders geeigneten RE123-Varianten Nd123 und Dy123 zum Einsatz (siehe hierzu auch Kapitel 7.4)

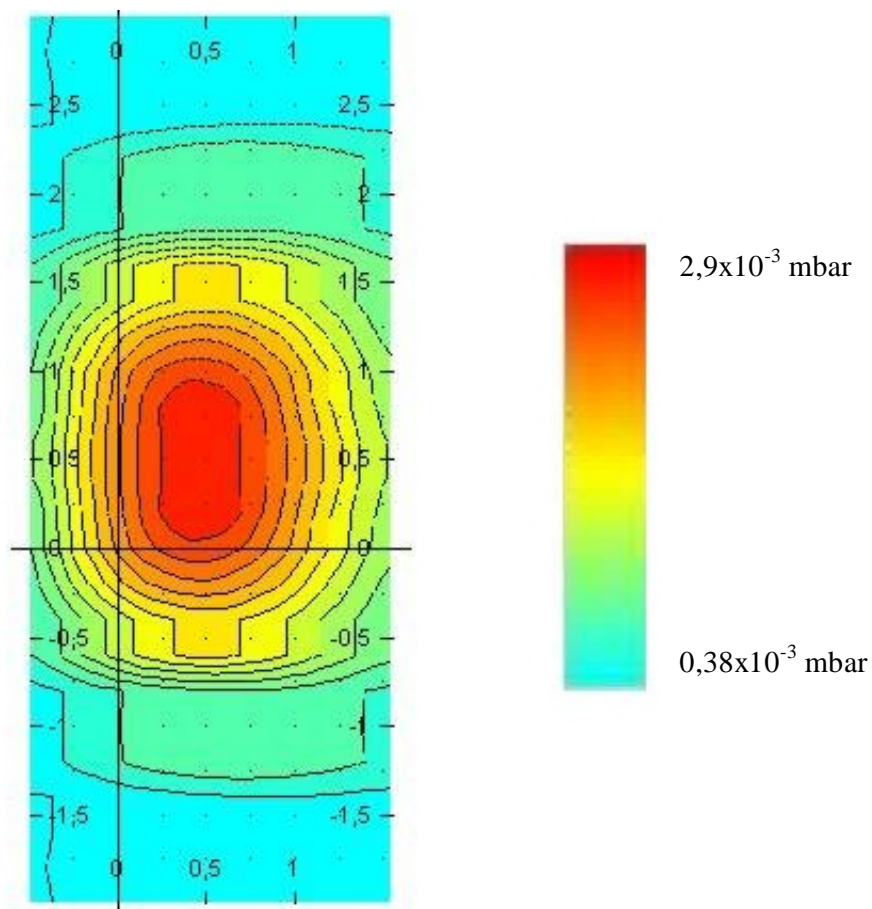


Abb. 26: Berechnete Druckverteilung (erzeugt durch die Doppeldüse) am Substrat (Zentralposition = 0...1 x 0...1 cm²) unter Berücksichtigung von [33] und der für diesen speziellen Fall erforderlichen Korrektur auf die effektive Länge der Düse (siehe oben). Sauerstoff-Gesamtfluss: 10 sccm

8.2 Herstellung

In einem vorbereitenden Schritt wird zunächst der gewünschte Abstand und die Winkelausrichtung des Doppeldüsen-Rohres zur Substratebene eingestellt. Nach dem Einbau der gereinigten Substrate (hier MgO-Einkristalle, siehe Abschnitt 3.1.2) wird die Kammer analog zu Abschnitt 7.1 evakuiert und ausgeheizt. Etwa 30 Minuten vor dem Beginn der Beschichtung wird der Sauerstofffluss durch die Doppeldüse und damit der gewünschte Druck am Substrat eingestellt.

Die Einhaltung einer günstigen Zusammensetzung der metallischen Komponenten während der gesamten Beschichtung⁴¹ ist auch hier eine notwendige Bedingung für qualitativ hochwertige Supraleiter-Schichten. Um dies zu gewährleisten kommt hier das fortschrittliche System aus zwei unabhängigen Shuttern (siehe auch Kapitel 4.4) zum Einsatz.

Sowohl der Al₂O₃-Shutter als auch der Zwischen-Shutter bleiben daher so lange geschlossen, bis die Ratenregelung die Zusammensetzung des Metaldampfes auf ihrem Soll-Wert stabilisiert hat. Ist das der Fall, so wird zunächst der Zwischen-Shutter geöffnet. Die dadurch ausgelöste, leichte Störung der Ratenkontrolle ist nach ca. 5 Sekunden wieder behoben. Mit dem Öffnen des Al₂O₃-Shutters beginnt nun die eigentliche Beschichtung. Durch die Verwendung des beschriebenen Shutter-Systems bleiben die Strahlungsbedingungen für das Substrat und damit seine Temperatur über die gesamte Beschichtungszeit annähernd konstant. Somit ist die mit vielen Unwägbarkeiten behaftete und außerdem sehr träge Kompensation durch Nachregelung der Heizleistung überflüssig geworden.

Etwa 14 Minuten nach dem Öffnen des Al₂O₃-Shutters ist die gewünschte Standard-Schichtdicke von 300 nm erreicht. Der Saphir-Shutter wird geschlossen und die Schiffchen deaktiviert. Die folgende Abkühlprozedur beinhaltet das kontrollierte Einlassen von Sauerstoff in die Kammer. Zur Schonung der abgeschalteten Turbopumpe wird der Sauerstoff-Druck über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten kontinuierlich auf den Enddruck von 200 mbar erhöht. Zwei Minuten nach dem Schließen des Shutters, bei einem Druck von 5×10^{-2} mbar, wird die Heizleistung abgeschaltet und die Substrate kühlen ohne weitere Eingriffe innerhalb von ca. 2 Stunden auf ca. 50 °C ab.

Sind die Proben auf unter 50 °C abgekühlt, so wird die Kammer belüftet. Nach der Entnahme der Proben wird die Kammer auf die nächste Beschichtung vorbereitet.

8.3 Ergebnisse:

8.3.1 Allgemein

Mit der oben beschriebenen Prozedur konnten Nd123 Dünnschichten mit sehr guten supraleitenden Eigenschaften hergestellt werden. So wurden bei Schichtdicken von 300 nm kritische Stromdichten bis knapp über 3 MA/cm² erreicht. Die Sprungtemperaturen lagen typisch zwischen 91 K und 92 K.

Die Dünnschichten zeigen nicht nur elektrisch sondern auch strukturell exzellente Eigenschaften.

⁴¹ besonders aber während der Ankeimphase

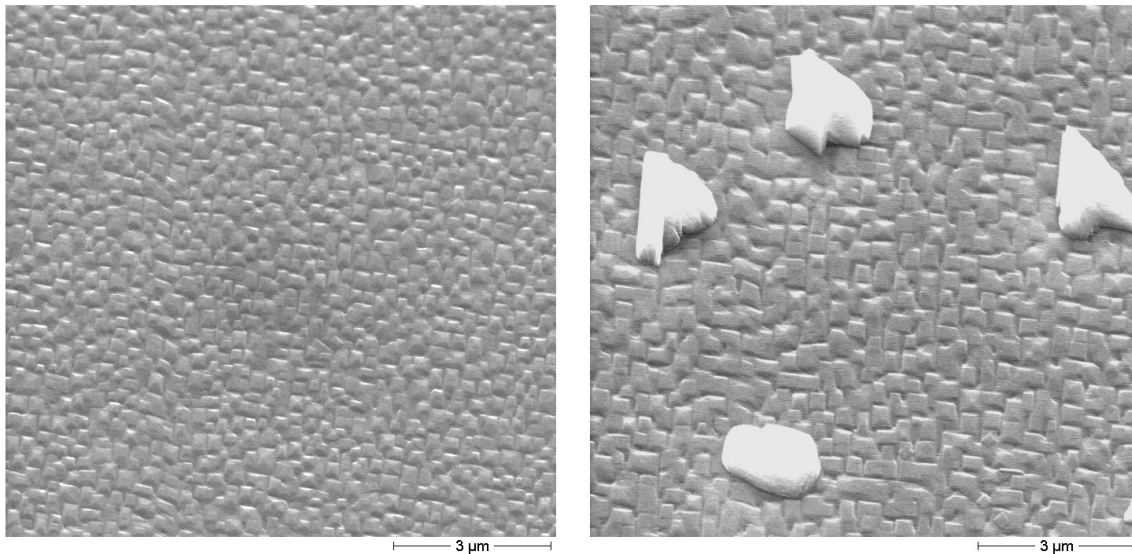


Abb. 27: typische REM-Bilder von zwei qualitativ hochwertigen Nd123-Dünnschichten. Die hellen Ausscheidungen im rechten Teilbild rühren von einem bei diesem Film etwas höheren Kupfer-Anteil her. Auffallend ist wiederum das typische „Kopfsteinpflaster“-Muster.

Abb. 27 zeigt zwei typische Oberflächenmorphologien von hochwertigen Nd123 Dünnschichten. Beide Schichten weisen bei einer Schichtdicke von 300 nm eine kritische Stromdichte von etwa 3 MA/cm^2 auf. Während die rechte Aufnahme markante Ausscheidungen zeigt, ist die Oberfläche auf der linken Seite davon völlig frei. Der Unterschied ist begründet in einem geringfügig erhöhten Kupfer-Anteil der rechts dargestellten Probe (Siehe hierzu auch Abb. 36). Der Überschuss an Kupfer in den hell erscheinenden Ausscheidungen offenbart sich bei der Untersuchung einer entsprechenden Probe mit Hilfe des EDX. Besonders deutlich ist in beiden Bildern die „Kopfsteinpflaster-Struktur“ der Oberfläche zu sehen. Auf dieses Phänomen wird im Abschnitt 9.1 noch weiter eingegangen. Die Höhe der einzelnen „Pflastersteine“ wird dort zu etwa 70 bis 80 nm ermittelt.

In Abb. 28 ist beispielhaft die Polfigur⁴² einer hochwertigen Nd123 – Probe dargestellt. Die Anordnung und Schärfe der Peaks offenbart die hervorragende Textur der Probe. Auch der kaum vorhandene Untergrund ist ein Zeichen für die sehr gute, beinahe fehlorientierungsfreie Kristallstruktur.

⁴² Nd123 – (103)

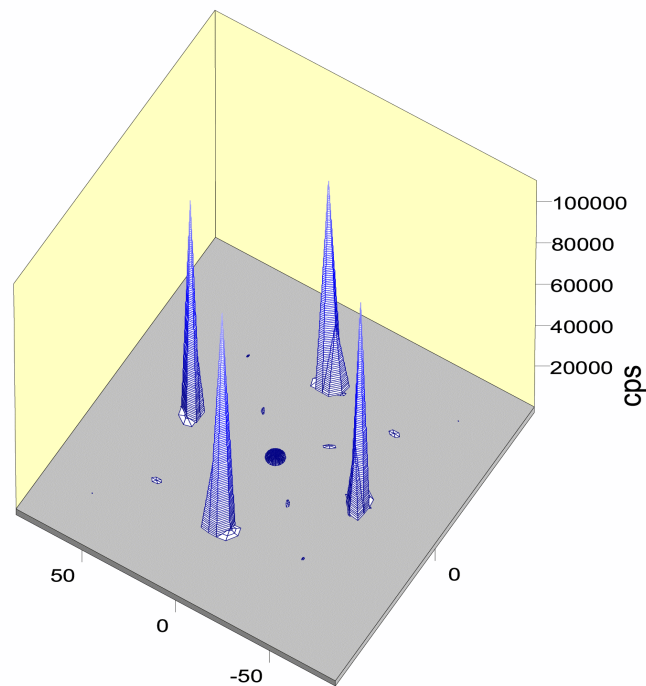


Abb. 28: Polfigur (Nd123 – (103)) einer hochwertigen Nd-123 Dünnschicht.

8.3.2 Druckserie

Um gezielt den Einfluss des Sauerstoff-Drucks auf die Qualität der Supraleiter-Schicht studieren zu können, wurde eine zweite Sauerstoff-Zufuhr in die Kammer installiert. Das Konzept besteht darin, den Druck am Substrat zu variieren und dennoch den Gasballast für die Kammer konstant zu halten. Dies ermöglicht es, die folgenden Störeinflüsse zu umgehen, die bei variablem Gasballast zu teils erheblichen Veränderungen in der Zusammensetzung führen können:

- A) Veränderte Streubedingungen für den Metaldampf
- B) Veränderte Oxidationsbedingungen auf den Schwingquarzen

Zu A)

Die aus den Schiffchen verdampften metallischen Komponenten haben unterschiedliche Massen und Geschwindigkeiten. Daher werden sie durch Streuung am Hintergrundgas (Sauerstoff) in ihrem Ausbreitungsverhalten unterschiedlich stark beeinflusst. Eine Erhöhung des Hintergrunddruckes geht so besonders zu Lasten des Kupfer-Anteils, da das leichteste der drei Metalle sehr stark herausgestreut wird.

Zu B)

Die Ratenkontrollgeräte IC5 der Firma Leybold messen die Massenbelegung der Schwingquarze. Dabei ist jedoch unbekannt, wie viel Sauerstoff zusätzlich zu dem jeweiligen Metall auf der Quarzoberfläche gebunden wird. Kupfer wird unter den herrschenden

Bedingungen – die Schwingquarze sind wassergekühlt – nicht merklich oxidiert. Dagegen werden bei der Anlagerung von Barium und der seltenen Erde je nach Druckbereich stark unterschiedliche Mengen von Sauerstoff auf den Schwingquarzen gebunden. Dies führt zu einer Verfälschung der gemessenen Metalldampf-Raten wenn der Hintergrunddruck variiert wird.

Durch die oben beschriebene Maßnahme zur Konstanzhaltung des Hintergrunddrucks wurden die beschriebenen Probleme weitgehend gelöst und die in Abb. 29 präsentierte Messreihe ermöglicht. Dargestellt sind zwei Messreihen von Nd123 Beschichtungen, die jeweils die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom Sauerstoffdruck dokumentieren. Die beiden Messreihen unterscheiden sich lediglich in der jeweils gewählten Substrattemperatur.

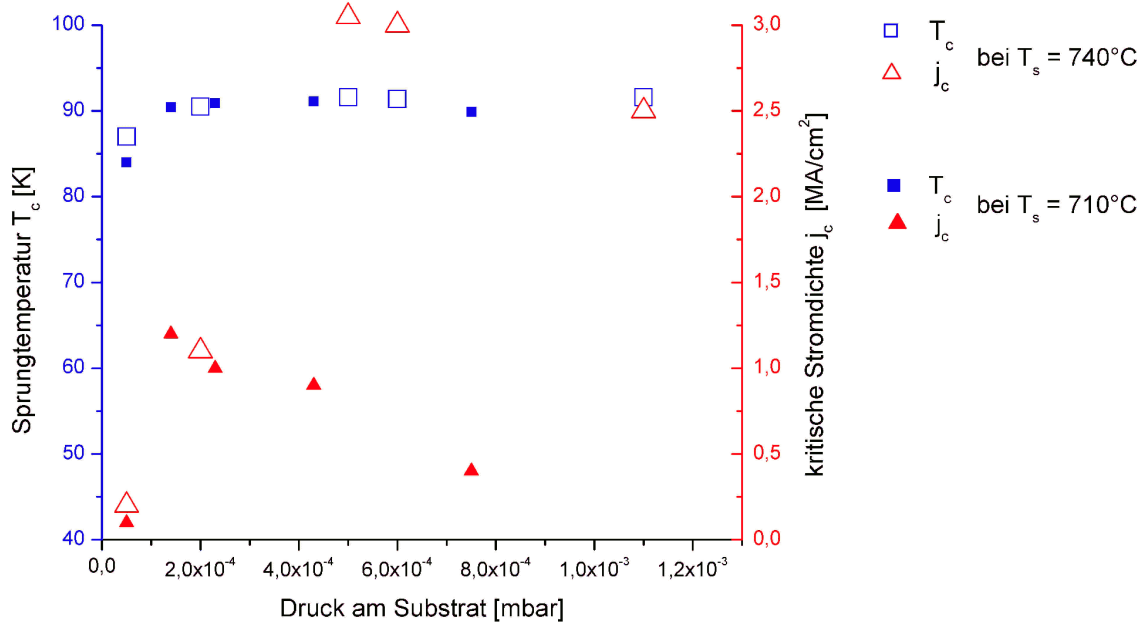


Abb. 29: Sprungtemperaturen und kritische Stromdichten von Nd123-Filmen der Dicke 300 nm. Bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen wurde jeweils unter sonst gleichen Bedingungen der Druck am Substrat variiert.

In beiden Fällen ergeben sich stark abfallende kritische Stromdichten in Richtung Sauerstoff-Mangel, während zu höheren Drücken hin der Abfall flacher verläuft. Aufgrund der dargestellten Daten können folgende Aussagen formuliert werden:

- Die Sprungtemperatur der Nd123-Schichten ist wenig sensitiv auf die Veränderung des Sauerstoff-Drucks. Erst bei sehr niedrigen Drücken – unter 2×10^{-4} mbar – ist eine abfallende Tendenz erkennbar.
- Die kritische Stromdichte der Proben zeigt dagegen eine sehr empfindliche Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck. Man erkennt für beide Probenreihen jeweils ein Maximum der kritischen Stromdichte über dem Druck am Substrat. Während dieses Maximum bei einer Substrattemperatur von 740°C bei etwa 5×10^{-4} mbar liegt, findet sich bei 710°C das Maximum eher bei etwa $1 \dots 2 \times 10^{-4}$ mbar.

8.3.3 Beobachtungen an Ausscheidungen

Die typischen, hell erscheinenden Ausscheidungen treten auf, wenn die Zusammensetzung einen gewissen Überschuss an Kupfer aufweist. Ausscheidungsfreie Schichten werden dagegen erst sehr nahe am stöchiometrischen Punkt erreicht (siehe dazu auch Abb. 36).

8.3.3.1 Grabenbildung bei Nd123

Die Form der Ausscheidungen und deren Ränder erweisen sich als guter Indikator für den Sauerstoffdruck, der beim Wachstum an der jeweiligen Stelle geherrscht hatte. So werden die Ausscheidungen flacher und weniger kantig, je geringer der Sauerstoff-Druck wird. Besonders beeindruckend sind jedoch die Veränderungen, die sich an den Rändern der Ausscheidungen ergeben.

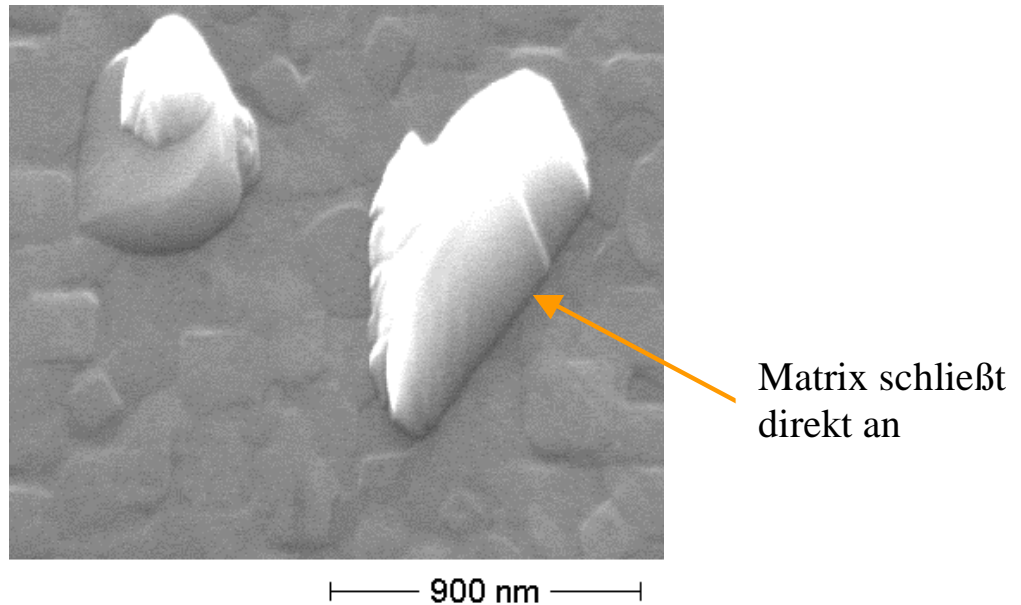


Abb. 30: REM-Aufnahme einer Nd123-Dünnschicht; Der Sauerstoffdruck am Substrat war mit 1×10^{-3} mbar relativ hoch. Die Substrattemperatur betrug 710°C

Bei ausreichend hohem Sauerstoff-Druck schließt die umgebende Matrix der Supraleiterschicht direkt an die Ausscheidungen an. Hier wird keinerlei Beeinflussung der Schicht – etwa in Form einer lokalen Dickenänderung – beobachtet (Abb. 30).

Reduziert man jedoch den Sauerstoff-Druck, so ergibt sich eine systematische Veränderung an der Grenze zwischen den Ausscheidungen und der Matrix der Schicht. Man beobachtet eine langsam zurückweichende Matrix. Bei etwas verringertem Druck entsteht so ein Graben, dessen Breite mit zunehmender Schichtdicke etwa konstant bleibt (erkennbar in Abb. 31 durch die beinahe senkrecht ansteigende Außenwand des Grabens).

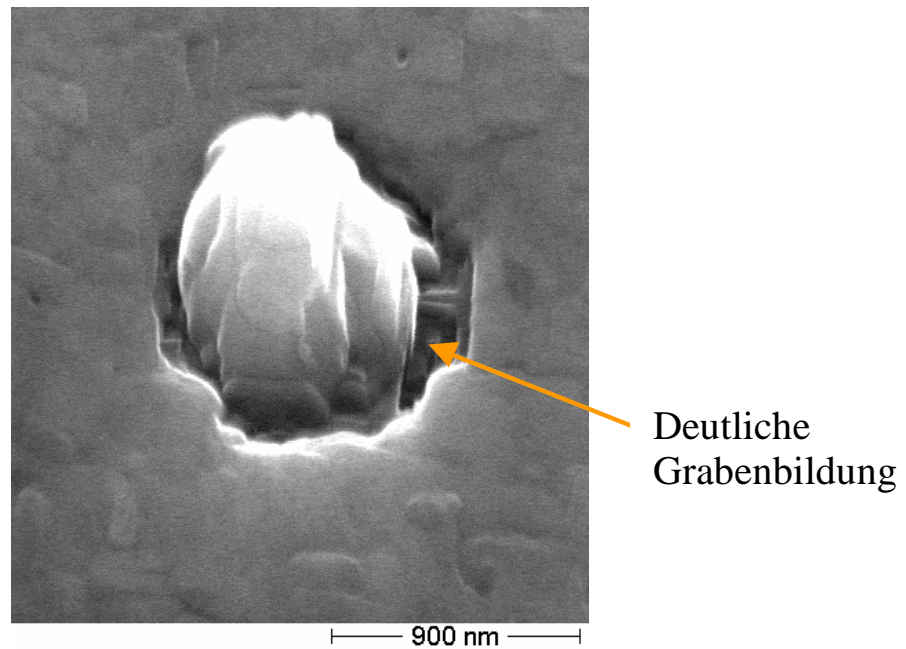


Abb. 31: REM-Aufnahme einer Nd123-Dünnschicht; Der Sauerstoffdruck am Substrat betrug hier 3×10^{-4} mbar. Die sonstigen Beschichtungsparameter (insbesondere die Substrattemperatur von 710°C) sind vergleichbar mit dem in Abb. 30 gezeigten Film.

Bei noch geringeren Drücken weicht die Matrix während des Wachstumsprozesses offenbar mit jeder Lage ein Stück weiter zurück. Das Ergebnis ist eine treppenartige Struktur zwischen Ausscheidung und Matrix (Abb. 32).

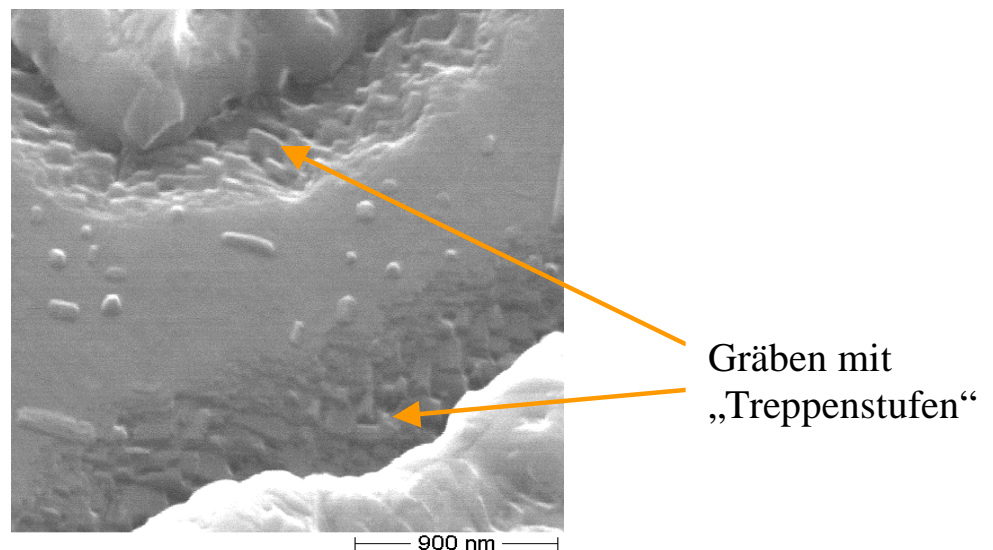
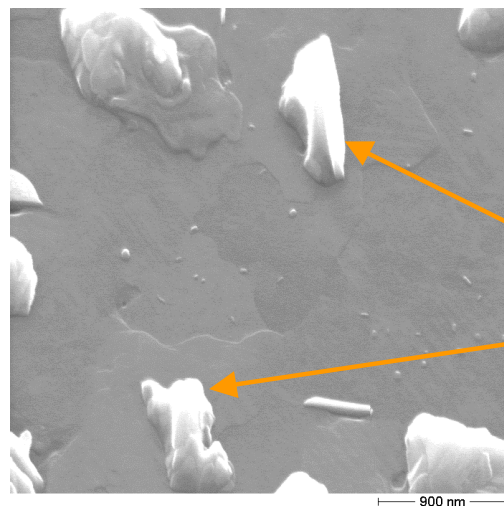


Abb. 32: REM-Aufnahme eines Nd123-Filmes; Sauerstoffdruck am Substrat abgesenkt auf 1×10^{-4} mbar. Substrattemperatur: 710°C ; Andere Beschichtungsparameter wie zu Abb. 30 und Abb. 31.

Durch diese Beobachtung wird es möglich, eine morphologische Information direkt mit den Druckbedingungen beim Wachstum zu verknüpfen. Da das Zurückweichen zwingend zu einer Verringerung des effektiven Querschnitts der Supraleiter-Schicht führt, kann ein bestimmtes Stadium des Zurückweichens als Grenze angegeben werden.

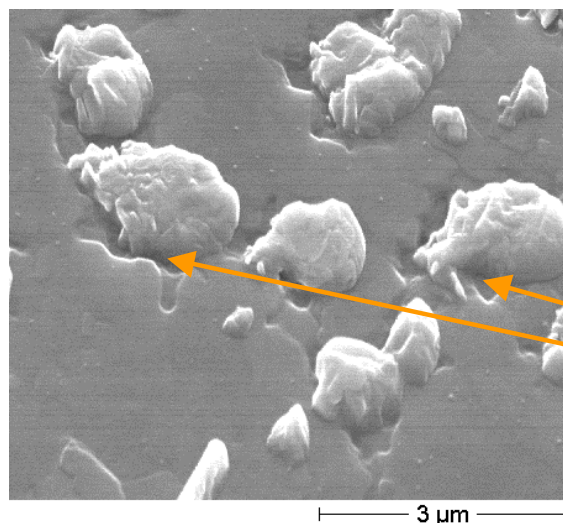
8.3.3.2 Grabenbildung bei Dy123

Abb. 33 und Abb. 34 zeigen, dass das Phänomen der zurückweichenden Matrix neben dem Nd123 mindestens auch bei Dy123 auftritt. Dort ist die Grabenbildung sogar ein sehr scharfes Kriterium, mit dem der jeweilige Sauerstoff-Druck eng eingegrenzt werden kann.



Matrix schließt
direkt an

Abb. 33: REM - Aufnahme einer Dy123-Dünnschicht; Der Sauerstoffdruck am Substrat war während der Deposition des Films mit 2×10^{-3} mbar ausreichend hoch. Die Substrattemperatur betrug $730 \text{ }^\circ\text{C}$



deutliche
Grabenbildung

Abb. 34: REM-Aufnahme einer Dy123-Dünnschicht; Bei gleicher Substrattemperatur wie zu Abb. 33 wurde hier der Sauerstoffdruck am Substrat abgesenkt auf 1×10^{-3} mbar.

Neueste Untersuchungen zeigen, dass das Phänomen der Grabenbildung auch bei Filmen zu beobachten ist, die mit dem Drehteller-Verfahren hergestellt wurden. Offenbar hat hier auch die verwendete seltene Erde keinen entscheidenden Einfluss. Abb. 35 zeigt die Grabenbildung bei einer Sm123-Schicht aus der Drehteller-Anlage [25].

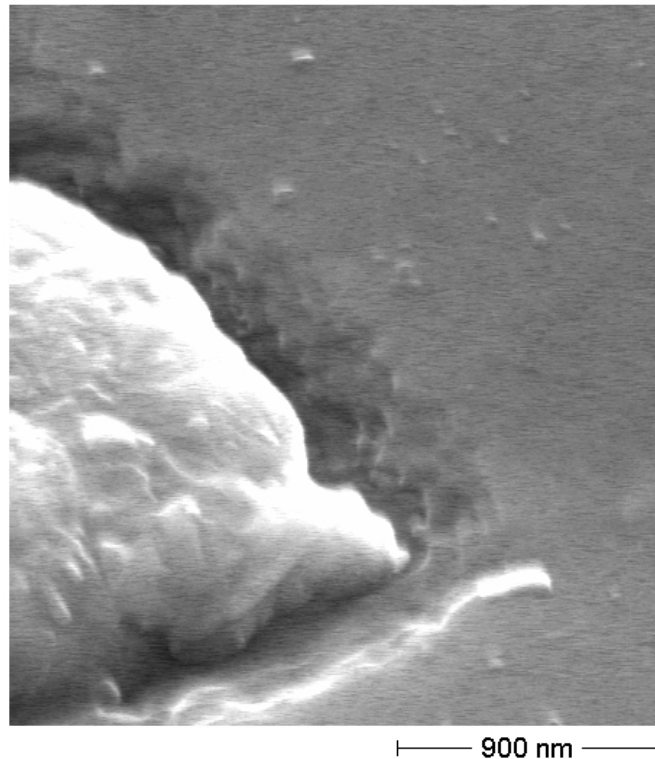


Abb. 35: REM-Aufnahme einer Sm123-Dünnschicht. Beschichtungsparameter: Substrattemperatur: 685°C, Sauerstoffdruck 9×10^{-4} mbar [25]. Auffallend ist die große optische Ähnlichkeit mit Abb. 32

Obwohl die Werte für Druck und Temperatur beim Vergleich verschiedener Beschichtungsanlagen mit einer gewissen Toleranz versehen werden müssen, kann folgendes festgehalten werden: Für optisch sehr ähnliche Ergebnisse ist bei Nd123 bei etwas höherer Temperatur ein deutlich niedrigerer Sauerstoffdruck nötig. Der Unterschied im Sauerstoffdruck beträgt etwa eine Größenordnung.

8.3.4 Zusammenhang zwischen Morphologie und Zusammensetzung

Sind der Sauerstoffdruck und die Temperatur günstig gewählt, so verbleibt die chemische Zusammensetzung der Dünnschicht als entscheidender Faktor. Abb. 36 zeigt deutlich, dass bereits kleine Veränderungen in der Zusammensetzung erheblichen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie haben.

Sehr gute supraleitende Eigenschaften ergeben sich für Nd123 lediglich in einem kleinen Zusammensetzungs-Fenster, begrenzt etwa durch die Linien

Cu = 50,0 %, Cu = 51,5 %, Nd = 16,5%, Nd = 18,0 %

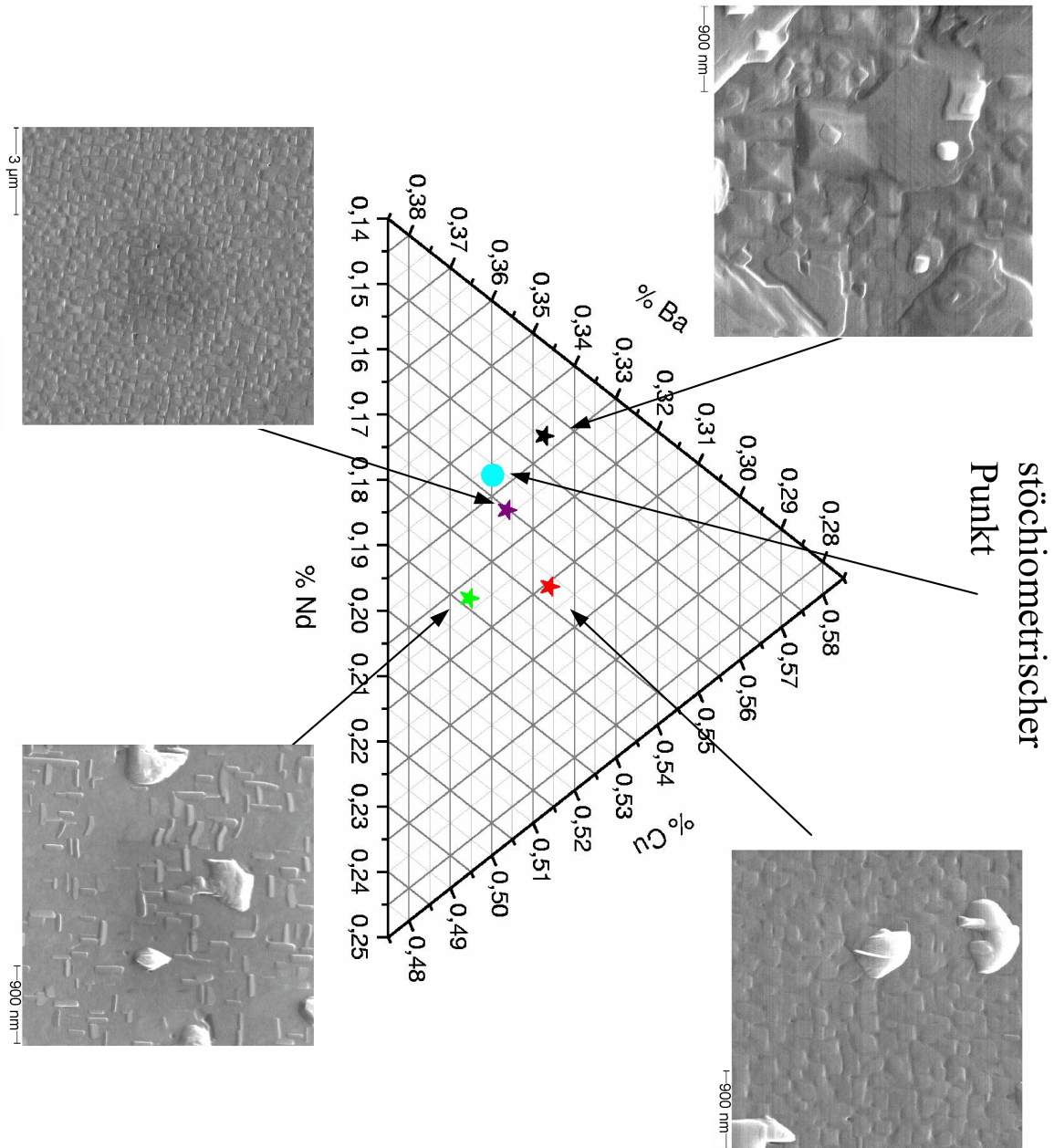


Abb. 36: Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung nach ICP-Analyse und Oberflächenmorphologie der Nd123-Filme (hergestellt unter Verwendung der Doppeldüse, jedoch ebenso gültig für das Pulsverfahren)

9 Diskussion

9.1 Wachstum

9.1.1 Spiralwachstum

Bereits früher wurde berichtet, dass Y123-Dünnschichten oft zu spiralförmigem Wachstum neigen. Mit Hilfe des Raster-Tunnel-Mikroskops (STM) ist es möglich, die Details einzelner Wachstumsspiralen sichtbar zu machen (Abb. 38)[34]. Im Folgenden soll die Ursache dieses Wachstumsmodus modellhaft erklärt werden. Anschließend wird ein vermuteter Zusammenhang zwischen den Wachstumsspiralen, dem Kopfsteinpflaster-Muster und den Gräben diskutiert.

Wie in Abb. 37 schematisch dargestellt, kann das bei RE123 zumeist beobachtete Inselwachstum zu einem ringförmigen Wachstum führen. In Abb. 37 (links) hat sich am Rand der Insel ein Keim gebildet. Weitere Einheitszellen werden nun bevorzugt am Rand der Insel seitlich des Keims „angebaut“ (Abb. 37, rechtes Teilbild), da dort die Koordinationszahl am höchsten ist. In der Terminologie von Abschnitt 2.2.2 ist dies gleichbedeutend mit einer tiefen Potentialmulde. Somit wächst die Insel, indem spontan angelagerte Keime jeweils die Bildung kompletter Ringe um die bereits bestehende Insel zur Folge haben.

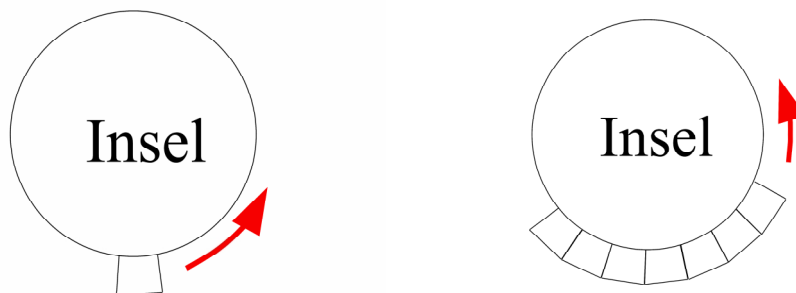


Abb. 37: Ringförmiges Wachstum als Grundlage für das Spiralwachstum; Schema-Skizze; das rechte Teilbild stellt die Insel zu einem späteren Zeitpunkt dar.

Tritt bei einem solchen ringförmigen Wachstum eine Störung auf (z.B. ein Substratdefekt oder das Aufeinandertreffen zweier Wachstumsfronten), so kommt es zu einer Überwachsung und die Wachstumsfront setzt sich spiralförmig nach oben fort. Weitergehende Beschreibungen, auch zur Theorie finden sich in [28].

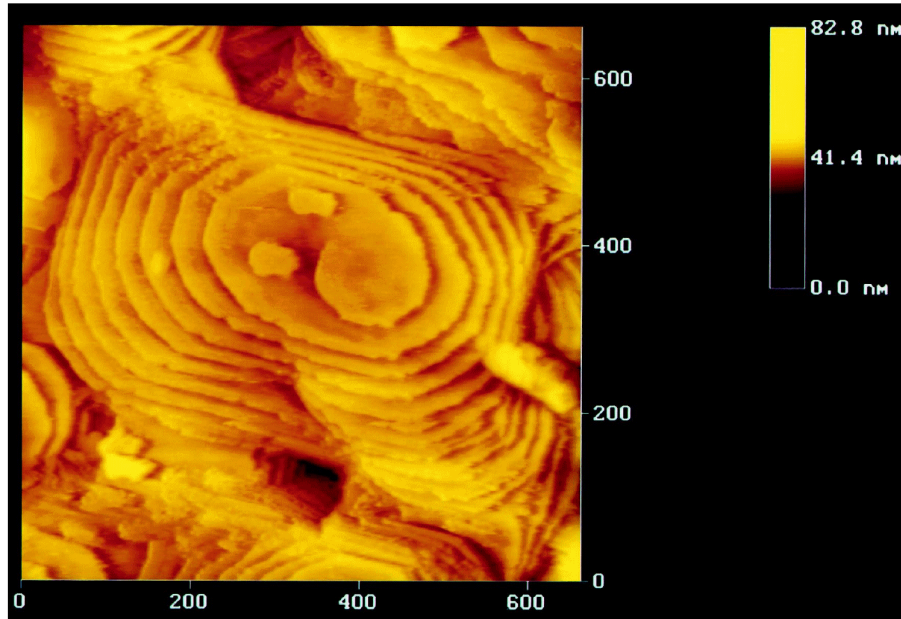


Abb. 38: Wachstumsspiralen bei Y123, aufgenommen mit STM (aus [34]), alle Angaben in Nanometern

Diese Wachstumsspiralen sind eine plausible Erklärung für die beobachteten Kopfsteinpflaster-Muster. Die beiden Teilbilder in Abb. 39 stellen zwei REM-Aufnahmen desselben Nd123-Filmes bei verschiedenen Betrachtungswinkeln gegenüber. Während das linke Teilbild eine Draufsicht darstellt, entstand das Rechte unter einem flachen Betrachtungswinkel von 15° zur Substratebene. Letzteres zeigt deutlich eine Vielzahl von abgerundeten Erhebungen. Die typische Höhendifferenz zwischen Gipfel und angrenzendem Tal liegt offenbar im Bereich von etwa 70 bis 80 nm.

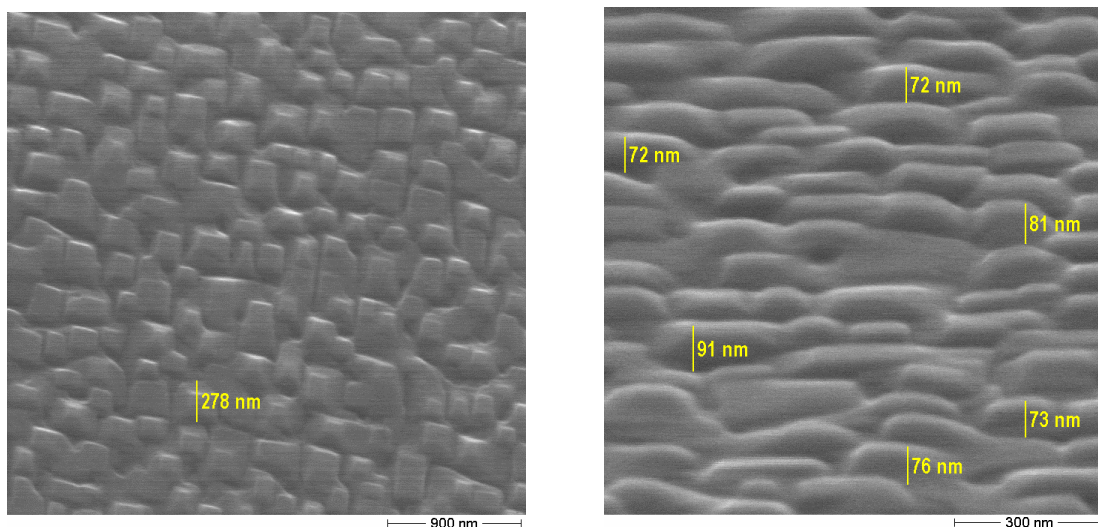


Abb. 39: „Kopfsteinpflaster“ bei Nd123-Dünnschichten; REM-Aufnahmen von oben (links) und aus schrägem Winkel (15° zur Substratebene, rechts)

Wie in Abb. 39 (links) zu sehen, haben die mutmaßlichen Wachstumsspiralen von oben betrachtet eine auffallend kantige Form. Gemäß der Theorie [28] deutet dies auf eine extreme Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit (auch in lateraler Richtung) hin.

Auch bei Y123 ist das Kopfsteinpflaster-Muster bereits beobachtet worden (Abb. 40)[31]. In diesen Arbeiten wurde auch ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Oberflächenmorphologie des Y123 hergestellt. Danach tritt das Muster bei Y123 vornehmlich bei einem relativ hohen Barium-Anteil auf. Beste Ergebnisse werden mit Y123 jedoch bei Zusammensetzungen erzielt, bei denen das Kopfsteinpflaster nicht mehr auftritt (leichter Mangel an Barium). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen das Muster im Falle von Nd123 dagegen als verlässliches Kennzeichen hochwertiger Filme aus. Eine Glättung der Oberfläche, wie sie auch hier mit einem höheren Überschuss der seltenen Erde erreichbar ist, verschlechtert i.A. die supraleitenden Eigenschaften der Dünnschicht.

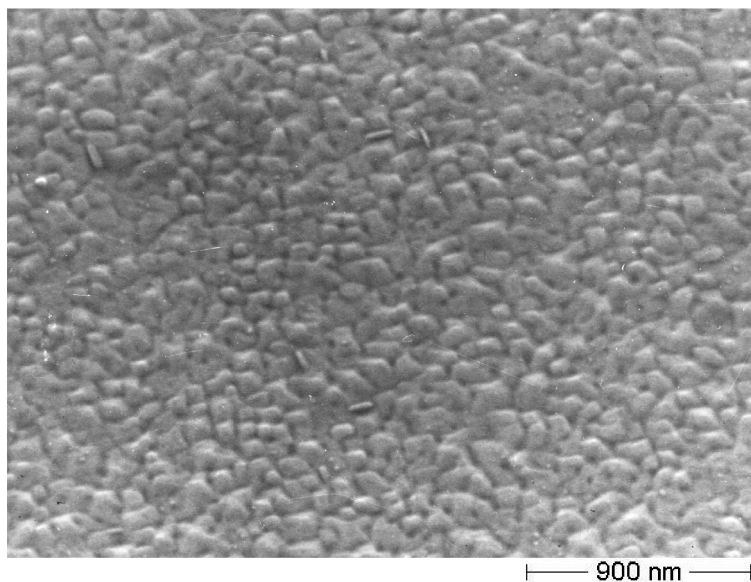


Abb. 40: „Kopfsteinpflaster“ - Muster bei einer Y123-Dünnschicht (REM-Bild aus [31])

9.1.2 Gräben

In folgendem Abschnitt soll ein Erklärungs-Modell für die Gräben gegeben werden, die bei sauerstoffarmen Herstellungsbedingungen die Ausscheidungen umgeben. Geht man von Inselwachstum (siehe auch Abb. 3) aus, so müssen zwischen den einzelnen Inseln zwangsläufig Gräben entstehen (z.B. in Abb. 39 (rechts) erkennbar). Diese werden aber teilweise aufgefüllt, wenn benachbarte Inseln seitlich zusammenwachsen. Währenddessen wachsen die Inseln jedoch auch nach oben weiter (Spiralwachstum oder spontane Keimbildung) sodass sich eine über die Zeit etwa konstante Höhendifferenz zwischen Gipfel und Tal ergeben sollte.

Findet ein solches Auffüllen jedoch nicht statt, so können die Gräben tiefer werden. Genau diese Situation herrscht offenbar bei geringem Sauerstoffdruck an den Rändern der Ausscheidungen vor (siehe Abb. 41). Die Grafik zeigt einen Teil einer Wachstums-Spirale, die mit ihrem rechten Rand an eine Ausscheidung grenzt.

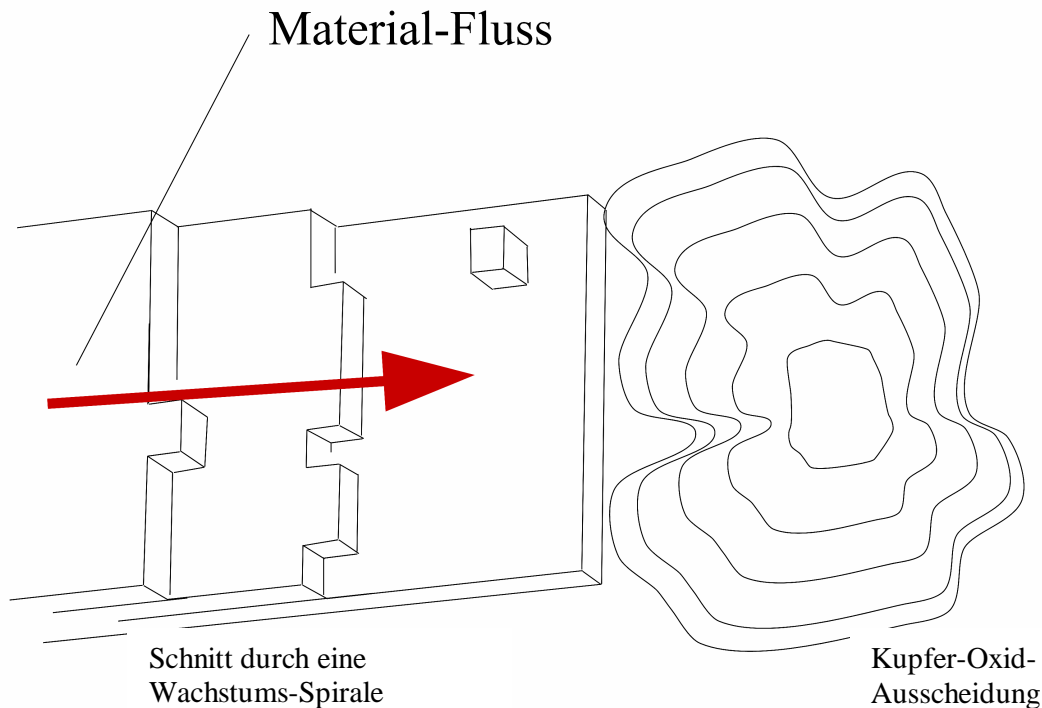


Abb. 41: Schema-Skizze zur Grabenbildung

Die Ausscheidung besteht zum größten Teil aus Kupfer-Oxiden (der Cu-Gehalt liegt nach EDX-Analyse weit über dem Soll-Anteil der gesamten Schicht). Aufgrund ihrer Größe – die Ausscheidungen ragen in der Regel weit über die Matrix des Films hinaus (siehe Abb. 42) – muss jede Ausscheidung ein großes Einzugsgebiet haben. Die Größe des Einzugsgebietes ist jedoch von der Diffusionslänge der angesammelten Materialsorte abhängig. Da das Barium und die seltene Erde sehr leicht oxidieren, ist anzunehmen, dass deren Diffusionslängen deutlich kleiner sind als die des Kupfers. Somit können die seltene Erde und Barium, die ebenfalls in den Ausscheidungen zu finden sind, nur aus der unmittelbaren Nachbarschaft stammen.

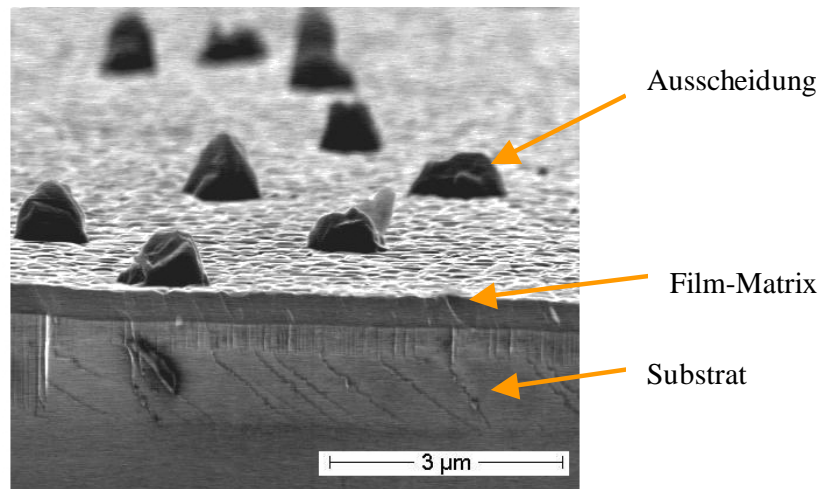


Abb. 42: Y123-Dünnschicht mit Ausscheidungen von der Seite (REM-Aufnahme einer Bruchkante)

Die Gräben treten dann auf, wenn das Sauerstoff-Angebot während des Wachstums gering war. Ein geringer Sauerstoff-Druck ermöglicht eine hohe Mobilität auch für Barium und die seltene Erde, weil dadurch deren mittlerer Oxidationsgrad abgesenkt ist. Damit ist erklärbar, wie die Konstituenten in die Ausscheidungen gelangen. Es bedarf jedoch noch einer Erklärung, warum es energetisch günstig ist, dass sich das abgeschiedene Material in der Ausscheidung sammelt anstatt den Graben aufzufüllen. Die hier angebotene Erklärung basiert auf Entropie-Argumenten, die gemäß der Struktur der freien Enthalpie (vgl. Kapitel 2.3) bei hohen Temperaturen besonders zum Tragen kommen. Dem Erklärungsmodell zufolge bestehen die Ausscheidungen zu Beginn des Wachstums beinahe zu 100% aus Kupfer-Oxiden. Bei hohen Temperaturen sind reine Phasen jedoch aufgrund ihrer geringen Entropie energetisch benachteiligt. Lösen sich die anderen Komponenten in der Ausscheidung, so wird die Gesamt-Entropie deutlich vergrößert. Somit wirkt die Ausscheidung auf die, in der näheren Umgebung deponierte, Materie anziehend wie ein Staubsauger. Aufgrund der bei geringem Sauerstoffdruck vergrößerten Diffusionslänge können nun auch weiter entfernt deponierte Teilchen die Ausscheidung erreichen. Die Mischungs-Entropie innerhalb der Ausscheidung sorgt dann dafür, dass das Material dort gebunden bleibt und es entstehen die beobachteten Gräben. Bei höherem Sauerstoff-Druck sind die Komponenten – insbesondere Barium und die seltene Erde – dagegen weniger mobil und die Anlagerung an den Kanten verhindert die Grabenbildung.

9.2 Thermodynamik - Einordnung der Ergebnisse

Innerhalb der Klasse der 123-Supraleiter kann Yttrium durch andere seltene Erden ersetzt werden. Neben unterschiedlichen supraleitenden Eigenschaften (Sprungtemperatur, Magnetfeldverhalten des kritischen Stromes) zeigen sich auch während der Herstellung der Dünnschichten deutliche Unterschiede zwischen diesen homologen Supraleitern. So benötigt Nd123 während des Aufdampfprozesses einen deutlich (etwa Faktor 10...20) geringeren Sauerstoff-Druck als beispielsweise das Y123. Auch von Dy123 ist bekannt, dass es in Bezug auf den Sauerstoffdruck genügsamer ist als das Y123 [35]. Hier beträgt der Unterschied jedoch nur etwa einen Faktor 2.

Um die besonderen Eigenschaften des Nd123 besser beschreiben und erklären zu können, haben [36] den Zerfall von Nd123 beobachtet und die Daten analog zu Hammond und Bormann [23] in einem Arrhenius-Plot aufgetragen.

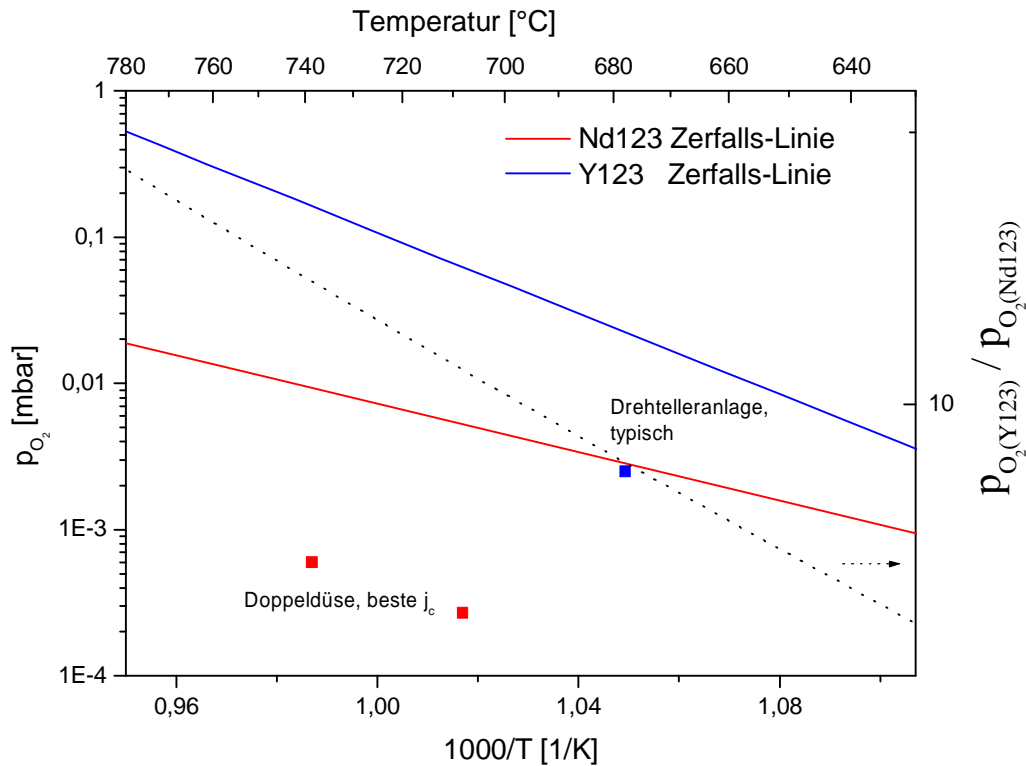


Abb. 43: Arrhenius-Plot der Daten aus [36] (für Nd123, rote Linie) und [23] (für Y123, blaue Linie). Zusätzlich eingetragen: Punkte, bei denen nach den Ergebnissen dieser Arbeit ideale Bedingungen für die Herstellung von Nd123-Dünnschichten vorliegen (rote Quadrate). Das blaue Quadrat markiert günstige Bedingungen für Y123 im Drehteller-Prozess. Die gepunktete Linie zeigt das temperaturabhängige Verhältnis der Grenz-Drücke von Y123 zu Nd123 (rote, bzw. blaue Linie)

Abb. 43 zeigt diese Daten im Vergleich zu den Y123-Daten von Hammond und Bormann. Zusätzlich sind Parametersätze von Beschichtungen eingetragen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind (Nd123, rote Quadrate). Zum Vergleich ist auch noch ein typisches Parameterpaar für den Drehteller-Prozess eingetragen (Y123, blaues Quadrat). Man sieht, dass die Stabilitätslinie von Nd123 deutlich tiefer liegt und weniger steil ist als die von Y123. Interessanterweise liegen alle drei Punkte des thermischen Koverdampfens, die nachweislich zu ausgezeichneten Supraleiter-Filmen gehören, signifikant unter den jeweiligen Stabilitätslinien. Der Grund könnte darin bestehen, dass der Aufdampf-Prozess ein extremer Nichtgleichgewichts-Prozess ist. Die Daten, die im thermodynamischen Gleichgewicht aufgenommen wurden, sind daher nicht exakt übertragbar.

9.3 Gasdynamik der Pulsmethode

9.3.1 makroskopische Betrachtung

Der Sauerstoffdruck in der Vakuumkammer ist ein wichtiger Prozess-Parameter. Er hat sowohl Einfluss auf die Oxidation als auch auf streuungsbedingte Phänomene. Durch den gepulsten Einlass des Sauerstoffs in die Kammer verändert sich der Druck periodisch. Während eines Pulses wird eine über die Pulsfrequenz und den mittleren Druck definierte Gasmenge in die Kammer eingelassen. Im stationären Zustand wird diese Gasmenge in der anschließenden Totzeit wieder vollständig abgepumpt oder innerhalb der Kammer chemisch gebunden. Die Abpumprate, gemessen in Teilchen pro Sekunde ist über weite Bereiche proportional zum Druck bzw. zur Anzahl der Teilchen in der Vakuumkammer. Somit ergibt sich zwischen zwei Gaspulsen ein exponentieller Druckabfall. Das Ersatzschaltbild in Abb. 44 zeigt ein elektrisches Analogon zu den gasdynamischen Verhältnissen in der Anlage.

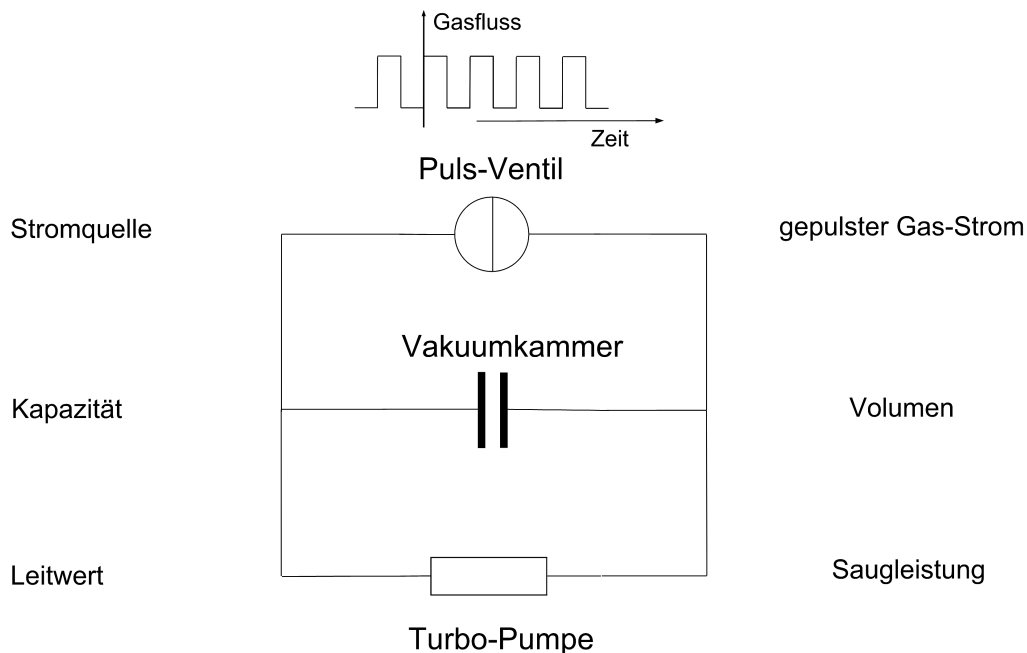


Abb. 44: Ersatzschaltbild für die Vakuumkammer zur Betrachtung des Kammerdrucks. Schaltsymbole gemäß [37]; Details siehe Text.

Dabei wird das Pulsventil als Stromquelle und die Gaspulse als Konstantstrom-Pulse identifiziert. Mit diesen Pulsen wird ein Kondensator aufgeladen, der die Vakuumkammer repräsentiert. In der Kammer entspricht diese Aufladung dem Ansteigen des Gasdrucks. Parallel zum Aufladen findet ständig eine Entladung über den Widerstand R statt. In der Realität entspricht diesem Widerstand die Turbo-Molekular-Pumpe, die die gespeicherte Gasmenge wieder abführt. Den elektrischen Kenngrößen Kapazität und Widerstand entsprechen in der realen Anlage das Kammervolumen bzw. die inverse Saugleistung der Pumpe. Für das elektrische Modell ist die Zeitkonstante für das Abfallen der Kondensatorspannung $t = RC$.

Für die Zeitkonstante t der Vakuumkammer ergibt sich analog:

$$t = \frac{V}{S}$$

mit: V = Volumen der Kammer (ca. 130 l), S = Saugleistung der Pumpe (ca. 2000 l/s)

Rechnerisch ergibt sich so eine Zeitkonstante von etwa 65 ms. Dieser Wert konnte mit Hilfe einer zeitaufgelösten Druckmessung gut bestätigt werden.

Legt man diesen Wert zugrunde so erhält man die folgende Darstellung eines Gaspulses:

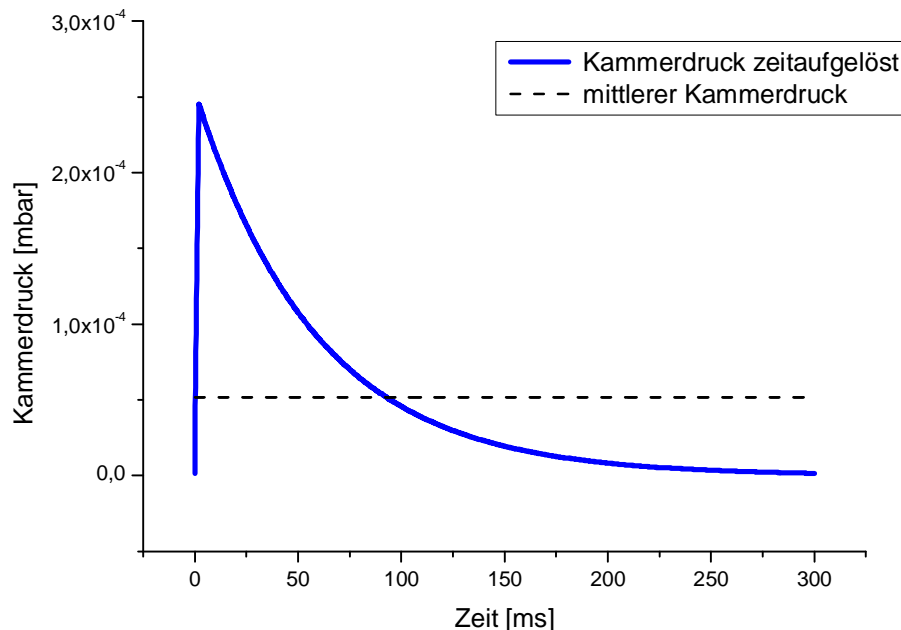


Abb. 45: Kammerdruck unter dem Einfluss der Gaspulse; Pulsfrequenz 3,3 Hz, Pulslänge 2 ms. Details siehe Text

Abb. 45 zeigt den zeitlichen Verlauf des Kammerdrucks sowie das zeitliche Mittel. Zu betonen ist, dass dieser Druckverlauf nicht das Ziel des gepulsten Gaseinlasses ist, sondern ein störendes Nebenprodukt. Die hier erzielte Drucküberhöhung ist für die Oxidation von RE123 zu gering und zeitlich zu sehr verschmiert.

9.3.2 mikroskopische Betrachtung

Die Idee des Pulsverfahrens besteht vielmehr darin, den Sauerstoff in gepulster Form direkt auf das Substrat zu blasen. Ein Teil der an der Düsenmündung ausgetretenen Sauerstoff-Moleküle wird dabei nach ballistischem Flug das Substrat erreichen. Die auf diese Weise herbeigeführten Stöße werden im Folgenden „Primärstöße“ genannt. Ein Sauerstoff-Molekül, welches das Substrat nach seinem Primärstoß wieder verlässt weil es nicht gebunden wurde, wird fortan als Bestandteil des Hintergrundgases in der Kammer angesehen. Auch das Hintergrundgas erzeugt Stöße von Sauerstoff-Molekülen mit dem Substrat. Die Rate dieser „Sekundärstöße“ ist direkt vom Druck in der Kammer abhängig und unterliegt damit den oben beschriebenen Schwankungen.

Für eine vollständige Beschreibung der Vorgänge beim Pulsverfahren ist es daher notwendig, sowohl die Primärstöße als auch die Sekundärstöße zu betrachten. Abb. 46 zeigt eine zeitaufgelöste Gegenüberstellung für einen typischen Fall. Die rot dargestellte Rate der Primärstöße übersteigt bei Weitem die Rate der Sekundärstöße. Allerdings wird dies durch eine sehr kurze Pulsdauer erkauft. Die Rate der Sekundärstöße steigt während des Pulses mit zunehmendem Hintergrunddruck an. Während die Primärstöße mit dem Schließen des Pulsventils sofort auf Null fallen, nehmen die Sekundärstöße dagegen auf der Zeitskala der Pulslänge nur sehr langsam ab.

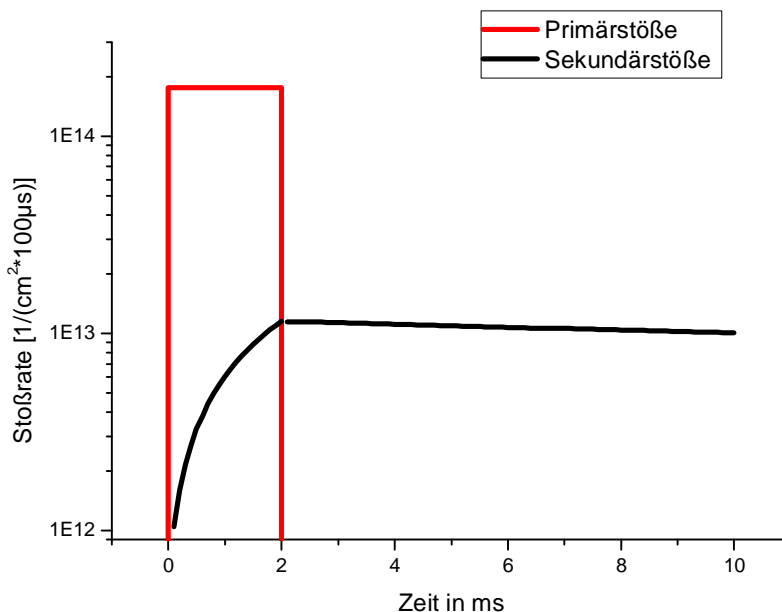


Abb. 46: Stöße der Sauerstoff-Moleküle mit dem Substrat; während des Gaspulses (primär, rot) und durch das Hintergrundgas (sekundär, schwarz)

Im dargestellten Fall erreicht das Niveau der Sekundärstöße zum Ende des Pulses einen Wert, der nur etwa einen Faktor 20 unter dem der Primärstöße liegt. Auf diesem Niveau ist nun die Bildung von Fremdphasen wie Y_2BaCuO_5 oder $BaCuO_2$ nicht ausgeschlossen, was das Filmwachstum negativ beeinflussen könnte. Diese Problematik betrifft jedoch nicht das Material, das kurz vor bzw. während des Pulses abgeschieden wurde. Die Erfahrung mit der Drehteller-Anlage zeigt, dass eine bei sehr niedrigem Druck ($\sim 1 \times 10^{-5}$ mbar) deponierte Metall(oxid)-Schicht bei genügend hohem Druck noch im Nachhinein erfolgreich zu Y123 oxidiert werden kann [13]. Weiterhin ist bekannt, dass das Filmwachstum bei konstant hohem Druck am Substrat ebenso funktioniert. Kritisch könnte jedoch die Deposition bei mittlerem Druck sein, wenn der Sauerstoff-Druck nicht für die Bildung von Y123, wohl aber für die Bildung von Fremdphasen ausreicht. Eine solche gefährliche Periode würde erst enden, wenn der Kammerdruck hinreichend stark gefallen ist, was nach einigen 10ms der Fall sein sollte.

Treffen diese Überlegungen zu, so ist der Erfolg des Drehtellerverfahrens darauf zurückzuführen, dass die Material-Abscheidung während des Durchlaufens des Druckgradienten - wegen der Abschattung durch die Sauerstoffdose - unterbrochen ist.

9.4 Gegenüberstellung Drehteller- vs. Pulsverfahren

9.4.1 Drucküberhöhung

Bereits in Kapitel 3 wurde ausführlich dargestellt, dass der Sauerstoffdruck zu den kritischen Prozessparametern bei der RE123-Herstellung mittels thermischem Koverdampfen zählt. Wie bereits erwähnt, besteht die Problematik darin, am Substrat einen sehr viel höheren Druck zu erzeugen als im Rest der Vakuumkammer. Die Herausforderung, bei festgelegtem Gasfluss einen bestimmten, etwa zwei bis drei Größenordnungen über dem Kammerniveau liegenden Druck vor einer möglichst großen Substratfläche zu erzeugen, wurde bereits von mehreren Entwicklern angenommen. Das bisher bei Weitem erfolgreichste Verfahren beruht auf dem Konzept der räumlichen Trennung von Aufdampf- und Oxidationsbereich. Es ist unter dem Namen „Drehteller-Verfahren“ bekannt geworden. Kernstück dieser Technik ist eine sog. Sauerstoff-Dose, die mit dem gewünschten Gasdruck befüllt wird und in der die Oxidation der Y-Ba-Cu-Schicht stattfindet. Um übermäßigen Gasverlust zu vermeiden, wird eine „Knudsen-Dichtung“⁴³ verwendet. Diese besteht aus einem „Deckel“ in Form einer Metallscheibe, die fortwährend in geringem Abstand über der Dose rotiert. Das Substrat ist dabei in den Deckel eingelegt, sodass es einen Teil der Dichtfläche bildet. Die Größe der mit dieser Technik erzielbaren Drucküberhöhung ist geometrisch bedingt und nicht prinzipiell begrenzt. Allerdings führt eine Druckerhöhung bei konstantem Fluss zu erhöhtem Platzbedarf und einer erhöhten Störanfälligkeit weil die Spaltbreite zwischen den bewegten Teilen reduziert werden muss. Eine Drucküberhöhung von etwa einem Faktor 100 (3×10^{-3} mbar am Substrat \ominus 3×10^{-5} mbar im Hintergrund) bei nur mäßigem Wartungsaufwand ist mit vertretbarem Aufwand erreichbar.

Beim Pulsverfahren wird die Drucküberhöhung dagegen einzig durch die zeitliche Konzentration des zur Verfügung stehenden mittleren Flusses erreicht. Das Gas wird pulsartig auf das Substrat geblasen und erzeugt dort kurzzeitig eine dichtere Atmosphäre. Auch in diesem Fall ist eine Variation der erreichten Drucküberhöhung möglich. Dazu muss allerdings der Abstand zwischen Düse und Substrat reduziert werden, was eine Abnahme der effektiven Aufdampffläche zur Folge hat. Bei den Versuchsbedingungen (Abstand zwischen Düse und Substrat = 7cm) wurden Drucküberhöhungen von etwa einem Faktor 10 bis 30 gemessen.

Um eine nennenswerte Richtwirkung in der Charakteristik des Gasstrahls zu erzielen, sind große mittlere freie Weglängen und damit geringe Drücke entlang eines Großteils der Düse erforderlich. Bei den großen „Momentan-Flüssen“ während des Pulses stellt dies ein besonderes Problem dar.

9.4.2 Effizienz / erzielbare Raten

Die Ausnutzung des Materials und die Prozessdauer sind wesentliche Merkmale technischer Abläufe. Ein wichtiger Parameter ist die effektiv zur Verfügung stehende Beschichtungsfläche. Durch die im Drehtellerverfahren nötige Sauerstoffdose wird ein Teilbereich der Beschichtungsfläche abgeschattet (typischerweise ein Kreissektor von etwa 200°). Da der Teller mit den Substraten fortwährend rotiert, bildet sich diese Abschattung vollständig in eine reduzierte Schichtdicke ab. Aus technischer Sicht bedeutet dies eine verlängerte Prozessdauer und eine geringere Materialausbeute. Beim Pulsverfahren dagegen ist das Substrat zu jeder Zeit zugänglich, was eine optimale Nutzung von Material und Zeit ermöglicht.

⁴³ Dichtung auf der Basis hoher Strömungswiderstände

9.4.3 Skalierbarkeit

Soll die Beschichtungsfläche vergrößert werden, so muss eine größere Fläche mit Sauerstoff versorgt werden. Beim Pulsverfahren genügt dafür eine größere Entfernung der Düse vom Substrat. Um den gleichen Druck aufrecht zu erhalten, muss hier der Fluss linear mit der Fläche gesteigert werden. Will man gleichzeitig den Hintergrunddruck in der Kammer konstant halten, so muss auch die angeschlossene Saugleistung entsprechend erhöht werden.

Beim Drehtellerverfahren nimmt der benötigte Gasfluss bei einer Vergrößerung der Beschichtungsfläche ebenfalls zu – jedoch nicht linear, sondern nur mit der Wurzel der Fläche. Dies erklärt sich daraus, dass die Leckrate der „Knudsen-Dichtung“ linear von der Länge der Grenzlinien zum Vakuum abhängt. Im Falle des Drehtellers ist dies der Umfang des Kreissektors, der von der Sauerstoffdose eingenommen wird. Dieser verhält sich proportional zum Radius des Kreises und damit proportional zur Wurzel aus der Kreisfläche.

Hier genügt also eine moderat wachsende Saugleistung, um bei größeren Beschichtungsflächen wieder die gewünschten Druckverhältnisse einstellen zu können. Dafür erhöhen sich zusätzlich die Anforderungen an die Präzision der Mechanik, da die Empfindlichkeit gegen Veränderungen von Form und Ausrichtung (vor allem thermische Verwerfungen) des Drehtellers steigt.

9.4.4 physikalische Unterschiede der Prozesse

Zusätzlich zu den technischen Unterschieden der Prozessführung gibt es auch rein physikalische Unterschiede zwischen den betrachteten Prozessen. Beobachtet man den Beschichtungsprozess im Pulsverfahren zeitaufgelöst, so erkennt man, dass die Metallatome am Substrat unter wechselnden Bedingungen ankommen. Beginnt man die Betrachtung direkt im Anschluss an einen erfolgten Gaspuls, so ergibt sich folgendes Bild: Der Druck am Substrat entspricht dem momentanen Hintergrund-Druck in der Kammer. Dieser war durch den letzten Gaspuls erhöht worden und fällt nun exponentiell ab. Die Zeitkonstante dieses Abfalls ist festgelegt durch das Kammervolumen und die angeschlossene Saugleistung. Im vorliegenden Fall ergibt sich die Zeitkonstante zu 65 ms. Bei der Standard-Pulsfrequenz von 3,4 Hz fällt der Kammerdruck bis zum nächsten Gaspuls daher um einen Faktor 100 ab, um dann erneut anzusteigen. In dieser Zeit ändert sich der Sauerstoffgehalt des die obersten Kristalllagen bedeckenden Suboxids, und damit die jeweilige Neigung, parasitäre Phasen zu bilden.

Außerdem ändern sich während dieser Zeit auch sehr stark die Streubedingungen auf dem Weg von den Schiffchen zum Substrat, was Einfluss auf die ankommende Zusammensetzung des Metaldampfes hat. Nimmt der Druck stark ab, so erhöht sich beispielsweise der sonst durch Streuung erheblich reduzierte Kupfer-Anteil in der Mischung. Die Tatsache, dass unter diesen ständig schwankenden Bedingungen fortwährend neues Material deponiert wird, ist als prinzipielles Problem dieses Verfahrens anzusehen.

Beim Drehtellerverfahren sind die Umgebungsvariablen dagegen sowohl in der Depositionszone als auch in der Oxidations-Zone zeitlich konstant. Die Metallatome treffen so bei stets gleichbleibenden Bedingungen auf dem Substrat auf. Damit ist sowohl der Oxidationsgrad des Suboxids als auch seine chemische Zusammensetzung zeitlich konstant und können auf ideale Werte eingestellt werden. Wichtig ist, dass während der kurzen Übergangsphase zwischen Oxidationsdruck und dem Hintergrunddruck der Kammer das Substrat durch die Dose abgeschattet wird. Besonders kritisch erscheint die abfallende Flanke des Drucks, da der Sauerstoffdruck hier noch zur Bildung von Fremdphasen ausreichen würde.

Dieser Vergleich liefert eine mögliche Erklärung für die deutlich bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beim Drehtellerverfahren gegenüber dem Puls-Verfahren. Auch die deutliche Überlegenheit des Drehtellerverfahrens in Bezug auf die erzielbaren kritischen Stromdichten sind so erklärbar. Die zeitweise ungünstigen Wachstumsbedingungen beim Pulsverfahren dürften sich hier zuerst niederschlagen, da diese Messgröße sehr sensitiv auf die kristalline Qualität ist.

Eine weitere mögliche Ursache für die relativ geringe Reproduzierbarkeit, die während der Messreihen mit der Pulsmethode zu beobachten war, ist in der gestörten Ratenregelung zu suchen. Bisher wurde davon gesprochen, dass die Zusammensetzung des am Substrat ankommenden Metallampfes auf kurzer Zeitskala variiert. Diesem auf Streuung basierenden Phänomen ist nun eine Problematik überlagert, die mit der Messung der Aufdampf-Raten in Zusammenhang steht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ratenkontrolle ausschließlich mit Hilfe von Schwingquarzen durchgeführt. Dieses, auf Massenbelegung sensitive, Messsystem wird beeinflusst durch den Oxidationsgrad des auf den Schwingquarzen abgeschiedenen Suboxids. So zeigte sich sehr deutlich, dass die Stabilität des Regelkreises, der Schwingquarze und Schiffchen verbindet, bei gepulster Gaszufuhr erheblich gemindert ist. Als besonders anfällig erwiesen sich die Raten der seltenen Erden Y und Nd, während sich insbesondere die Kupfer-Rate als recht unempfindlich herausstellte.

9.4.5 technische Zuverlässigkeit

Zuverlässigkeit und Wartungsbedarf sind entscheidende Kriterien für die Beurteilung eines technisch relevanten Prozesses. Hier profitiert das Pulsverfahren von seiner konzeptionellen Einfachheit. Ohne aufwändige Mechanik und unter Verwendung von Standard-Komponenten (Kfz-Einspritz-Ventil) überzeugt das Pulsverfahren durch beinahe vollständige Wartungsfreiheit. Hier liegt die große Schwäche des Drehteller-Verfahrens, das auf schnelle Relativbewegungen bei geringen Sicherheitsabständen und großen Temperaturschwankungen angewiesen ist. Dringen abgeplatzte RE123-Brösel in die Schlitzdichtung ein, so kann es im Extremfall zu mechanischen Blockaden mit schwerwiegenden Folgen kommen. Ähnliche Auswirkungen können Verformungen des Drehtellers oder der Dose haben. Hervorgerufen wird dies durch thermische Verwerfungen, bei den ständigen Temperaturzyklen, die in den Beschichtungsprozessen durchlaufen werden.

9.4.6 prinzipielle Einschränkungen

Damit die Knudsendichtung, die das Entweichen des Sauerstoffs aus der Dose minimiert, funktionieren kann, muss die Substratseite des Drehtellers eben sein. Ein Tiefenprofil würde zeitweise zu einem deutlich vergrößerten Spalt und damit zu einer größeren Leckrate führen. Die Substrate, die von hinten in den Drehteller eingelegt werden, müssen die gefrästen Aussparungen daher so gut wie möglich ausfüllen. Der Auflage-Steg hat zu diesem Zweck eine Dicke von lediglich 0,1 mm. Aus dem gleichen Grund muss eine Wölbung des Substrats so weit als möglich vermieden werden. Dafür werden die Substrate von hinten festgeschraubt oder geklemmt. Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, dass mit dem Drehtellerverfahren nur Objekte mit planen Oberflächen beschichtet werden können. Die Beschichtung von dreidimensionalen Objekten ist also in der Regel nicht möglich. Mithilfe des Pulsverfahrens ist die Beschichtung eines solchen Objekts jedoch offensichtlich problemlos. Mögliche Anwendungen solcher Beschichtungen wären beispielsweise Gehäuse, die besonders gut elektromagnetisch abgeschirmt werden müssen.

10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Oxidationsverhalten von RE123-Supraleitern (RE = Y, Nd, Dy) detailliert und systematisch untersucht. Grundlage war in allen Fällen das reaktive thermische Koverdampfen. Auf dieser Basis wurde die Wirkung verschiedener Formen des Sauerstoff-Angebots getestet. Im ersten Teil kam ein gepulster Gasstrahl zur Erzeugung der benötigten Drucküberhöhung zum Einsatz. Studien zum resultierenden Wachstum zeigten dass die untersuchten Verbindungen sehr unterschiedlich auf die gegebenen Bedingungen reagieren. Während sich die Herstellung von Y123 als problematisch erwies, konnten unter Verwendung von Nd123 Dünnschichten mit hohen Sprungtemperaturen (bis 92 K) hergestellt werden. Es zeigte sich, dass dieses Verhalten auf den jeweils stark unterschiedlichen Sauerstoffbedarf der einzelnen Spezies zurückzuführen ist. Im Bezug auf das Y123 benötigt das Dy123 etwa nur die Hälfte des Sauerstoffs. Der für Nd123 nötige Sauerstoffdruck liegt gar eine ganze Größenordnung unter dem für das Y123 nötige Niveau.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde auf die Besonderheiten des Oxidationsverhaltens von Nd123 im Detail eingegangen. Dazu wurde eine sehr variable, kontinuierlich betriebene Doppeldüse als Sauerstoffquelle benutzt. Durch systematische Variation der Wachstumsbedingungen konnten morphologische Beobachtungen an den Dünnschichten mit den jeweiligen Wachstumsbedingungen verknüpft werden. Für verschiedene Temperaturen wurde der optimale Oxidationsdruck ermittelt und zur Herstellung von Dünnschichten mit hervorragenden supraleitenden Eigenschaften (kritische Stromdichten bis über 3 MA/cm^2) genutzt.

Im Rahmen einer ausführlichen Diskussion wurden die gewonnenen Daten zur modellhaften Erklärung der Wachstums-Phänomene und zur Analyse der Vorgänge bei unterschiedlichen Oxidationsverfahren herangezogen.

11 Literaturverzeichnis

- [1] H. KAMERLING-ONNES, Comm. Leiden, 120b, **(1911)**.
- [2] J.G. BEDNORZ, K.A MÜLLER, *Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Zeitschrift für Physik, 64, **(1986)**, 189.
- [3] M. B. MAPLE, *High-temperature superconductivity*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 177-181, **(1998)**, 18-30.
- [4] A. LÜMKEMANN, Private Mitteilung, **(2004)**.
- [5] P. DAI, B. C. CHAKOUMAKOS, G. F. SUN, K. W. WONG, Y. XIN AND D. F. LU, *Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ by Tl substitution*, Physica C, 243, **(1995)**, 201.
- [6] L. GAO, Y. Y. XUE, F.CHEN, Q. XIONG, R. L. MENG, D. RAMERIZ, C. W. CHU, J. EGGERT AND H. K. MAO, *Universal enhancement of Tc under high pressure in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+d}$* , Physica C, 235-240, Part 2, **(1994)**, 1493-1494.
- [7] J. NAGAMATSU, N. NAKAGAWA, T. MURANAKA, Y. ZENITANI, J. AKIMUTSU, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*, Nature, 410, **(2001)**, 63.
- [8] J. BARDEEN, L. N. COOPER AND J. R. SCHRIEFFER, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev., 108, **(1957)**, 1175-1204.
- [9] J. HANDKE, *Herstellung langer REBCO-Bandleiter mit ISD-Puffer*, Diplomarbeit, Technische Universität München, Fakultät für Physik, **(2004)**.
- [10] T. MOORE, *Powering up superconducting cable*, Journal of the Electric Power Research Institute, **(1999)**, 10-14.
- [11] K. N. YANG, B.W. LEE, M. B. MAPLE, *Compounds in Mixed Phase $CeBa_2Cu_3O_y$ and $TbBa_2Cu_3O_y$* , Appl. Phys. A, 46, **(1988)**, 229.

- [12] M. K. WU, J. R. ASHBURN, AND C. J. TORNG, *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*, Phys. Rev. Lett., 58, (1987), 908-910.
- [13] R. SEMERAD, *Großflächige Dünnschichten aus YBa₂Cu₃O_x und homologen Verbindungen – Herstellung, Charakterisierung und Anwendung*, Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, (1999).
- [14] C. ANDREOULI AND A. TSETSEKOU, *Synthesis of HTSC Re(Y)Ba₂Cu₃O_x powders: the role of ionic radius*, Physica C, (1997), 274-286.
- [15] GENDO OOMI, DAISUKE MASAOKA, TOMOKO KAGAYAMA, NORITAKA KURODA, B. K. CHO AND P. C. CANFIELD, *Effect of pressure on the superconducting properties of Ho_{0.5}Y_{0.5}Ni₂B₂C*, Physica C, (2003), 177-178.
- [16] L. ROYER, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*, Bull.Soc.Franc.Mineral, 51, (1928), 7.
- [17] B. LEWIS AND J. C. ANDERSON, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, New York, (1978).
- [18] N.I MATSKEVICH., R.W. MCCALLUM , *The 1:2:3 phases in the Y(Ho, Gd, Nd)–Ba-Cu-O: calorimetric investigations, correlations between thermodynamic and structural properties*, Thermochemica Acta, 342, (1999), 41-46.
- [19] N. ILYNYCH, S. ZAITZEVA, G. MOISEEV, J. SESTAK, N. VATOLIN, *Final account of the thermochemical properties of complex oxides in the Y-Ba-Cu-O system*, Thermochemica Acta, 266, (1995), 285-292.
- [20] J. MOORE ET AL., *The Chemical World - Concepts and Applications*, Harcourt Brace College Publishers. Philadelphia., (1998).
- [22] J. PLEWA, H. ALTENBURG, J. HAUCK, *Thermoanalytical features of YBa₂Cu₃O_{7-x}*, Thermochemica Acta, 255, (1995), 177-190.

- [23] R.H. HAMMOND, R. BORMANN, *Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria*, Physica C, 162-164, (1989), 703-704.
- [24] K. NUMSSEN, private Mitteilung, (2004).
- [25] P. BERBERICH, Private Mitteilung, (2004).
- [26] T. SHIMIZU ET AL., *Growth of homoepitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films by molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth, 166, (1996), 841-847.
- [27] E. NEUBAUER, Diplomarbeit, Technische Universität München, Fakultät für Physik, (1999).
- [28] F. BAUDENBACHER, *Oberflächenmorphologie und Wachstumsmodus epitaktischer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - Filme*, Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, (1997).
- [29] C. HOFFMANN, *YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr großen Flächen*, Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, (2003).
- [30] Properties and Benefits of Sapphire, Online: http://www.photonic.saint-gobain.com/media/documents/S00000000000000001020/efg_properties.pdf, (gefunden am 09.08.2004).
- [31] M. BAUER, *Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschichten auf technischen Substraten.*, Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, (1998).
- [32] G. SIGL, Private Mitteilung, (2004).
- [33] B. B. DAYTON, *Gas flow patterns at entrance and exit of cylindrical tubes*, Vac. Symp. Trans. Pergamon Press London, (1956), 5-11.

- [34] B. DAM, J.H. RECTOR, J.M. HUIJBREGTSE, R. GRIESSEN, *The transition from 2D-nucleation to spiral growth in pulsed laser deposited $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films*, Physica C, 305, (1998), 1-10.
- [35] R. NEMETSCHKEK, Private Mitteilung, (2003).
- [36] Y. ICHINO, Y. YOSHIDA, Y. TAKAI, K. MATSUMOTO, H. IKUTA AND U. MIZUTANI, *Influences of oxygen pressure and substrate temperature on the quality of $NdBa_2Cu_3O_x$ thin films prepared by pulsed laser deposition*, Supercond. Sci. Technol., 17, (2004), 775–780.
- [37] R. KORIES, *Taschenbuch der Elektrotechnik: Grundlagen und Elektronik*, Taschenbuch, 3., überarb. und erw. Aufl. Verlag Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main, (1998).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gebührt:

Herrn Prof. Dr. Helmut Kinder für die Vergabe des Themas und die Unterstützung bei dessen Bearbeitung.

Dr. Kai Numssen für die wertvolle Unterstützung, für unzählige aufschlussreiche Diskussionen und für eine angenehme Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Labor und Büro.

Dr. Paul Berberich für seine stete Hilfsbereitschaft und für viele gute Ratschläge.

Dr. Robert Semerad für seine spontane Hilfe bei technischen Problemen.

Andreas Lümke, Georg Sigl, Jörg Handke, Thomas Zilbauer und Alois Hiebl für viele wertvolle Gespräche, das ausgezeichnete Arbeitsklima und viel Spaß während und abseits der Arbeit.

Dem Elektronik-Team Thomas Rapp und Thomas Neukel dafür, dass sie mich stets prompt und zuverlässig bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Der Belegschaft des Kristalllabors für die sorgfältige Ausführung zahlreicher Röntgenuntersuchungen, Polierarbeiten und vieles mehr.

Roswita Hoppen für die Entlastung bei bürokratischen Angelegenheiten aller Art.

Den Mitarbeitern der Werkstatt für die zügige Ausführung vielfältiger und anspruchsvoller Aufträge.

Allen Mitarbeitern von E10 für die professionelle und gleichzeitig freundschaftliche Zusammenarbeit.