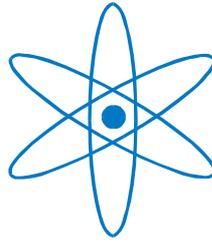


PHYSIK-DEPARTMENT



Herstellung von technischen Substraten mit
biaxial texturierten Pufferschichten für
supraleitende Bandleiter der 2. Generation

Dissertation

von

Georg Sigl



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Technische Universität München

Physikdepartment E10

Herstellung von technischen Substraten mit biaxial texturierten Pufferschichten für supraleitende Bandleiter der 2. Generation

Georg Sigl

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

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Vogl

Prüfer der Dissertation:

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

Die Dissertation wurde am 22.12.2008 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 01.07.2009 angenommen.

1	Motivation.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Herstellungsverfahren orientierter technischer Substrate.....	4
2.1.1	Walztexturierung von Metallbändern (RABiTS).....	4
2.1.2	Ionenunterstützte Deposition (IBAD).....	6
2.1.3	Schrägbedampfen (MgO-ISD).....	7
2.2	Texturbildung durch Schrägbedampfen.....	10
2.3	Charakterisierungsmethoden.....	13
2.3.1	Lichtmikroskop.....	13
2.3.2	Streulichtmethode.....	13
2.3.3	Elektronenstrahlrastermikroskopie (FE-REM).....	14
2.3.4	Rasterkraftmikroskopie.....	15
2.3.5	Röntgenstrukturanalyse.....	15
2.3.6	Induktive Messmethoden der technischen kritischen Stromdichte.....	17
2.3.7	Resistive Messmethoden der technischen kritischen Stromdichte.....	17
2.3.8	Hallsonden-Messung.....	18
3	Vorstudien zum MgO-ISD-Prozess.....	20
3.1	Substratanforderungen.....	20
3.1.1	Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften.....	21
3.1.1.1	Beschichtungsanforderungen.....	21
3.1.1.2	Betrieb- und Einsatzanforderungen.....	24
3.1.2	Anforderungen an die thermischen Eigenschaften.....	28
3.1.3	Anforderungen an die elektromagnetischen Eigenschaften.....	32
3.2	Substratpräparation.....	34
3.2.1	Glasierung.....	35
3.2.2	Sol-Gel-Beschichtung.....	37
3.2.3	Glatt- bzw. Glanzwalzen.....	41
3.2.4	Mechanische Politur.....	45
3.2.4.1	Mechanische Politur mit einer Baumwollappenscheibe.....	45
3.2.4.2	Mechanische Politur mit Superfinish-Bürsten.....	48

3.2.4.3	Ergebnisse der mechanische Politur.....	49
3.2.5	Elektrochemische Politur	50
3.2.5.1	Ergebnisse der elektrochemischen Politur	51
3.2.5.2	Elektropolitur über eine Titanrolle.....	54
3.2.5.3	Elektropolitur mit galvanischer Stromspeisung	59
3.3	MgO-ISD-Beschichtung in der ISD-Versuchsanlage	63
3.3.1	Aufbau der ISD-Versuchsanlage.....	64
3.3.2	Einfluss der MgO-Quelle beim ISD-Verfahren	70
3.3.2.1	Aufdampfbedingungen im Hochvakuum.....	70
3.3.2.2	Druckverhältnisse in der MgO-Verdampferquelle.....	71
3.3.2.3	Energetische Betrachtung beim Hochratenverdampfen.....	72
3.3.2.4	Einfluss von Ratenschwankungen.....	77
3.3.3	Einfluss der MgO-ISD-Schichtdicke	84
3.3.4	Einfluss der Sauerstoffversorgung auf das ISD-Wachstum.....	85
3.3.5	Anforderungen an die Oberflächenqualität technischer Substrate.....	90
3.3.6	Ankeimbedingungen auf der Substratoberfläche	94
3.3.7	Einfluss des Depositionswinkel	96
3.3.8	Einfluss der Substrattemperatur	98
4	Bandbeschichtung in der ISD-Pilotanlage	104
4.1	Anlagenkonzept der ISD-Pilotanlage.....	104
4.1.1	Austauschkammer	105
4.1.2	Hauptkammer	106
4.1.3	Quellenkammer	106
4.2	Vorversuche in der ISD-Pilotanlage	107
4.2.1	Haftungsvermittlungsverfahren.....	108
4.2.1.1	Heizen.....	109
4.2.1.2	Plasmabehandlung.....	110
4.2.1.3	Beschichtungen mit hochreaktiven Metallen.....	113
4.2.2	Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Oxidationsdruck.....	114
4.2.3	Einfluss des Depositionswinkels auf die kritische Stromdichte.....	118
4.3	Beschichtung langer Bänder.....	120

4.3.1	Prozessablauf zur Herstellung langer HTS-Bandleiter	121
4.3.1.1	Substratpräparation	121
4.3.1.2	Haftungsvermittlung	122
4.3.1.3	MgO-ISD-Beschichtung	122
4.3.1.4	MgO-Deckschicht	122
4.3.1.5	HTS-Beschichtungen	123
4.3.1.6	Metallisierung	123
4.3.1.7	Sauerstoffbeladung	123
4.3.1.8	Charakterisierung des Bandleiters	123
4.3.2	Prozesskontrolle der Substratpräparation	124
4.3.3	Röntgenstrukturanalysen von kontinuierlichen ISD-Beschichtungen ..	129
4.3.4	Einfluss von Einzeldefekten auf die Stromtragfähigkeit	130
4.3.5	Einfluss der MgO-Deckschicht auf das HTS-Wachstum	131
4.3.6	Erreichbare kritische Stromdichten auf ISD-Bändern	132
4.3.7	Ausblick	133
5	Zusammenfassung	135
6	Literaturverzeichnis	139
	Danksagung	147

1 Motivation

Mit der Entdeckung supraleitender Oxide im Jahre 1986 wurde auch gleichzeitig ihr hohes Anwendungspotential erkannt [1]. Während sich die konventionellen Supraleiter, die LTS¹, zu diesem Zeitpunkt bereits erfolgreich am Markt platzieren konnten, eröffneten die Hochtemperatursupraleiter, die HTS², gänzlich neue Einsatz- und Anwendungsmöglichkeiten. Als 1987 die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit einer Sprungtemperatur von über 77 K entdeckt wurde, war es nun erstmals vorstellbar, supraleitende Bauelemente mit vergleichsweise geringem und damit kostengünstigem Kühlaufwand bei Arbeitstemperaturen im Bereich des flüssigen Stickstoffs zu Einsatz zu bringen. Aufgrund der deutlich größeren oberen kritischen Feldstärke der HTS bei sehr tiefen Temperaturen, ergaben sich zusätzliche Optionen für extrem starke Magnetfelder, wie sie mit den LTS bis dahin nicht realisierbar waren. Dies führte zu einer rasant ansteigenden Forschungsaktivität.

Für Anwendungen im Bereich der Hochfrequenztechnik, Magnetfelddetektion oder auch der Digitalelektronik wurden Verfahren entwickelt, bei denen qualitativ hochwertige HTS-Dünnschichten durch epitaktisches Wachstum auf einkristallinen Substraten hergestellt werden konnten [2]. Durch die Herstellung von schmelztexturierten HTS-Massivmaterialien wurde der Zugang zu starken Permanentmagneten, für z.B. reibungsfreie magnetische Lagerungen von Motoren- oder Generatoren-Wellen, ermöglicht. Ebenso wird zurzeit der Einsatz von langlebigen, verlustfreien, supraleitenden Lagern in Schwungmassespeichern diskutiert.

Jedoch bereitet die rasche Umsetzung der HTS-Materialien hin zu neuartigen Produkten und Anwendungen erhebliche technische Schwierigkeiten. Da es sich bei den HTS um Keramiken handelt, sind diese sehr spröde und lassen sich im Gegensatz zu den bekannten metallischen Supraleitern nicht zu Drähten formen. Zudem sind die supraleitenden Eigenschaften von amorphen Sintermaterialien deutlich schlechter als bei Einkristallen, da die Kohärenzlänge der supraleitenden Ladungsträger im Bereich des interatomaren Abstands liegt und damit der Stromtransport über größere Korngrenzwinkel, wie sie in amorphen Materialien vorliegen, deutlich reduziert wird [3]. So muss für das epitaktische, geordnete Kristallwachstum auf einem Metallsubstrat dieses entweder selbst eine hinreichend gute Textur aufweisen oder es müssen vor der HTS-Beschichtung texturierte Pufferschichten erzeugt werden, die ein hinreichend orientiertes Wachstum der HTS-Schicht ermöglichen.

Durch Walztexturierung entsteht in einigen Metallen eine gute biaxiale Textur. Dieses Verfahren wurde am Oak Ridge National Laboratory in den USA entwickelt und ist

¹ **L**ow **T**emperature **S**uperconductors

² **H**igh **T**emperature **S**uperconductors

weitgehend patentrechtlich geschützt [4], [5]. Die meisten Metallfolien aus Edelstahl oder Nickelbasislegierungen, wie z.B. Hastelloy C 276, weisen eine polykristalline und willkürliche Orientierung auf. Die notwendige Epitaxievermittlung für das einkristalline Wachstum der HTS-Schicht kann z.B. durch eine ionenstrahlunterstützte Deposition hergestellt werden. Dabei entsteht eine texturierte Pufferschicht als Epitaxiegrundlage für die HTS Beschichtung (siehe Kapitel 2.1.2). Dieses Verfahren wurde erstmals in Japan von Fujikura entwickelt und patentiert [6]. Parallel dazu wurde am Los Alamos National Laboratory (LANL) ein Konkurrenzverfahren weiterentwickelt und ebenfalls patentiert [7].

Durch die Verwendung solcher HTS-Bänder anstelle der LTS können z.B. Magnetspulen hergestellt werden, wie sie heute in der Kernspin-Tomographie zum Einsatz kommen. Durch die Substitution könnten die Kosten für den notwendigen Kühlaufwand der LTS-Leiter deutlich reduziert werden [8]. Aber auch die Aufskalierung des Magnetfeldvolumens solcher Systeme wäre denkbar, um z.B. operative Eingriffe während einer Kernspin-Tomographie durchführen zu können. Durch den Einsatz von HTS-Bandmaterial in leistungsstarken Elektromotoren kann der Wirkungsgrad erhöht und vor allem das Gewicht und damit die Baugröße der Systeme, inklusive der Kühlung, deutlich verringert werden [9]. Durch die Verseilung mehrerer Filamente zu einer Litze können Hochleistungskabel hergestellt werden, die gegenüber konventionellen Kupferleitungen eine deutlich höhere elektrische Leistung bei gleichem Querschnitt übertragen können [10], [11].

Eine weitere Einsatzmöglichkeit stellen Fehlerstrombegrenzer in Stromversorgungsnetzen dar. Im normalleitenden Zustand bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur besitzen HTS-Filme inklusive des parallel geschlossenen metallischen Substrats einen vergleichsweise hohen elektrischen Widerstand, der weit größer ist als der von Kupfer gleicher Querschnittsfläche [12], [13], [14], [15]. Unterhalb der Sprungtemperatur verschwindet dieser elektrische Widerstand praktisch völlig. Durch dieses hohe Widerstandsverhältnis zwischen normalleitender und supraleitender Phase ist es möglich, zerstörungsfreie Hochleistungssicherungen zu erzeugen [16].

Aber erst in den letzten Jahren ist es unter großem technischen und finanziellen Aufwand gelungen, hochwertige epitaktische HTS-Beschichtungen von mehreren Quadratmetern und in großen Stückzahlen zu realisieren. Für Anwendungen die lange, supraleitende Bänder bzw. flexible, großflächige Substrate erfordern, wurden daher neue Methoden der Schichtabscheidung entwickelt. Für die Deposition dünner Funktionsschichten stehen eine ganze Reihe chemischer und physikalischer Verfahren zur Verfügung. Bei der chemischen Route konnten sich das sogenannte MOD-Verfahren¹ und das

¹ **M**etal **O**rganic **D**eposition

MOCVD-Verfahren¹ etablieren. Bei den PVD-Verfahren² haben sich vor allem die Kationenzerstäubung (Sputtern), die PLD³ und die EBPVD⁴ durchsetzen können.

Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung großflächiger texturierter Pufferschichten das sich zwischenzeitlich etablieren konnte, ist das MgO-Schrägbedampfen – das sogenannte ISD-Verfahren⁵. Dieses Verfahren wurde am Lehrstuhl⁶ entwickelt und konnte erfolgreich patentiert werden [17], [18]. In enger Zusammenarbeit mit der Theva Dünnschichttechnik GmbH, einem Spin off der Technischen Universität München, konnten noch zwei weitere Patente über Herstellungsverfahren von HTS-Funktionsschichten generiert werden [19], [20], welche nun eine eigenständige, kommerzielle Bandleiterproduktion ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit ist die konsequente Weiterentwicklung der ersten beiden Prozessschritte, also der Substratpräparation und der Pufferbeschichtung, bei der HTS-Bandleiterherstellung mit einem MgO-ISD-Puffer. Aufgrund der langen Prozesszeiten bei der Herstellung großflächiger HTS-Bandleiter wurden im Rahmen dieser Arbeit zuerst umfangreiche Vorstudien zur Substratpräparation und der MgO-ISD-Beschichtung in kleineren Versuchsanlagen durchgeführt (siehe Kapitel 3). Die grundlegenden Erkenntnisse aus diesen Vorstudien stellten dann im Wesentlichen die Grundlage für die Entwicklung einer ISD-Pilotanlage zur Beschichtung langer Bänder dar.

¹ **M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition

² **P**hysical **V**apor **D**eposition

³ **P**ulsed **L**aser **D**eposition

⁴ **E**lectron **B**eam **P**hysical **V**apor **D**eposition

⁵ **I**nclined **S**ubstrate **D**eposition

⁶ Lehrstuhl für Experimentalphysik E10, Physikdepartment, TU-München

2 Grundlagen

Um ReBCO¹-Dünnschichten mit hoher Stromtragfähigkeit zu erreichen, ist es notwendig den gesamten Dünnschicht unter biaxialer Orientierung auf der Substratunterlage herzustellen. Aufgrund der stark ausgeprägten Anisotropie der HTS hinsichtlich ihrer Stromtragfähigkeit in den a/b-Ebenen und der vergleichsweise geringen Stromtragfähigkeit in der c-Richtung, ist beim Wachstum der Schichten darauf zu achten, dass immer ein c-Achsen orientiertes Wachstum vorliegt [21], [22]. Aufgrund der sehr kleinen Kohärenzlänge der Cooperpaare in den ab-Ebenen von nur ein bis zwei Nanometern, dürfen zwischen den einzelnen c-Achsen orientierten Körnern auch keine zu großen Korngrenzwinkel oder Fehlorientierungen auftreten [23]. Diese bilden Josephsonkontakte, welche den Stromtransport in der a/b-Ebene mit steigendem Korngrenzwinkel exponentiell reduzieren [24], [25]. Somit müssen die Filme neben der c-Achsenorientierung auch in der a/b-Ebene hinreichend gut orientiert sein. Bei der Verwendung von einkristallinen Substraten für die Heteroepitaxie, wie z.B. Saphir oder Magnesiumoxid, müssen noch zusätzlich die Gitterkonstanten dieser Substrate in ihrer Oberflächenorientierung in etwa mit den a/b-Achsen² der ReBCO Filme übereinstimmen [26]. Die Verspannungen beim Wachstum der ersten Monolagen sind dann hinreichend gering, ohne dass Fehlwachstum auftritt.

2.1 Herstellungsverfahren orientierter technischer Substrate

Bei der Verwendung technischer Substrate, die in der Regel keine einkristalline Oberflächenstruktur aufweisen, muss vor der eigentlichen HTS-Beschichtung eine Textur erzeugt werden. Hierfür werden im Wesentlichen drei Techniken eingesetzt, die sich zum Teil erheblich unterscheiden.

2.1.1 Walztexturierung von Metallbändern (RABiTS³)

Beim so genannten RABiTS-Verfahren wird ein Metallrohling durch starke Kaltverformung um mehr als 95 Volumen-% deformiert [27], [28]. Dabei ist das Ausgangsmaterial so dimensioniert, dass durch den Walzvorgang eine dünne Metallfolie von etwa 0.1 mm Dicke entsteht. Durch die Kaltverformung und die anschließende Rekristallisation bei rund 1000 °C bildet das Substrat ein Gefüge mit kristallinen Körnern in der Größe von 20 µm bis 100 µm aus. Zusätzlich sind diese Körner untereinander sehr gut orientiert. Die resultierenden Kleinwinkelkorngrenzen sind dabei kleiner als 10°. Hier-

¹ ReBCO: Re steht stellvertretend für ein Seltenerdelement oder das Element Yttrium

² Die Einheitszellen von YBCO: a = 0.38 nm, b = 0.39 nm und c = 1,17 nm

³ Rolling Assisted Biaxial Textured Substrate

durch können epitaktische Schichten nahezu wie auf einem Einkristall abgeschieden werden.

Die erreichbare Texturqualität des RABiTS-Verfahrens hängt entscheidend von der Auswahl des Ausgangsmaterials ab. Die Hauptvertreter dieser Metalle sind Kupfer, Nickel und Silber mit einer fcc-Gitterstruktur. Nach der Rekristallisation sind diese reinen Metalle jedoch sehr weich und für den technischen Einsatz daher kaum einsetzbar. Besonders Kupfer oxidiert unter den Beschichtungsbedingungen sehr stark und die Verwendung von reinen Silbersubstraten stellt keinen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber Supraleiterdrähten der ersten Generation¹ dar. Zur Härtung von Nickel haben sich Nickel-Wolfram-Legierungen mit einem Wolframgehalt von 3-10 % etabliert. Durch die Zugabe von Wolfram erhöht sich die Zugfestigkeit des rekristallisierten Nickelsubstrats auf ca. 150 MPa. Im Vergleich dazu kommen Bänder aus Edelstahl oder Hastelloy C 276 auf Zugfestigkeiten von mehr als 1000 MPa. Dies hat Auswirkungen auf die Substratdicke, die bei NiW-Substraten auf ca. 80 µm begrenzt ist. Zudem weisen die oben genannten NiW-Legierungen auch noch einen erheblichen Ferromagnetismus auf, der bei allen Wechselstrom-Anwendungen zu AC-Verlusten führt. Bei Anwendungen in starken Magnetfeldern treten zum Teil erhebliche mechanische Kräfte auf, die das Substrat aufgrund dessen geringer Zugfestigkeit plastisch verformen oder sogar zerreißen. Deshalb wurden Verfahren entwickelt, die mit Hilfe von auf laminierten Edelstahlfolien die Zugfestigkeit des Bandleiters erhöhen [29]. Dies hat zur Folge, dass sich der Querschnitt des Leiters noch deutlich vergrößert und die technische Stromdichte reduziert wird. Im Gegensatz zur supraleitenden Stromdichte, die nur die Querschnittsfläche der HTS-Schicht berücksichtigt, wird zur Normierung der technischen Stromdichte der Gesamtquerschnitt des Leiters inklusive der Isolierung herangezogen.

Für den YBCO Beschichtungsprozess reicht die Qualität der Metalloberfläche als Epitaxiegrundlage nicht aus. Für das Wachstum des HTS Kristalls wird ein temperaturabhängiger Sauerstoffpartialdruck benötigt, da die noch unbeladene Phase des $\text{Re}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ bei der Beschichtungstemperatur im Vakuum nicht stabil ist und diese sich sonst irreversibel in andere Phasen umwandeln würde. Im sogenannten Bormann-Diagramm [30] ist dieser temperaturabhängige Stabilitätsbereich dargestellt. Die Daten hierfür stammen aus vielen Einzelmessungen, die aus dem Sauerstoff-Gleichwichtsdruck an massiven Bulkmaterialien ermittelt wurden. Jedoch oxidiert das Nickel-Substrat unter diesen Bedingungen sehr stark. Ebenso können enthaltene Schwermetallatome des Substrats durch Diffusion sehr einfach in die HTS Schicht gelangen und diese zerstören. Deshalb werden zuerst auf das RABiTS-Band Pufferschichten wie z.B. CeO_2 , Yttrium stabilisiertes ZrO_2 (YSZ), LaZrO_3 (LZO) oder LaMnO_3 (LMO) zum Teil unter reduzierenden Bedingungen aufgebracht, um die Oxidation des Substrats zu vermeiden und um eine dichte Diffusionsbarriere für den späteren YBCO Prozess zu erzeugen.

¹ BSCCO-Supraleiter in Silbermatrix

2.1.2 Ionenunterstützte Deposition (IBAD¹)

Beim klassischen IBAD-Verfahren wird eine biaxial texturierte Pufferschicht auf einer fast beliebigen Unterlage erzeugt. Die Ausrichtung der Pufferschicht wird gleichzeitig mit der Deposition durch den schrägen Beschuss der Pufferoberfläche mittels eines Ionenstrahls hergestellt [31], [32]. Der Ionenstrahl unterdrückt dabei das Wachstum fehlorientierter Kristallite, jedoch benötigt dieses Verfahren vergleichsweise viel Zeit, um eine ausreichend orientierte Pufferschicht herzustellen. Als Puffermaterialien kommen YSZ oder GdZrO_7 zum Einsatz [33], [34]. Das Verfahren erlaubt es auch, große Substratflächen mit einem homogenen Puffer zu versehen [35].

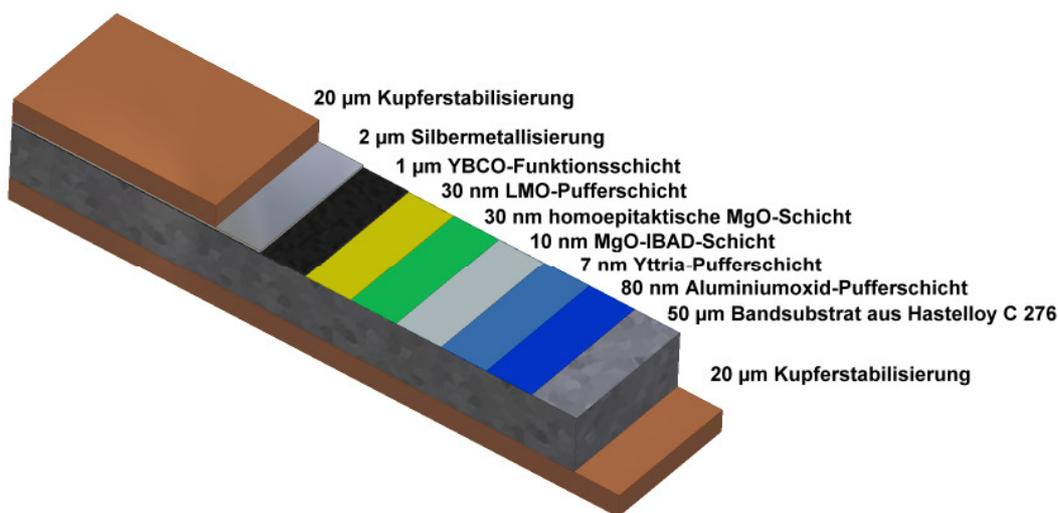


Abbildung 2.1: Skizzierter Bandleitersaufbau eines kommerziell erhältlichen YBCO-Bandleiters mit Kupferstabilisierung auf einem MgO-IBAD-Puffer, (Firma Superpower [37])

Durch die Verwendung von Magnesiumoxid (MgO) als Pufferschicht konnte die Prozessgeschwindigkeit deutlich gesteigert werden. MgO -IBAD bildet in Gegensatz zum klassischen IBAD bereits beim Ankeimen auf der Unterlage eine biaxiale Textur aus, indem sämtliche Fehlorientierungen durch den Ionenstrahl abgeätzt werden, die nicht c-Achsen orientiert auf dem Substrat aufwachsen [36]. Die MgO -IBAD-Schicht darf deshalb auch nur etwa 10 nm dick sein, da sich die Texturqualität bei weiterem Wachstum wieder verschlechtert. Das MgO -IBAD-Verfahren erfordert eine mikroskopisch glatte Substratoberfläche, da die Pufferschicht sehr dünn ist und c-Achsen-orientiert auf dem Substrat aufwächst. Für die Herstellung von langen Bandleitern kann eine solch große, völlig defektfreie Oberfläche praktisch nur durch eine Elektropolitur² erzeugt werden. Analog zu den RABiTS-Bändern erfordert die geringe Schichtstärke des MgO -Puffers noch viele zusätzliche Zwischenschichten zur Diffusionsunterdrückung und zur Epita-

¹ Ion Beam Assisted Deposition

² Wird auch als elektrochemisches Glänzen bezeichnet

xievermittlung. Der typische Aufbau eines kommerziell erhältlichen Bandleiters mit MgO-IBAD-Puffer ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

2.1.3 Schrägbedampfen (MgO-ISD)

Beim ISD-Verfahren wird analog zum IBAD-Verfahren eine biaxial texturierte Pufferschicht erzeugt, die als Grundlage für das Wachstum der eigentlichen HTS-Funktionsschicht dient. Der Unterschied besteht darin, dass beim MgO-ISD der Dampfstrahl unter einem schrägen Depositionswinkel mit hoher Rate auf einem ungeheizten Substrat abgeschieden wird [38], [39]. Als Puffermaterialien kommen YSZ, CeO₂ oder MgO zu Einsatz [17]. Mit MgO lassen sich die besten Pufferschichten realisieren, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nur Filme aus MgO untersucht werden. Die Abbildung 2.2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Bruchkante und die Oberfläche eines typischen MgO-ISD-Puffers, wie er im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde.

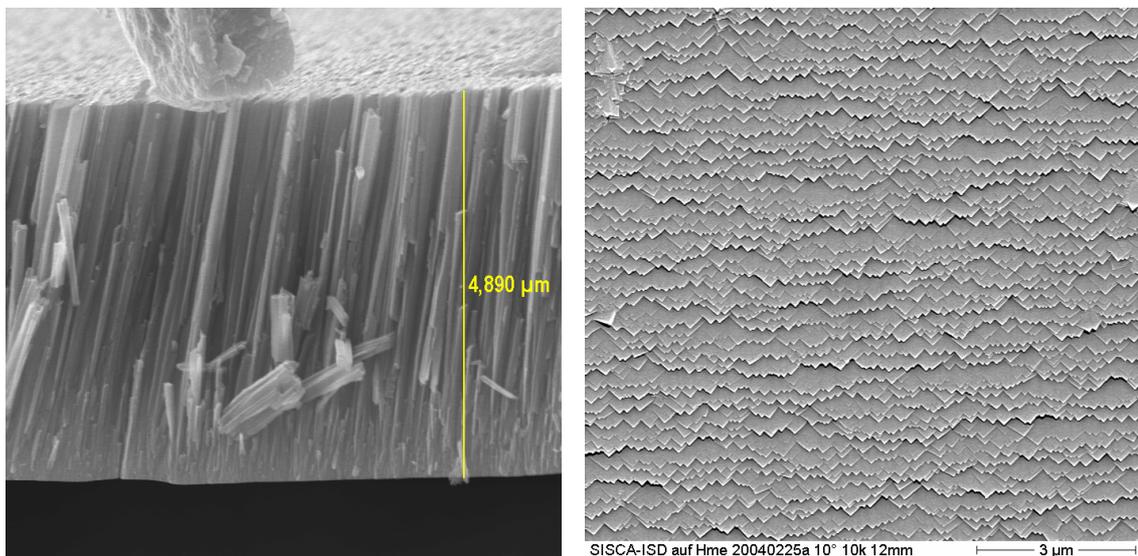


Abbildung 2.2: FE-REM¹-Aufnahme einer Bruchkante und der typischen Oberflächenstruktur eines MgO-ISD-Puffers in 10k Vergrößerung

Das MgO-ISD-Verfahren beruht auf der evolutionären Selektion unterschiedlich schnell wachsender MgO Kristallite [17]. Da sich der MgO-Dampf im Hochvakuum ballistisch von der Quelle ausbreitet, treffen die MgO-Moleküle im Wesentlichen nur aus einer Richtung auf die bereits vorhandene Schichtstruktur auf. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Säulen hängt entscheidend von deren Orientierung zur Dampfquelle ab. Nur wenige Säulen, deren Oberflächennormale in Richtung der Quelle zeigen, wachsen mit maximaler Geschwindigkeit. Alle anderen Säulen wachsen deutlich langsamer, da der Dampf unter einem schrägen Einfallswinkel auf der Oberfläche auftrifft. So kommt es im Laufe des Schichtaufbaus immer wieder zur lokalen Abschattung, wodurch beson-

¹ Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop

ders schnell wachsende Säulen ihre Umgebung überragen und dadurch Säulen mit anderen Orientierungen aussterben. Mit wachsender Schichtdicke bleiben immer weniger Säulen übrig, deren Oberflächen eine biaxiale Texturierung aufweisen. Im linken Teilbild Abbildung 2.2 sind die mit der Schichtdicke wachsenden Säulenquerschnitte deutlich zu erkennen.

Die Wachstumsselektion durch die Abschattung falsch orientierter Säulen ist bei rund $2.5\ \mu\text{m}$ abgeschlossen. Noch größere Schichtdicken zeigen keine verbesserten Orientierungen. Jedoch können ISD-Schichten bis ca. $5\ \mu\text{m}$ Dicke für das spätere Wachstum der Funktionsschichten günstiger sein, da die Diffusion von Schwermetallen aus dem Substrat hin zur Funktionsschicht, oder auch die Diffusion von Sauerstoff an die Grenzfläche zum Substrat verringert wird. Das rechte Teilbild der Abbildung 2.2 zeigt die typische Oberflächenstruktur eines MgO-ISD Puffers auf einem elektropolierten Metallband. Das MgO-ISD-Verfahren wird direkt auf einem ungeheizten Substrat hergestellt. Es sind keine Zwischenschichten erforderlich, da die ISD-Schicht durch ihre Schichtdicke bereits eine hinreichende Diffusionsbarriere darstellt.

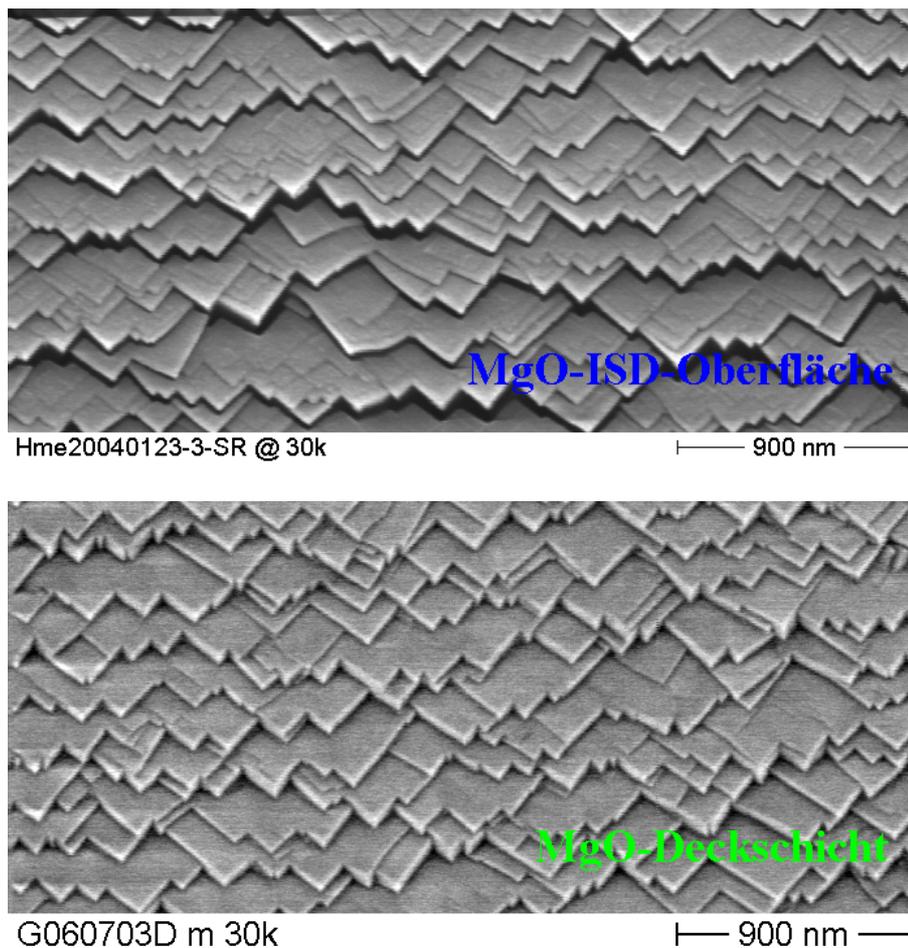


Abbildung 2.3: FE-REM-Aufnahme der Oberflächemorphologie eines ISD-Films vor und nach der MgO-Deckschicht in 30k Vergrößerung

Für die Heteroepitaxie von ReBCO auf MgO sind atomar glatte Oberflächen zwingend notwendig. Diese können sich beim ISD-Verfahren nicht ausbilden, da die Aufdampfrate zu hoch und die Temperatur zu niedrig ist. Daher wird auf der ISD-Schicht noch eine 200 nm dünne MgO-Deckschicht bei einer Temperatur von etwa 710 °C langsam homoepitaktisch abgeschieden [40].

Durch die im Vergleich zur ISD-Pufferschicht relative hohe Beschichtungstemperatur ist die Diffusionslänge des MgO-Adsorbats auf der Oberfläche so groß, dass sich das Adsorbat vorwiegend an bereits vorhandenen Wachstumsinseln, wie z.B. an Stufen oder Kinken, einbaut. Im Laufe der Beschichtung bilden sich glatte und abgeschlossene Vizinflächen aus, auf denen die HTS Schicht epitaktisch ohne die Bildung von Fehlorientierungen aufwachsen kann [38]. Während auf dem oberen Teilbild der Abbildung 2.3 viele abgestufte Terrassenebenen auf der MgO-ISD-Schicht zu erkennen sind, sind diese nach der aufgetragenen Deckschicht praktisch nicht mehr vorhanden (siehe unteres Teilbild).

Auf diese MgO-Deckschicht wird dann schließlich die eigentliche HTS-Beschichtung hergestellt. In Abbildung 2.4 ist der Schichtaufbau eines ReBCO-Bandleiters auf einem MgO-ISD-Puffer zu sehen. Zwischen der ISD-Pufferschicht und der HTS-Schicht ist deutlich die homoepitaktisch gewachsene MgO-Deckschicht zu erkennen. Da die Deckschicht unter senkrechtem Einfallswinkel gedampft wird, wachsen die einzelnen Kristallite der Deckschicht in eine andere Richtung als die der ISD-Schicht. Dabei bleibt jedoch die Orientierung der ISD-Schicht erhalten. Nur die Wachstumsrichtung der einzelnen Säulen verändert sich.

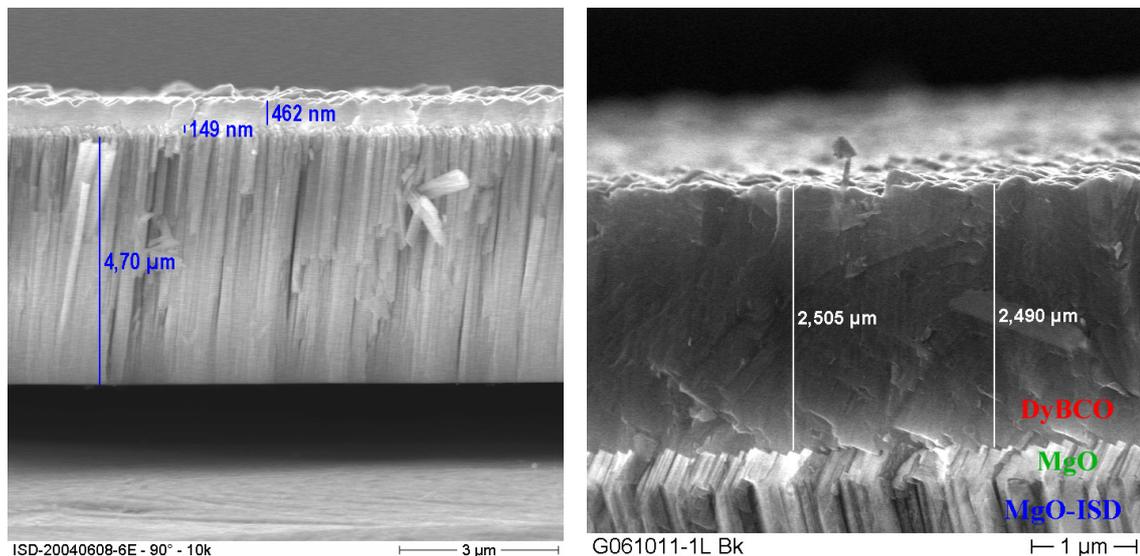


Abbildung 2.4: FE-REM-Aufnahme von Bruchkanten durch zwei HTS-Bandleiter mit unterschiedlicher ReBCO-Filmdicke; zwischen der MgO-ISD-Schicht und der DyBCO-Schicht ist die dünne MgO-Deckschicht zur erkennen

Das linke Teilbild der Abbildung 2.4 zeigt die Bruchkante eines ISD-Films mit einer dünnen HTS-Schicht, wie er während der Entwicklung auf Kleinproben, von einigen Zentimetern Länge, hergestellt wurde. Das rechte Teilbild zeigt dagegen den Querschnitt eines typischen DyBCO-Bandleiters, der mittels kontinuierlicher Beschichtung auf langen Bändern hergestellt wurde. In dieser rund $2.5\ \mu\text{m}$ dünnen Funktionsschicht aus DyBCO konnten Stromdichten von bis zu $2\ \text{MA}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Bei einer Bandbreite von 10 mm wurden damit kritische Ströme von bis zu 500 A realisiert.

Wie bereits erwähnt, wurde das MgO-ISD-Verfahren zunächst nur auf Kleinproben entwickelt. Da die zuvor genannten Verfahren, RABiTS und IBAD, ihrerseits bereits patentrechtlich gut geschützt waren, wurde deshalb in enger Zusammenarbeit mit der Theva Dünnschichttechnik GmbH das ISD-Verfahren für die Herstellung langer HTS-Bandleiter weiterentwickelt. Der folgende Abschnitt befasst sich eingehend mit den physikalischen Grundlagen des MgO-Wachstums und der Texturbildung beim ISD-Verfahren.

2.2 Texturbildung durch Schrägbedampfen

Mit der Textur eines Materials wird die gegenseitige Orientierung der einzelnen Kristallachsen unterschiedlicher Kristallite im Gefüge beschrieben. In der Abbildung 2.5 ist als Beispiel die biaxiale Orientierung eines MgO-Kristalliten dargestellt. Der Unterschied zu einer perfekten, einkristallinen Orientierung besteht nun darin, dass die beiden ausgezeichneten Kristallorientierungen $[001]$ und $[100]$ nur bis auf eine bestimmte Schwankungsbreite $\Delta\chi$ und $\Delta\varphi$ orientiert sind. Bei Einkristallen sind diese Abweichungen $\Delta\varphi$ und $\Delta\chi$ typischerweise $< 1^\circ$ [41]. Dabei gibt die $\Delta\varphi$ -Schwankung die Qualität der sogenannten in-plane-Orientierung wieder, während die $\Delta\chi$ -Schwankung die Qualität der out-of-plane-Orientierung charakterisiert. Durch das MgO-ISD-Verfahren lassen sich Pufferschichten mit in-plane-Halbwertsbreiten von 7° bis 12° und out-of-plane-Halbwertsbreiten von 3° bis 4° herstellen. Wie bereits erwähnt, bildet sich diese biaxiale Textur beim MgO-ISD-Verfahren aber erst im Laufe des Schichtwachstums aus.

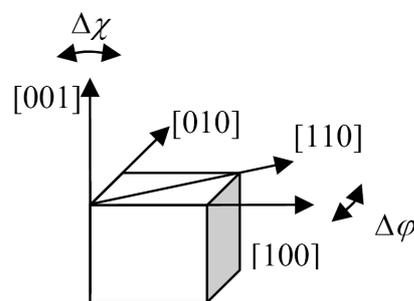


Abbildung 2.5: Darstellung der Schwankungsbreiten einer biaxialen Orientierung

Beim Ankeimen der ersten MgO-Monolagen der Pufferschicht findet zunächst noch keine Orientierungsselektion statt, da alle Orientierungen zu Beginn gleichberechtigt sind. Da MgO auch bei großen Raten von bis zu $30\ \text{nm}/\text{s}$ und bei niedriger Temperatur

immer noch homoepitaktisch wächst, bilden sich sehr schnell kleine Wachstumsinseln aus, die durch kolumnares Wachstum kleine Kristallsäulen erzeugen. Dabei wachsen diese Säulen zunächst in alle möglichen Richtungen.

Aufgrund der hohen Aufdampfrate und der geringen Substrattemperatur von ca. 30 °C, ist die Diffusion der adsorbierten Teilchen sehr gering. Durch diese geringe Diffusionslänge verbleibt das Adsorbat in etwa an der Stelle auf der Oberfläche an der es zuvor aufgetroffen ist. Stehen in unmittelbarer Umgebung, also in Reichweite der Diffusionslänge, keine energetisch günstigeren Positionen, wie z.B. Stufen und Kinken, für den Einbau der Teilchen zur Verfügung, können mehrere Adsorbat-Teilchen gemeinsam eine neue Terrassenfläche bilden. Hierdurch entstehen die vielen kleinen Stufen, wie sie im oberen Teilbild der Abbildung 2.3 zu sehen sind. Dabei stellt die Bildung von (001)-Oberflächen die energetisch günstigste Konfiguration bei MgO dar. Dieses spezielle Wachstumsverhalten führt dann zum sogenannten kolumnaren Wachstum, welches für das ISD-Verfahren außerordentlich wichtig ist, da so jede Säule unabhängig für sich weiter wachsen kann.

Abbildung 2.6 zeigt skizzenhaft die Herstellung von ISD-Puffern in einer Vakuumbeschichtungsanlage und im Detailausschnitt auf der rechten Seite die Texturausbildung in der MgO-Schicht durch das Schrägbedampfen.

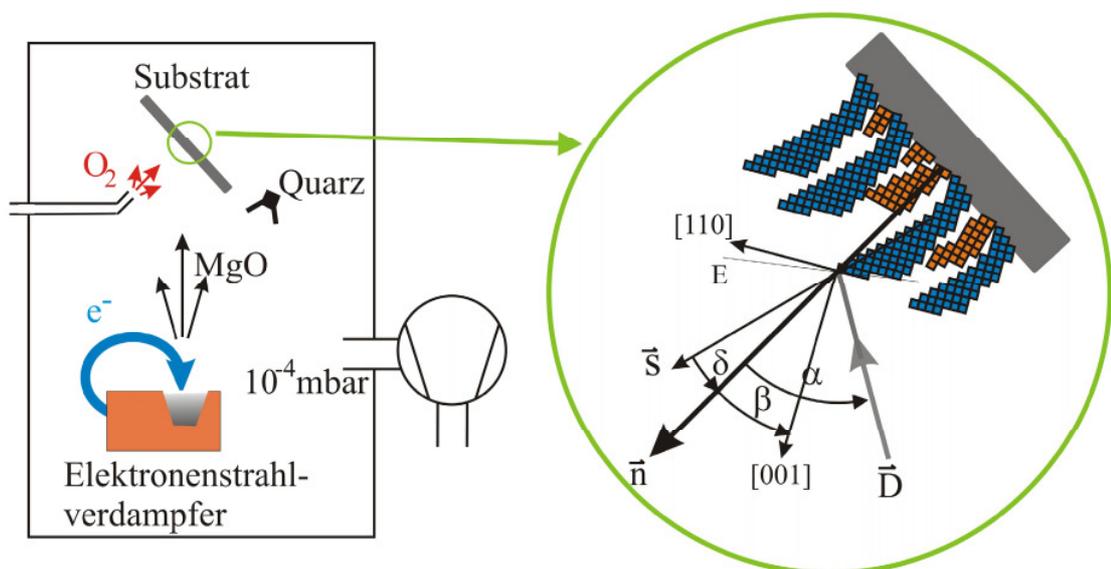


Abbildung 2.6: Skizze der MgO-ISD-Beschichtungsanlage und der Winkeldefinitionen beim MgO-ISD-Verfahren

Dabei trifft der aus der Elektronenstrahlverdampferquelle stammende MgO-Dampf mit seiner Depositionsrichtung \vec{D} unter einem durch den Depositionswinkel α veränderten Winkel zur Flächennormalen \vec{n} auf dem Substrat auf. Dort bilden sich Säulen mit geneigten Schindelflächen. Die Terrassen dieser Schindelflächen weisen eine (001)-Oberflächen auf. Dabei ist die [001]-Richtung dieser MgO-Kristalle um den Winkel β

gegen die Substratnormale verkippt. Die Depositionsrichtung und Substratnormalen spannen eine Fläche auf, die eine weitere Kristallrichtung festlegt. Dabei ordnen sich im Laufe des Schichtwachstums die (110)-Ebenen parallel zu dieser Fläche aus und bilden damit letztlich die biaxiale Textur in der [001](110)-Orientierung [17].

Die der Depositionsrichtung abgewandten Säulenwände sind dabei zusätzlich um den Winkel δ zur Substratnormale verkippt. Die Säulenneigung der dem MgO-Dampf zugekehrten Seite wird durch die Abschattung ihrer Nachbarsäule bestimmt. In Abbildung 2.7 ist die Oberflächentopologie eines ISD-Films aus einer AFM¹-Messung zu sehen. Es ist deutlich erkennbar, dass bestimmte Säulen durch das Wachstum benachbarter Säulen vollkommen abgeschattet werden. Weiterhin erkennt man, dass die Säulen einkristallines Wachstum aufweisen müssen, um ihre Wachstumsrichtung nicht zu verlieren.

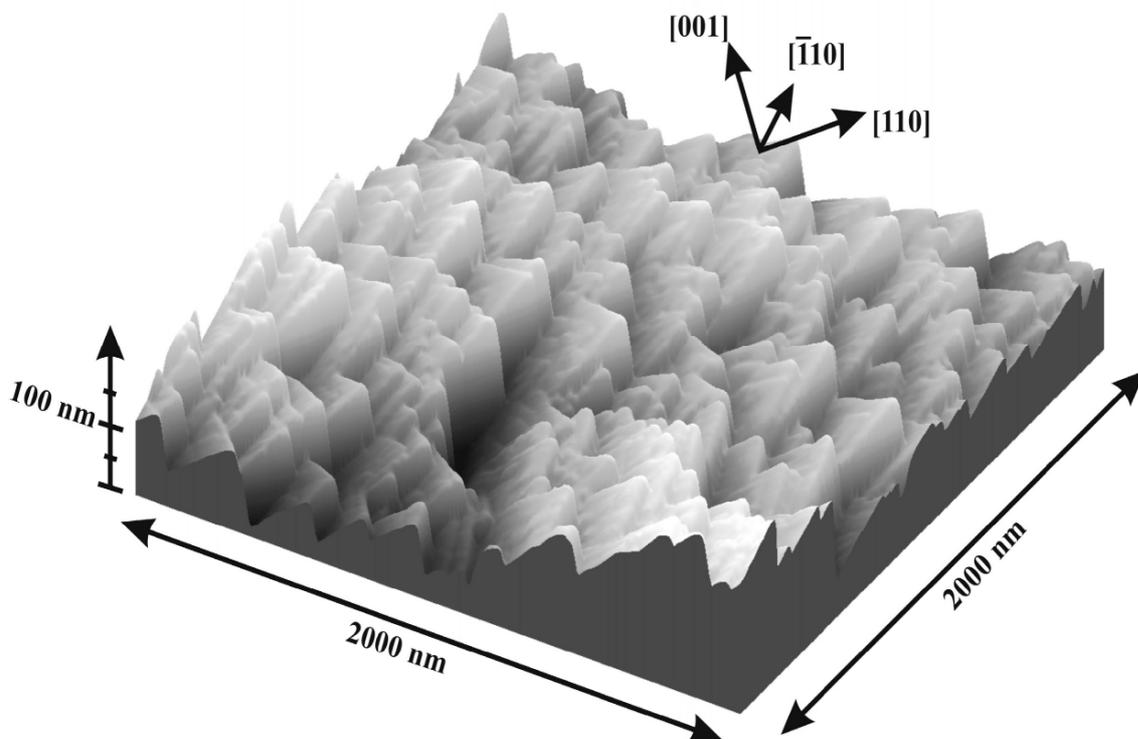


Abbildung 2.7: Graphische Darstellung einer AFM-Messung einer typischen ISD-Oberfläche, die durch die Abschattungseffekte der schräg stehenden Säulen beim Schichtwachstum entsteht

Für die Charakterisierung der Qualität der erzeugten ISD-Pufferschicht und der darauf abgeschiedenen HTS-Schicht wurden unterschiedliche Verfahren angewendet, welche im nächsten Kapitel kurz dargestellt werden.

¹ Atomic Force Microscopy

2.3 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden kurz verschiedene Charakterisierungsmethoden und ihre jeweilige Bedeutung für die einzelnen Entwicklungsschritte vorgestellt.

2.3.1 Lichtmikroskop

Bei der Probenpräparation, der Strukturierung von HTS-Filmen und vor allem bei der Entwicklung der Poliertechniken metallischer Substrate, stellt das Lichtmikroskop eine schnelle und wichtige Analysehilfe dar. Mithilfe von Polarisationsfiltern konnte dabei der Kontrast der Aufnahmen soweit erhöht werden, dass trotz der stark reflektierenden Oberflächen selbst kleine Strukturen deutlich erkennbar wurden.

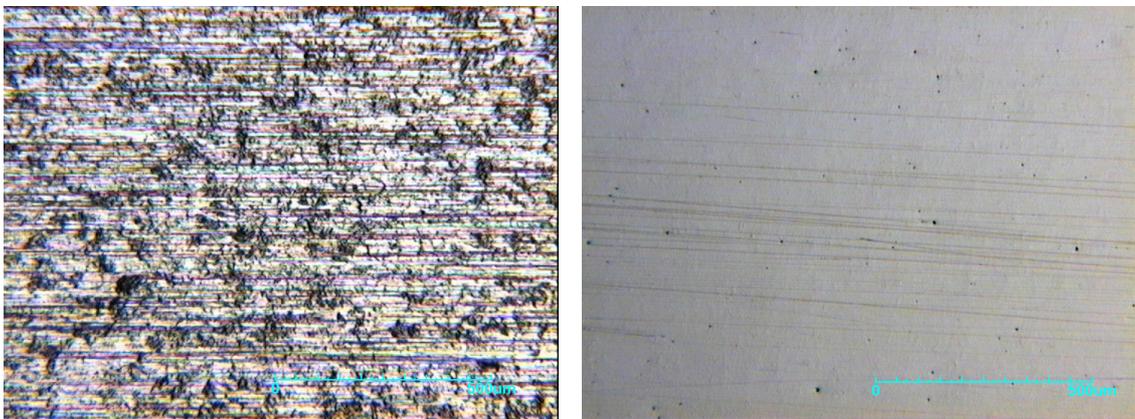


Abbildung 2.8: Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche eines unbehandelten und eines mechanisch polierten Bandes

In der Abbildung 2.8 ist zum Beispiel die einglättende Wirkung einer mechanischen Politur auf die Oberflächenstruktur eines Hastelloy-Bandes zu sehen. Jedoch weist die mechanische Politur immer noch feine Kratzer auf. An diesen feinen Kratzern entsteht eine deutlich sichtbare Lichtstreuung, die vor allem bei der Elektropolitur als hilfreiche Charakterisierungsmethode zum Einsatz kommt. Eine exzellente elektropolierte Oberfläche weist praktische keine Kratzer auf und es entsteht hierdurch auch keine Lichtstreuung, weswegen dieses Verfahren kurz dargestellt wird.

2.3.2 Streulichtmethode

In Abbildung 2.9 ist skizzenhaft die Streulichtemission unterschiedlicher Oberflächen dargestellt.

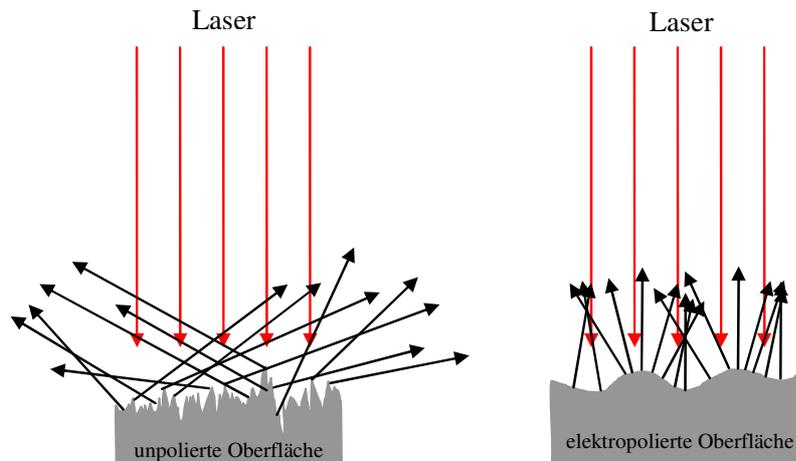


Abbildung 2.9: Emittiertes Streulicht unter Laserbestrahlung unterschiedlicher Oberflächenrauheiten

Bei Bändern mit großer Oberflächenrauheit wie sie z.B. in der Abbildung 2.8 und Abbildung 3.32 zu sehen sind, wird vor allem an den steilen Kanten von Riefen und Kratzern, aber auch an Punktdefekten oder freigelegten Korngrenzen eine hohe Streulichtintensität unter großen Austrittswinkeln zum einfallenden Laserlicht aus der Substratoberfläche emittiert.

Bei einer qualitativ hochwertigen Elektropolitur erhält man zwar eine wellige Oberfläche, wie sie in der rechten Skizze der Abbildung 2.9 dargestellt ist, jedoch wird unter senkrechter Beleuchtung mit einem Laser so gut wie kein flach austretendes Streulicht erzeugt. Diese einfache aber absolut zuverlässige Streulichtmethode wurde vor allem bei der kontinuierlichen Elektropolitur von langen Metallbändern eingesetzt, da es sich um eine, in einen bereits bestehenden Prozess leicht implementierbare, und vollkommen zerstörungsfreie optische Messmethode handelt.

2.3.3 Elektronenstrahlrastermikroskopie (FE-REM)

REM-Aufnahmen sind eine der wichtigsten Orientierungshilfen bei der Wachstumskontrolle der ISD-Filme. Für die schnelle topographische Untersuchung der hergestellten ISD-Schichten und ihrer Querschnitte stand ein Feldemission-Rasterelektronenmikroskop des Typs Hitachi S-4000 zu Verfügung. Durch den Einsatz einer Feldemissionskatode wird eine hinreichend gute laterale Auflösung von einigen Nanometern für die Untersuchung der ISD-Schichten bei gleichzeitig geringer elektrischer Aufladung der dielektrischen Oberflächen ermöglicht [42].

REM-Bilder liefern einen schnellen und qualitativen zuverlässigen Überblick über den Erfolg einzelner Beschichtungen. Insbesondere lassen sich Ursachen kristallographischen Fehlwachstums mit großer Zuverlässigkeit erkennen und die damit verknüpften Prozessparameter besser bewerten. Jedoch liefern REM-Aufnahmen keinen realistischen Bezug der topographischen Beschaffenheit der elektropolierten Substratoberflächen und der MgO-ISD-Schichten. Hierfür wurden AFM-Messungen hergestellt.

2.3.4 Rasterkraftmikroskopie

Für die genaue topographische Untersuchung technischer Substrate und MgO-ISD-Schichten wurden einige Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop vorgenommen. Das Auflösungsvermögen dieser Messmethode reicht dabei bis in den atomaren Bereich der untersuchten Oberflächen [43]. Dabei wurden die AFM-Aufnahmen mit einem Rasterkraftmikroskop (Digital Instruments des Typs MMAFM-2) am Walter-Schottky-Institut der Technischen Universität München aufgenommen. Mithilfe der dabei generierten Daten konnte wertvolle Rückschlüsse auf die notwendige Oberflächenbeschaffenheit technischer Substrate gewonnen werden.

Aus der gemessenen Topographie können sehr einfach Rauigkeitskenngrößen abgeleitet werden. Daneben ist es möglich ein Maß für die mikroskopisch lokale Abweichung des Depositionswinkels $\Delta\alpha_{\text{lokal}}$ zu berechnen. Diese Abweichung erhält man aus Ableitungen des Höhenprofils $h(x,y)$

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_{x,\text{lokal}} &= \arctan(\partial_x h(x,y)) \\ \Delta\alpha_{y,\text{lokal}} &= \arctan(\partial_y h(x,y))\end{aligned}\quad (2.1)$$

Sie ist das maßgebende Kriterium der Oberflächenqualität technischer Substrate, da sich nur dann eine hinreichend gute biaxiale Textur ausbilden kann, wenn der Depositionswinkel α an jeder Stelle des Substrats eingehalten wird. So sollte die lokale Depositionswinkelabweichung unter einem Grad liegen. Für die rein quantitative Bewertung hergestellter Dünnschichten bedarf es aber noch anderer Methoden.

2.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Eine quantitative Aussage über die Orientierungsqualität einer erzeugten Pufferschicht liefert die sogenannte Röntgendiffraktometrie (XRD). Hierzu wurden MgO-ISD-Schichten in einem Vierkreisdiffraktometer vermessen, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 2.10 dargestellt ist.

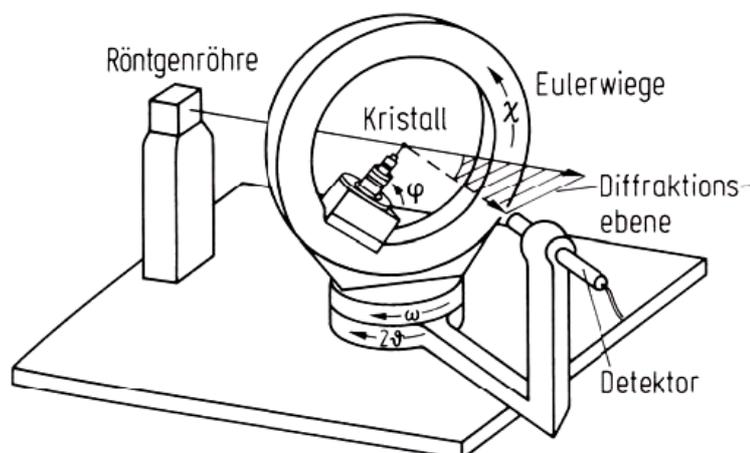


Abbildung 2.10: Skizze eines Vierkreis-Diffraktometers und der Winkelbezeichnungen (aus [44]).

Dazu wird die Probe bei einem Winkel θ mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet und unter einem Winkel 2θ die gebeugte Strahlung nachgewiesen. Mit der sogenannten Euler-Wiege wird dabei die Orientierung der Probe relativ zur Strahlebene verändert. Dabei wird über den Winkel 2θ eine ganz bestimmte Netzebenenschar ausgewählt. Die dabei entstehende Polfigur liefert immer genau dann hohe Strahlintensitäten, wenn die Probenorientierung der ausgewählten Netzebenenschar senkrecht zur Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und ausfallendem Röntgenstrahl ist. Die gemessenen Intensitäten werden dann über die Kugelkoordinaten φ und χ in einer stereographischer Projektion aufgetragen.

Die Qualität einer Textur wird durch eine möglichst kleine Schwankungsbreite der beiden Orientierungen bestimmt. Die quantitative Bewertung erfolgt dabei über die Halbwertsbreiten der in-plane-Orientierung $\Delta\varphi$ und der out-of-plane-Orientierung $\Delta\chi$. In Abbildung 2.11 ist eine (002)-Polfigur einer MgO-ISD-Pufferschicht mit hoher Texturgüte dargestellt. Die Farbkodierung der unteren Skala gibt dabei die im Detektor nachgewiesene Intensität an. Über die Winkelposition χ der (200)-Interferenz bei $\varphi = 0^\circ$ erhält man den Texturwinkel β der um einige Grad kleiner ist als der Depositionswinkel α .

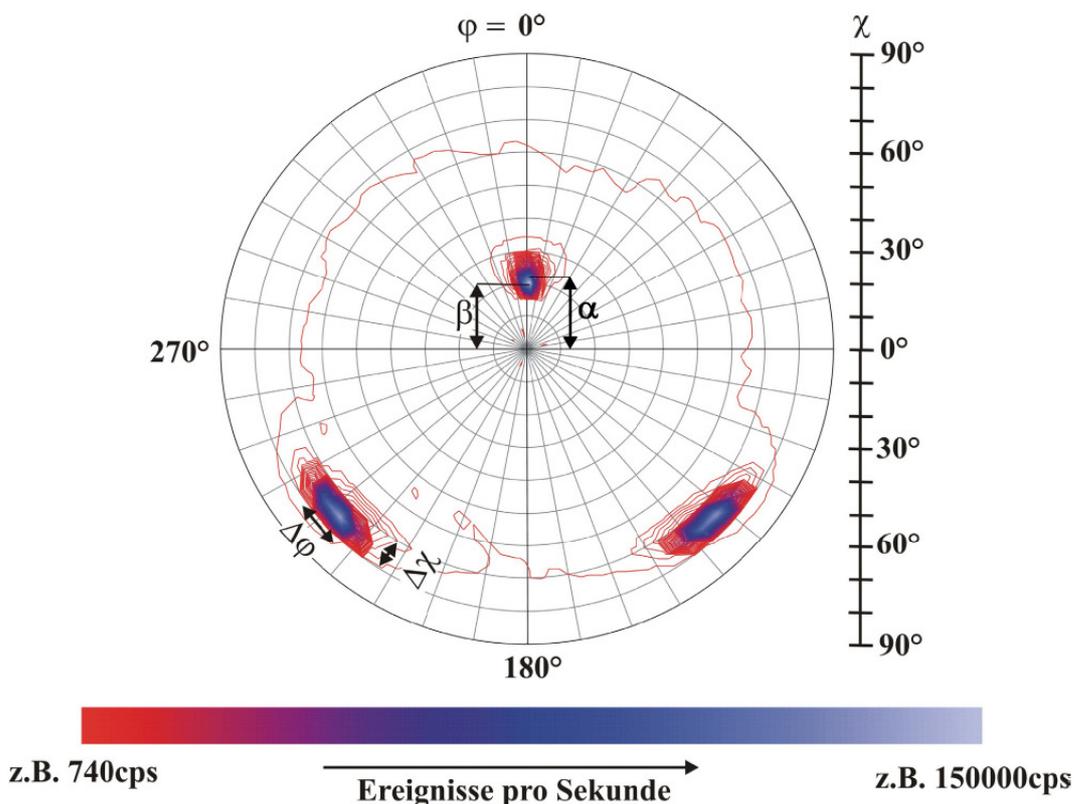


Abbildung 2.11: Darstellung einer (002)-Polfigur einer MgO-ISD-Pufferschicht

Aber diese quantitative Aussage über die erreichte Texturqualität hat ihre Grenzen. Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung im Bereich von mehreren Mikrometern liegt,

liefert die XRD-Messung nur über die ISD-Schichtdicke gemittelte Intensitätswerte. Zwar klingt die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung in der Schicht exponentiell ab, jedoch bildet sich die biaxiale Textur beim ISD-Verfahren ja erst mit zunehmender Schichtdicke. Somit geben die gemessenen Halbwertsbreiten der beiden Orientierungen nicht die exakte Orientierung der obersten MgO-Lagen wieder, sondern eine Mittelung aller bestehenden Orientierungen im Schichtquerschnitt.

Aber gerade über die, für das homoepitaktische Wachstum der MgO-Deckschicht so wichtige, Oberflächentextur kann mit dem XRD-Verfahren also keine zuverlässige Aussage getroffen werden. Hierüber können letztlich nur die erzielbaren supraleitenden Eigenschaften, wie z.B. die kritische Stromdichte, selber eindeutige Auskünfte geben.

2.3.6 Induktive Messmethoden der technischen kritischen Stromdichte

Für die Charakterisierung von Kleinproben mit einer Fläche von bis zu mehreren Quadratdezimetern wurde ein kommerziell erhältliches Messsystem, dem sogenannten CryoScan der Firma Theva GmbH [45] eingesetzt. Diese induktive und damit vollkommen zerstörungsfreie Messmethode zur Ermittlung der kritischen Stromdichte bei 77 K liefert auch auf großflächigen Substraten eine hinreichend große Ortsauflösung.

Das zugrundeliegende Messprinzip beruht auf einer Wechselspannungsmessung bei der, über eine kleine auf der Probenoberfläche frei positionierbare Erregerspule, im HTS-Film ein AC-Abschirmstrom induziert wird. Durch die schrittweise Erhöhung des Spulenstromes steigt auch der Abschirmstrom im Supraleiter an. Beim Überschreiten der kritischen Stromdichte erhöht sich dann der Widerstand des Supraleiters schlagartig. Da der Abschirmstrom dem periodischen AC-Erregerstrom der Spule folgt, ändert auch der Supraleiter periodisch seinen Widerstand. Diese periodischen Widerstandsänderungen erzeugen einen nicht-sinusförmigen Stromverlauf im Supraleiter. Diese Stromverzerrungen können dann, über die induktive Kopplung zwischen Supraleiter und der Erregerspule, als Signalanstieg bei einer höheren harmonischen Frequenz direkt in der Erregerspule gemessen werden. Durch eine geeignete Kalibrierung an zuvor resistiv gemessenen Proben, kann dann über eine zusätzliche Schichtdickenkorrektur, aus dem Spulenstrom direkt auf die zuvor definierte technische kritische Stromdichte der untersuchten HTS-Probe geschlossen werden. Neben dieser induktiven Messmethode wurden Proben auch resistiv vermessen.

2.3.7 Resistive Messmethoden der technischen kritischen Stromdichte

Bei der resistiven Messung der technischen kritischen Stromdichte wird der HTS-Schicht, über eine geeignete Anordnung von außen, ein Strom aufgeprägt und die dabei abfallende Spannung gemessen. Aus der gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie kann über den mehr oder weniger scharfen Übergang zwischen dem supraleitenden, also verlustfreien und den, verlustbehafteten Stromtransport auf die kritische Stromdichte j_c geschlossen werden. Dabei wird dieser Übergang bei dem üblichen Spannungskriterium

von $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ festgelegt. Aufgrund dieser rein willkürlichen Definition spricht man deswegen auch von der technischen kritischen Stromdichte eines Supraleiters. Dabei finden diese Messungen im Allgemeinen in flüssigem Stickstoff statt.

Je nach Probengröße wurden resistive Messungen entweder an dünnen Brücken, die zuvor durch Photolithographie aus den HTS-Schicht der Probe strukturiert wurden, oder über die gesamte Bandlänge bei voller Bandbreite durchgeführt. Den Vorteil dünner Brücken mit einer Breite von nur ca. 1 mm stellt der geringe kritische Strom von wenigen Ampere dar. Die zerstörungsfreie, resistive Messung langer Bänder ist dagegen prozesstechnisch höchst anspruchsvoll und sehr zeitaufwendig. Aus diesem Grund wurde speziell für die Charakterisierung langer Bänder ein Hallsonden-Messsystem entwickelt, das mittlerweile ebenfalls kommerziell erhältlich ist.

2.3.8 Hallsonden-Messung

Beim sogenannten Tapestar der Firma Theva GmbH [46], wird das supraleitende Band unter flüssigem Stickstoff durch ein homogenes Magnetfeld gezogen, wodurch Abschirmströme im Supraleiter induziert werden, die über einige Zentimeter Länge ausschließlich parallel entlang der Bandrichtung fließen. In Abbildung 2.12 ist der Messaufbau mit den beiden Helmholtzspulen sowie der Hallsensorenmatrix dargestellt. Durch eine genügend hohe magnetische Flussdichte zwischen dem Helmholtzspulenpaar wird über den gesamten Querschnitt des Bandes die kritische Stromdichte der HTS-Schicht induziert [47]. Dieses magnetische Abschirmverhalten von HTS-Materialien im äußeren Magnetfeld wird mit dem sogenannten Bean-Modell beschrieben [48].

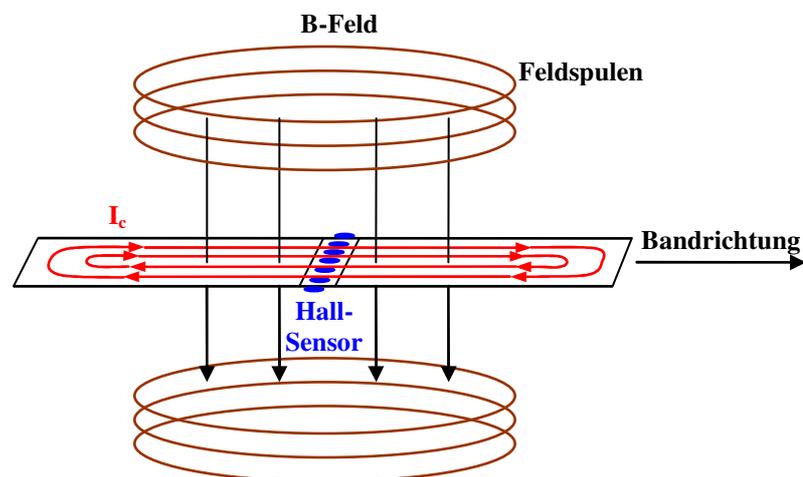


Abbildung 2.12: Prinzipskizze der Hallsonden-Messung

Über insgesamt sieben Hallsensoren, die sich quer zur Bandrichtung und nahe an der supraleitenden Funktionsschicht befinden, kann über dessen magnetisches Abschirmvermögen direkt auf die dafür notwendigen supraleitenden Ströme der HTS-Schicht geschlossen werden [49].

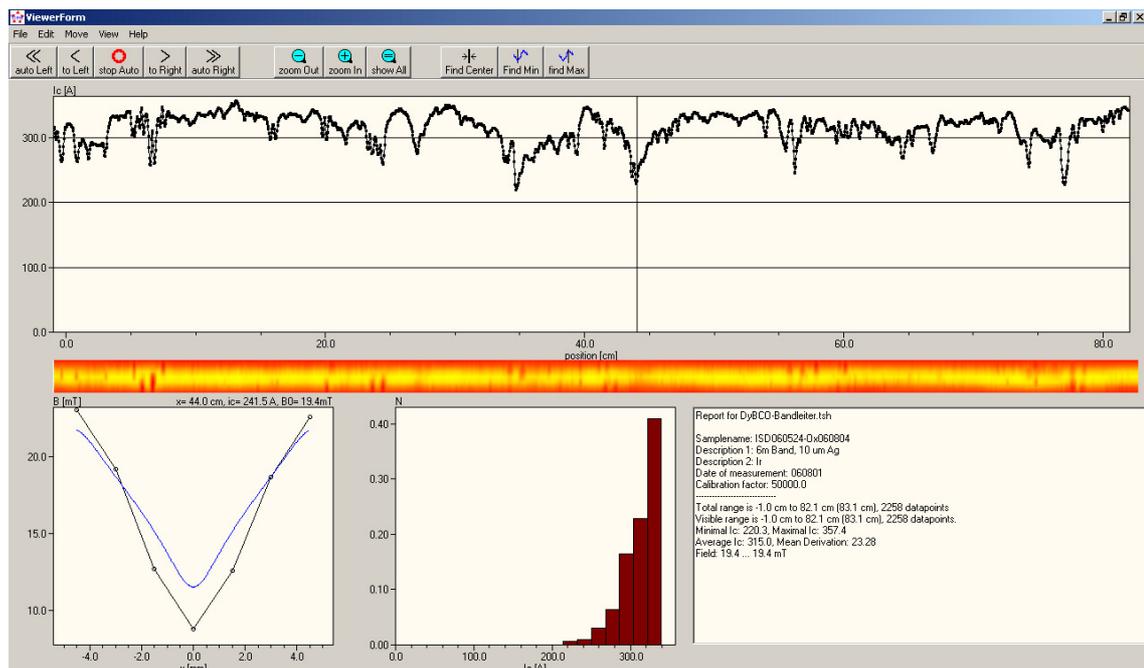


Abbildung 2.13: Hallsonden-Messung eines 10 mm breiten supraleitenden Bandes im TapeStar

Ein wesentlicher Vorteil bei der Entwicklung der Bandleiter besteht bei dieser Messmethode vor allem in der 2-dimensionalen Ortsauflösung der kritischen Ströme im Bandleiter. So können aus den gemessenen Magnetfeldern sehr schnell Rückschlüsse auf lokale Defekte der HTS-Schicht gezogen werden. In Abbildung 2.13 ist die Benutzeroberfläche des Auswertungsprogramms zu sehen. Dies zeigt die Messergebnisse eines typischen DyBCO-Bandleiters mit MgO-ISD-Puffer auf einem 10 mm breiten Hastelloy-Band. Der sichtbare Ausschnitt zeigt einen rund 80 cm Ausschnitt eines insgesamt 6 m langen Bandes. Der ortsabhängig gemessene kritische Strom beträgt zwischen 220 A/cm und 350 A/cm. Die Messung fand bei einer magnetischen Flussdichte von 20 mT statt. Im linken unteren Teilbild sind die gemessenen Flussdichten der Hallsonden unter dem HTS-Bandleiter dargestellt. Dabei wird die im oberen Hauptbild mit der Markierungslinie ausgewählte Position angezeigt. Aus diesen Messwerten wird über eine einfache Anpassung (blaue Linie) ein Abschirmstrom errechnet, der durch eine geeignete Kalibrierung einem technischen kritischen Strom zugeordnet wird.

In der Mitte der Programmoberfläche verläuft die Falschfarbendarstellung der V-förmigen Magnetflussabschirmung. Dabei stellen die gelben Bereiche die Zonen niedriger Flussdichte und die roten Bereiche die Zonen mit hoher Flussdichte dar. Nach den ersten acht Zentimetern ist ein Doppelfekt zu erkennen, bei dem das Feld von einer Seite bis in die Mitte des Supraleiters eindringen kann. Solch detaillierte Informationen über die Homogenität eines Bandleiters sind bei der Entwicklung außerordentlich hilfreich.

3 Vorstudien zum MgO-ISD-Prozess

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den durchgeführten Vorstudien über die notwendigen Substratspräparationen sowie den Substratsanforderungen hinsichtlich der Beschichtungsbedingungen und der später folgenden Einsatzbedingungen. Weiterhin werden die physikalischen MgO-Wachstumsparameter bei der Filmherstellung im Hochvakuum mittels Elektronenstrahlverdampfer und die daraus abgeleiteten ISD-Beschichtungsparameter genauer untersucht.

3.1 Substratanforderungen

Je nach Anwendung und Einsatz der HTS-Filme werden entweder flexible, elektrisch leitfähige oder dielektrische Substrate mit geringem Verlustfaktor benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insbesondere ISD-Beschichtungen auf Substratmaterialien untersucht, die der Gruppe der keramischen und der metallischen Werkstoffe angehören. Aber gerade in der Gruppe der metallischen Werkstoffe ergeben sich fast unbegrenzte Möglichkeiten der Formgebung und der Legierungszusammensetzung solcher Substratmaterialien. Bei der Herstellung der Pufferschichten und der HTS-Schicht und beim Einsatz unter den Betriebsbedingungen des HTS-Bandleiters ergeben sich jedoch zum Teil konträre physikalische und chemische Anforderungen an die Auswahl der technischen Substrate.

In Anwendungsbereichen in denen die dielektrischen Eigenschaften des Substrats einen herausragenden Einfluss an der erzielbaren Qualität der HTS-Funktionselemente besitzen, wie z.B. in Schwingkreisen von HF-Filterelementen mit großer Güte, kommen hauptsächlich Einkristall-Substrate wie Saphir, Lanthanaluminat und Magnesiumoxid zum Einsatz. Besonders Saphir hat sich als kostengünstiges Standardmaterial etablieren können, da es auch als großflächiges Substrat mit Flächen von mehreren Quadratdecimetern noch kommerziell erhältlich ist [35], [50], [51]. Im Bereich feinstrukturierter, hochgenauer HF-Filter-Elemente kommen aber vermehrt Substrate aus dem vergleichsweise teureren Magnesiumoxideinkristall zum Einsatz, da diese, im Gegensatz zum doppelbrechenden Saphir, über rein isotrope dielektrische Eigenschaften verfügen.

Bei Anwendungen, bei denen diese dielektrischen Eigenschaften eher eine untergeordnete Rolle spielen, wie z.B. bei Strombegrenzern [13], könnte der Einsatz technischer Substrate aus großflächigen Hochleistungskeramiken, wie z.B. aus Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder polykristallinem partiell stabilisiertem, Zirkonoxid (PSZ) einen deutlichen Kostenvorteil darstellen. Ebenso wäre die Beschichtung von Glassubstraten denkbar.

Bei allen Anwendungen bei denen die elektrische Leitfähigkeit des Substrats keinen negativen Einfluss auf die Funktionalität der HTS-Schicht ausübt oder in einigen spe-

ziellen Fällen sogar eine zwingende Notwendigkeit für den späteren Einsatzzweck darstellt, steht eine Reihe von Ni-Cr-Legierungen bis hin zu Nickelbasislegierungen als Substratmaterialien zur Verfügung. In die Gruppe der Ni-Cr-Legierung fällt auch die Gruppe der rostfreieren Stähle wie z.B. einfacher V2A-Stahl (Werkstoffnummer 1.4301). In die Gruppe der Nickelbasislegierungen fallen dagegen Speziallegierungen wie z.B. Inconel 600 oder eben das bereits mehrfach erwähnte Hastelloy C 276, die einen Nickelmassenanteil von mehr als 50% besitzen.

Leider verfügen nicht alle technischen Substrate, wie z.B. einfacher rostfreier Stahl - V2A oder PSZ [35], über die notwendigen Hochtemperatur- und Korrosionseigenschaften wie sie für den Herstellungsprozess der Puffer- und HTS-Funktionsschichten notwendig wären. Viele, vor allem kostengünstige Metalle und Legierungen aber auch Keramiken, reagieren mit dem für die HTS-Beschichtung notwendigen Sauerstoff oder verformen sich beim Aufheizen, wenn in den bereits aufgetragenen Pufferschichten Druckspannungen entstehen. Zudem können einige Substratmaterialien bei der Beschichtung rekristallisieren und damit ihre Festigkeit verlieren.

Es werden also besondere thermische und mechanische Anforderungen an die Substratmaterialien gestellt, auf die auf nun genauer eingegangen werden soll.

3.1.1 Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Anforderungen der technischen Substrate unterscheiden sich je nach Anwendung sehr stark. Aber vor allem bei der Herstellung der Puffer- und HTS-Funktionsschicht müssen die Hochtemperatureigenschaften der Substratmaterialien auf die hohe Beschichtungstemperatur abgestimmt werden.

3.1.1.1 Beschichtungsanforderungen

Sowohl bei der Herstellung der MgO-Deckschicht als auch bei der HTS-Schicht müssen die Substrate zeitlich alternierend beschichtet und oxidiert werden. Kleine Substrate, mit weniger als 8 Zoll Durchmesser, rotieren dabei z.B. im sogenannten Drehtellerverfahren mehrmals pro Sekunde zwischen dem Beschichtungs- und Oxidationsbereich [50]. Bei der Beschichtung großflächiger Substrate, wie z.B. langer Bänder, werden die Substrate durch den Beschichtungsbereich gezogen, während sie gleichzeitig durch eine Sauerstoffdose oxidiert werden, die nahe unter dem Substrat hin- und herbewegt wird. Dieses Linearbeschichtungsverfahren für großflächige Substratplatten und Metallbänder entstand ursprünglich am Lehrstuhl E10 und wurde bei THEVA weiterentwickelt [35], [40], [52].

In der Sauerstoffdose ist ein Oxidationsdruck von bis zu 10^{-2} mbar notwendig, während im Beschichtungsbereich der Druck unter 10^{-4} mbar bleiben muss, damit der Materialdampf aus der Quelle ohne Streuung bis ans Substrat gelangen kann. Das Druckgefälle zwischen beiden Bereichen wird dadurch aufrecht erhalten, dass das Sauerstoffgas kon-

tinuierlich in die Dose eingelassen wird und nur langsam aus dieser ausströmen kann, da sich Dose und Substrat sehr nahe gegenüber stehen.

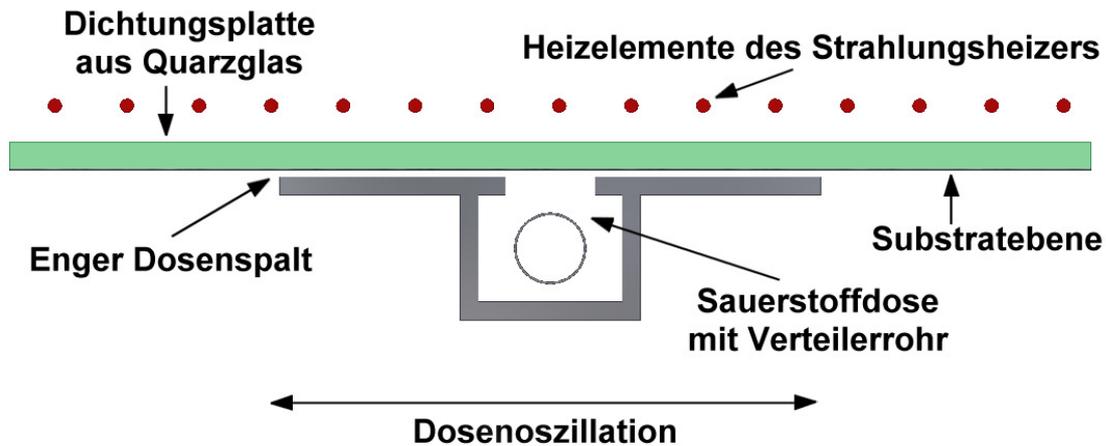


Abbildung 3.14: Skizze der oszillierenden Sauerstoffdose unter der Substratebene wie sie beim Linearbeschichtungsverfahren von langen Metallbändern eingesetzt wird

In Abbildung 3.14 ist der Aufbau einer solchen Sauerstoffdose dargestellt, wie er bei der Beschichtung langer Metallbänder zum Einsatz kommt. Der Abstand zwischen der Bandebene und der Dose beträgt nur wenige Zehntelmillimeter. Der dadurch gebildete enge Spalt, hat einen hohen Strömungswiderstand und erlaubt trotzdem, dass sich Dose und Substrat relativ zu einander bewegen können. Da die einzelnen Bahnen der 10 mm breiten Bänder aus technischen Gründen des Bandwicklers in einen Abstand von 13 mm angeordnet sind, entstehen zwischen zwei benachbarten Bahnen offene Spalte mit jeweils 3 mm Breite. Um nun eine geschlossene Dichtungsfläche zwischen den Dosenflügeln und der Substratebene herstellen zu können, wird deshalb unmittelbar oberhalb der Bandebene eine zusätzliche hochtemperaturbeständige Glasscheibe eingefügt. Diese Scheibe ist gleichzeitig auch noch ein Kontaminationsschutz des Strahlungsheizers. Ohne diese Scheibe könnte der ReBCO-Dampf aus der Quelle durch die Bandspalten auf die Quarzrohre des Infrartheizers gelangen und diese kontinuierlich zerstören.

Weil der Spalt zwischen Substrat und Dose so eng sein muss, können nur sehr plane Substratoberflächen beschichtet werden. Gewölbte, verzogene oder sogar durchhängende Substrate würden mit ihren Schichten unweigerlich die sich schnell bewegende Dose berühren und sich damit selbst zerstören. Vor allem großflächige keramische Substrate dürfen sich beim Aufheizen auf die Beschichtungstemperatur nicht verziehen oder gar durchhängen. Aber gerade diese Anforderungen können z.B. dünne PSZ-Keramiken nicht erfüllen [35].

Bei der Beschichtung langer Metallbänder wird die plane Beschichtungsfläche durch eine definierte Bandzugkraft erzeugt. Die unter der Beschichtungstemperatur gerade noch zulässige Banddehnung, wird dabei maßgeblich durch das temperaturabhängige E-Modul der jeweiligen Legierung laut Tabelle 3.1 bestimmt.

Tabelle 3.1: Temperaturabhängige E-Module und Dehngrenzen von einigen ausgesuchten Legierungen aus [53], [54], [55] und [56]

Legierung	E-Modul bei 20 °C (GPa)	E-Modul bei 700 °C (GPa)	0.2% Dehngrenze bei 20 °C (MPa)	0.2% Dehngrenze bei 700 °C (MPa)
Hastelloy C 276 ¹	208	160	310 – 1500	150
Inconel 600	214	172	255	117
Inconel 718 ²	200	160	1200	945
V2A – 1.4301	200	150	240	100
V4A – 1.4571	200	150	205	130

Dabei muss die spezifische laterale Dehnung dl/l des Bands während der Deposition erfahrungsgemäß deutlicher kleiner als $u < 0.05\%$ verbleiben, da eine zusätzliche Dehnung während der Beschichtung zur Erhöhung der Druckspannung in der HTS-Schicht beim Abkühlen nach dem Beschichtungsprozess führt. Mit steigender Temperatur sinken die E-Module der meisten Legierungen deutlich ab. Bei einer Beschichtungstemperatur von rund 700 °C betragen die E-Module dann nur noch 160 GPa. Für ein 10 mm breites und 50 μm bis 100 μm dickes Band ergibt sich mit einer Dehnung $u < 0.05\%$ bei 700 °C eine Obergrenze für die zulässige Bandzugkraft von 40 – 80 N.

Um mehr als nur ein einzelnes Band im Depositionsbereich beschichten zu können, werden lange Bänder durch einen Wickler mit bis zu 15 parallel verlaufenden Bahnen transportiert. Der übliche Beschichtungsbereich wird bei einem Abstand zwischen Quelle und Substrat von rund 40 cm mit Blenden auf eine Fläche von rund 20 x 20 cm^2 beschränkt [40], [52]. Außerhalb der geheizten Beschichtungszone werden die einzelnen Bahnen über speziell ausgerichtete und gekühlte Umlenkrollen geführt, so dass das Band bei jedem Umlauf um eine Bahn versetzt wieder durch den Beschichtungsbereich gefördert werden kann. Beim Auflaufen des Bandes auf diese gekühlten Umlenkrollen wird das Band praktisch schlagartig abgekühlt.

Zusätzlich zur lateralen Dehnung des Bandes, die durch die von außen eingebrachte Zugkraft entsteht, muss noch die Dehnung in der HTS-Schicht berücksichtigt werden, die beim Anlegen des Bandes auf den Radius der Umlenkrollen entsteht. In Abbildung 3.15 sind die geometrischen Verhältnisse eines HTS-Bandleiters um eine Umlenkrolle dargestellt. Da der Radius der Umlenkrolle r_0 deutlich größer als die Banddicke d ist, ergibt dies nach

¹ Hastelloy C 276 ist eine durch Kaltverformung härtbare Legierung. Nach einer vollständigen Rekristallisation weist diese Legierung zunächst eine sehr geringe Dehngrenze auf. Durch eine folgende Kaltumformung, durch z.B. Kaltwalzen, härtet die Legierung deutlich aus.

² Bei Inconel 718 handelt es sich um eine spezielle hochwarmfeste Legierung, die aber zum Verspröden neigt.

$$u_{HTS} = \frac{\Delta l_{HTS}}{l_0} = \frac{d/2}{r} \approx \frac{d}{2r_0} \quad (3.2)$$

für ein Band mit einer Dicke $d = 0.1$ mm und dem Radius der neutralen Linie $r \approx r_0 = 30$ mm eine Dehnung von $u_{HTS} = 0.17\%$. Somit wird der Rollendurchmesser gerade so gewählt, dass die dabei entstehende Dehnung an der Bandoberfläche und damit auch in der HTS-Schicht, in relativem Bezug auf die neutrale Linie des Bandes, in Summe nicht mehr als 0.2% beträgt.

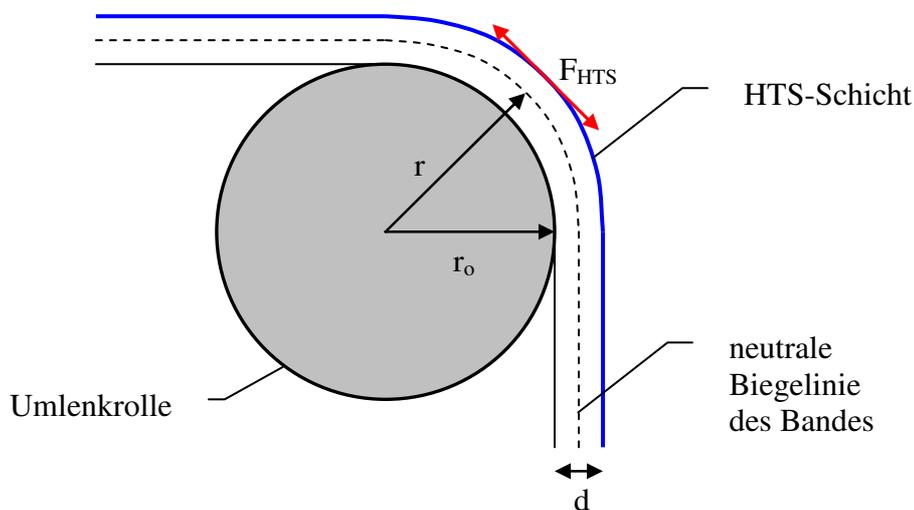


Abbildung 3.15: Darstellung der auf die HTS-Schicht einwirkenden Dehnungskräfte eines HTS-Bandes, das über einer Umlenkrolle gezogen wird; zu dieser Biegedehnung der HTS-Schicht muss die laterale Dehnung durch die Bandzugkraft addiert werden.

Berücksichtigt man noch die zusätzlich anliegende Bandspannung, so addieren sich beide Zugspannungen in der HTS-Schicht, während sich die Druckspannung in der Bandrückseite leicht reduziert. Somit verschiebt sich die neutrale Kraftlinie mit steigender Zugkraft aus der Bandmitte hin zu kleineren Radien, also hin zur Umlenkrolle. In Summe verbleiben aber die Zugspannungen im Bereich des HTS-Filmes mit maximal $0.17\% + 0.05\% = 0.22\%$ noch in einem sicheren Bereich. Diese Belastungen führen sowohl im Substrat als auch in der HTS-Schicht, auch bei vielfacher Wiederholung, nicht zu einer messbaren Degradation der Filmeigenschaften.

3.1.1.2 Betrieb- und Einsatzanforderungen

Neben den Anforderungen, die sich aus den Beschichtungsbedingungen ableiten lassen, stellen auch die Betrieb- und Einsatzbedingungen wichtige Anforderungen an die mechanische Stabilität von HTS-Bandleitern. Gerade bei der Erzeugung starker Magnetfelder wirken zum Teil erhebliche Kräfte auf die das Feld erzeugenden Spulen ein. Der

mechanische Druck auf die Spulenwicklung ist dabei gleich dem magnetischen Druck, der durch die magnetische Energiedichte wie folgt gegeben ist:

$$w = \frac{B^2}{2\mu_0} \quad (3.3)$$

Beispielweise ergibt sich für $B = 10 \text{ T}$ ein Druck von $4 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 400 \text{ bar}$. Hierdurch entstehen, zumindest bei großvolumigen Spulen, extreme Zugbelastungen im HTS-Bandleiter, die noch deutlich größer sind als die zuvor erwähnten Belastungen während der Bandleiterherstellung.

Für die meisten hier betrachteten, unbehandelten Legierungen setzt ab einer Dehnung von 0.2% bis 0.35% der Bereich der plastischen Verformung ein. Mit einem durchschnittlichen E-Modul von 200 GPa liegt diese Grenze also bei rund 400 MPa bis 700 MPa. In Abbildung 3.16 ist ein für Hastelloy C 276 typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm von drei unterschiedlich behandelten Proben dargestellt. Im Teilbild (b) sind für die unbehandelte Probe die Elastizitätsgrenze (EG) und die 0.2%-Dehngrenze (DG) explizit eingezeichnet. Dabei stellt die Elastizitätsgrenze gerade die Grenzspannung dar, bei der die Kurve vom linear-elastischen Bereich der Hookeschen Gerade abweicht.

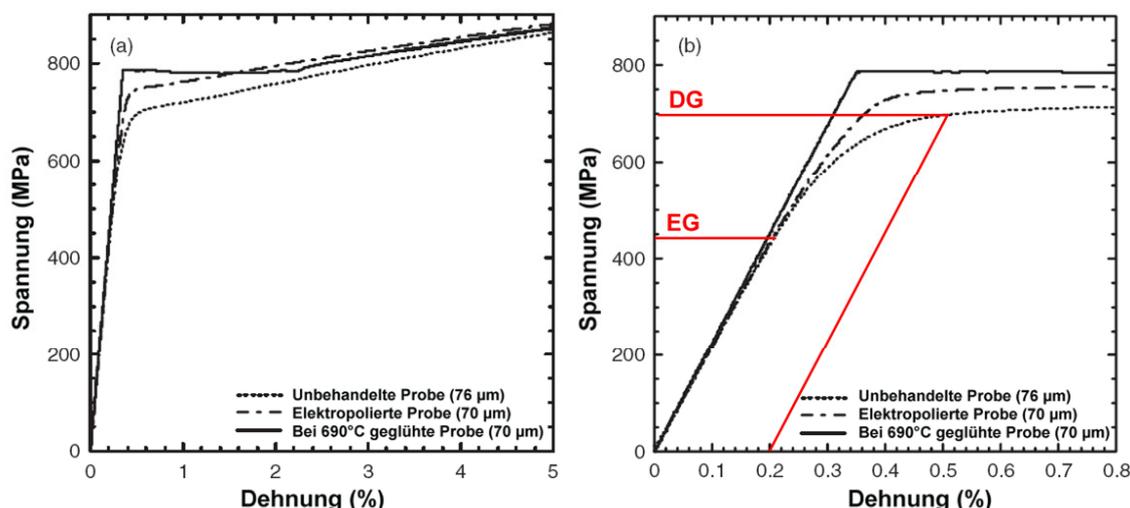


Abbildung 3.16: Spannungs-Dehnungs-Diagramme einer Bandfolie aus Hastelloy C 276 mit unterschiedlichen Vorbehandlungen gemessen bei 77 K in unterschiedlichen Auflösungen; für die unbehandelte Probe ist die Elastizitätsgrenze und die 0.2%-Dehngrenze explizit dargestellt; Bilder aus [57]

Im Department of Electronic Science and Engineering an der Kyoto University wurde diese mechanische Belastbarkeitsgrenze von HTS-Bandleitern auf unterschiedlichen Substratmaterialien durch Dehnungsmessungen in flüssigem Stickstoff ermittelt [57]. Für die Bestimmung der Elastizitätsgrenze müssen die Spannung und die dabei auftretende Dehnung in der Probe sehr genau gemessen werden. Deswegen werden üblicherweise die sogenannten Dehn- oder Streckgrenzen bei einer plastischen Verformung von

0.2% der Probenlänge oder auch höheren Dehnwerten angegeben. Dies bedeutet, dass sich die Probe beim Erreichen der 0.2%-Dehngrenze aber bereits deutlich plastisch verformt hat. Jede noch so geringe plastische Verformung des Substratmaterials ist aber strikt zu vermeiden, da an lokalen Schwachstellen im Gefüge überdurchschnittlich starke plastische Verformungen hervorgerufen werden, wodurch die HTS-Schicht an dieser Stelle Risse ausbildet. Als Folge resultiert dann daraus eine permanent steigende Reduktion der Stromtragfähigkeit bis hin zum Totalausfall des HTS-Films. Deswegen dient diese 0.2%-Dehngrenze nur als grober Anhaltspunkt für die Belastbarkeit verschiedener Legierungen.

Einige Legierungen weisen je nach Vorbehandlung einen besonderen Übergang an der Elastizitätsgrenze auf. Charakteristisch für diese besondere spezielle Verformung ist die, mit steigender Dehnung fast konstante oder sogar leicht fallende Zugspannung. Es bilden sich dabei nacheinander lokal eng begrenzte Deformationsfronten aus, die mit fortschreitender Dehnung schließlich die gesamte Probe durchziehen. Erst danach steigt die Zugspannung wieder an. Dieses Verhalten weist im Teilbild (a) der Abbildung 3.16 die nur geglühte Bandprobe (durchgezogene Linie) auf, während die beiden anderen Proben mit steigender Dehnung kontinuierlich aushärten.

In Abbildung 3.17 ist ein kurzes, 10 mm breites Bandstück aus Hastelloy C 276 abgebildet, das durch eine Dehnung von 0.42% auf diese Art bereits hinreichend plastisch verformt wurde. Deutlich ist die Ausbreitung sogenannter Lüdersbänder in der Teilabbildung (a) zu sehen. Die orientierten, streifenförmigen Muster verlaufen dabei in etwa unter 45° zur Belastungsrichtung. Die Lüdersdehnung wurde nach dem Entdecker dieser streifenförmigen Markierungen benannt. Dies geschieht deswegen, weil beim Erreichen einer lokalen, kritischen Zugspannung schlagartig einzelne Versetzungen losgerissen werden, die dann durch die Körner wandern bis sie sich wieder verhaken können.

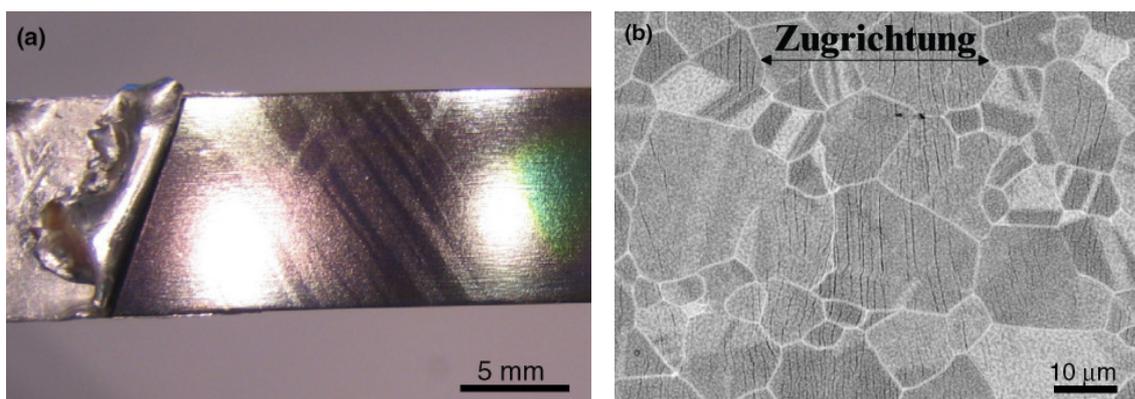


Abbildung 3.17: Lüders-Bänder eines geglühten Hastelloy Bandes wie sie bei einer Dehnung von 0.42% entstehen; im Teilbild (a) ist der gedehnte Bereich mit den dazu schräg laufenden Lüders-Bändern zu sehen; im Teilbild (b) ist eine REM-Aufnahme des gedehnten Korngefüges mit den dabei entstandenen Rissen zu erkennen; Bilder stammen aus [57]

Mit dieser schrittweise plastischen Dehnung baut sich aber unverzüglich ein erheblicher Teil der Zugspannung und damit auch der globalen elastischen Dehnung ab, wodurch die Zugspannung praktisch gleichbleibt oder sogar schlagartig sinken kann. Im Teilabbildung (b) ist in der REM-Aufnahme die Oberflächenbeschaffenheit solch deformierter Körner dargestellt.

Die sichtbare Rissbildung ist dabei von Korn zu Korn stark unterschiedlich. Die Lüdersdehnung ist daher eine stark inhomogene Dehnung. Dies hat weitreichende Konsequenzen, da die sichtbaren Rissbildungen auf den Körnern auch unausweichlich zur Zerstörung der darauf befindlichen Schichten führen. Bei einer Vielzahl von Dehnungsmessungen erfolgte diese Lüdersdehnung bereits weit vor der in der Tabelle 3.1 angebenen 0.2%-Dehngrenze.

In der Tabelle 3.2 sind die mechanischen Eigenschaften aus den Dehnungsmessungen von drei unterschiedlichen Bandproben aufgelistet. Bei allen Proben handelt es sich um 10 mm breite Bänder derselben Herstellungs-Charge aus Hastelloy C 276 mit einer Folienstärke von 76 μm . Die Folienabschnitte stammen aus einer fast ein Tonnen schweren Mutterfolie, die nach dem letzten Kaltwalzprozess bei 1150 °C unter reduzierender Atmosphäre geglüht wurde um die Versprödung nach dem Walzen zu beseitigen.

Tabelle 3.2: Mechanische Eigenschaften von Hastelloy-Bändern mit unterschiedlichen Vorbehandlungen gemessen bei 77 K, Daten aus [57]

Probe	Elastizitätsgrenze (EG)		0.2%-Dehngrenze (DG)		E-Modul (GPa)
	Dehnung (%)	Spannung (MPa)	Dehnung (%)	Spannung (MPa)	
Unbehandelte Probe (76 μm)	0.21	441	0.33	701	215
Elektropolierte Probe (70 μm)	0.22	470	0.35	752	217
Bei 690°C geglühte Probe (70 μm)	0.35	786	0.35	786	226

Die erste Probe wurde unbehandelt vermessen, während die zweite Probe zuvor elektropoliert wurde. Durch die Politur reduziert sich die Dicke der Probe auf rund 70 μm . Durch diesen elektrolytischen Abtrag von rund 6 μm wird die oberste, stark zerrufte Kornlage entfernt und das ungestörte Gefüge des Bandes freigelegt. Dies macht sich durch eine leichte Erhöhung sowohl im elastischen Limit als auch in der 0.2%-Dehngrenze bemerkbar. Jedoch setzt die plastische Verformung bereits sehr früh bei nur 0.21% ein. Dies ist auch gerade die Grenze wie sie sich zuvor bei der Berechnung der Dehnung der Bandoberfläche eines 100 μm dicken Bandes auf einer Umlenkrolle ergeben hatte.

Bei der dritten Probe handelt es sich um das polierte Band wie zuvor, jedoch nach einen zusätzlichem Glühprozess, wie er typischerweise bei der Beschichtung der MgO-

Deckschicht bzw. der HTS-Schicht vorliegt. Bei Temperaturen zwischen 680 °C und 800 °C entstehen im Material viele Versetzungen die das Band unter Zug deutlich belastbarer machen. So steigt die Elastizitätsgrenze deutlich bis genau auf den Wert der 0.2%-Dehngrenze, also auf rund 0.35% an. Dies ist im Teilbild (b) der Abbildung 3.16 durch den Knick in der durchgezogenen Kennlinie zu erkennen. Jedoch weist das Material dann die typische unelastische Lüders-Dehnung auf.

Nur mit einer besonderen Vorbehandlung des Bandmaterials, wie z.B. Härten durch Kaltverformung mit anschließender Schlussglühung, ist es möglich das Ende der rein elastischen Dehnung deutlich zu erhöhen und damit die Bruchgrenze des YBCO-Dünnsfilms von 0.4% bis 0.5% auch voll ausnutzen zu können (siehe 3.2.3).

Neben den mechanischen Anforderungen stellen aufgrund des großen Temperaturunterschieds zwischen der Herstellung und dem Betrieb der HTS-Schichten vor allem die thermischen Anforderungen wichtige physikalische Eigenschaften an die Substratauswahl.

3.1.2 Anforderungen an die thermischen Eigenschaften

Die wichtigste thermische Eigenschaft stellt die unterschiedliche Wärmeausdehnung der Schichtkonstituenten dar. Während die MgO-ISD-Schicht bei Zimmertemperatur und damit zunächst praktisch spannungsfrei, auf dem Substrat aufgedampft wird, erfolgt die spätere Abscheidung der MgO-Deckschicht bei rund 710 °C. Durch die Differenz der beiden Ausdehnungskoeffizienten, also des Substratmaterials und der MgO-ISD-Schicht, treten während des Aufheizens auf die MgO-Deckschichttemperatur zum Teil beträchtliche Zug- oder Druck-Spannungen in der MgO-ISD-Schicht auf. Da im Allgemeinen die Substratdicke um ein Vielfaches größer ist als die Dicke der MgO-ISD-Pufferschicht, prägt das Substrat der ISD-Pufferschicht im Wesentlichen sein Wärmeausdehnungsverhalten auf.

In Tabelle 3.3 sind neben den aufsteigend sortierten Wärmeausdehnungskoeffizienten auch die E-Module und die typischerweise erreichbaren Bruch- bzw. Dehngrenzen einiger wichtiger Substratmaterialien aufgelistet. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten gelten dabei für den Temperaturbereich von 20 °C bis (700 ±30) °C, sind also gemittelte Werte. Für Keramiken ist die sogenannte Bruchgrenze und für Metalle die sogenannte 0.2% Dehngrenze, jeweils bei 20 °C, angegeben. Beide Spannungsgrenzen stellen wie bereits zuvor erläutert, ein absolutes Zerstörungskriterium der HTS-Schicht dar.

Praktisch alle Keramiken, aber besonders Aluminiumoxid-Keramiken, weisen in Bezug auf einkristallines MgO, eine deutlich geringere Wärmeausdehnung auf, wodurch die MgO-ISD-Schicht auf keramischen Substraten während des Aufheizens auf die MgO-Deckschichttemperatur unter Druckspannung gerät. Im Gegensatz dazu weisen metallische Substrate zum Teil erheblich größere Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, wodurch beim Aufheizen in der MgO-ISD-Schicht eher Zugspannungen erzeugt werden.

Tabelle 3.3: Wärmeausdehnungen, E-Module und Zugfestigkeiten von Einkristallen aus [58], [59], [60], [61], [62], [51], [63], [64], [65] und [66], sowie keramischen Werkstoffen aus [67], [68], [69] und verschiedener dünner Metallfolien aus [53], [54], [55] und [56]; Die gemittelten Wärmeausdehnungskoeffizienten gelten im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 700 °C

Material	Wärmeausdehnung von 20 °C bis 700 °C ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	E-Modul bei 20 °C (GPa)	Bruch- bzw. 0.2% Dehngrenze bei 20 °C (MPa)
Saphir-Einkristall	6.0 ¹ und 7.0 ²	390 – 350	400 – 250
Al₂O₃-Keramik³	≈ 7	300	300
ZTA-Keramik⁴	≈ 9	380	480 – 400
PSZ-Keramik⁵	≈ 10	200	1000 – 500
MgO-Einkristall	11	249 – 93 ⁶	140
MgO-Keramik⁷	≈ 11	250	165
YBCO-Dünnschicht	≈ 14	211 – 63 ⁸	–
Hastelloy C 276	14.7	208	1200
Inconel 600	15.4	207	255
Inconel 718	15.5	200	1200
V2A – 1.4301	19.0	200	240
V4A – 1.4571	19.5	200	205

Betrachtet man als Fallbeispiel die entstehende Kompression eines MgO-ISD-Puffers auf einer Keramik mit der geringsten Wärmeausdehnung, also der Aluminiumoxidkeramik, so ergibt sich nach:

$$u = (\alpha_{Al_2O_3} - \alpha_{MgO}) \cdot \Delta T \quad (3.4)$$

für die Temperaturdifferenz während des Aufheizens auf die Deckschichttemperatur $\Delta T = 690$ K und der Differenz der beiden Wärmeausdehnungen $-3.5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$, eine Dehnungsdifferenz $u \approx -0.24\%$. Als Anhaltswert für die, in der ISD-Schicht entstehenden, Kompressionsspannungen kann mit $u \approx 0.24\%$ und den richtungsabhängigen E-Modulen von MgO ein Wert von $p_{ISD,min} = 150$ MPa bis $p_{ISD,max} = 600$ MPa abgeschätzt werden.

¹ Wärmeausdehnung parallel zur c-Achse des Saphirkristalls

² Wärmeausdehnung senkrecht zur c-Achse des Saphirkristalls

³ Aluminiumoxidkeramik C 799 genormt nach EN 60 672-3

⁴ ZTA: Aluminium-Zirkon-Oxid, nicht genormt

⁵ PSZ: Teilstabilisiertes Zirkonoxid, nicht genormt

⁶ Elastische Konstanten von einkristallinem MgO: $c_{11} = 294$ GPa; $c_{12} = 93$ GPa; $c_{44} = 155$ GPa bei 20 °C

⁷ Magnesiumoxidkeramik, mit hoher Dichte und ohne Porosität, nicht genormt

⁸ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ besitzt in Voigtscher Notation sechs unabhängige elastische Konstanten (c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{14} , c_{66}) mit Werten zwischen $c_{11} = 211$ GPa und $c_{13} = 63$ GPa

Vergleicht man diese großen Spannungswerte mit der, bedingt durch vorhandene Spaltflächen, relativ kleine Bruchgrenze von MgO von nur 140 MPa bei 20 °C, so könnte dies die Zerstörung des ISD-Films bedeuten. Jedoch handelt es sich bei der ISD-Schicht eben gerade nicht um einen geschlossenen, porenfreien, perfekt einkristallinen, c-Achsen-orientierten MgO-Film, für den die genannten Bruchgrenze aufgrund durchgängiger Spaltflächen von nur 140 MPa zutrifft. Beim ISD-Verfahren entstehen durch das ausgeprägte kolumnare Wachstum einkristalline, getrennte Säulen, die wie auf ihre Spitzen gestellten Pyramiden aussehen. Zwischen den Pyramidenrümpfen liegen kleine Säulen und damit auch Hohlräume der bereits überwachsenen Fehlorientierungen. Dies ist in der Abbildung 2.2 und Abbildung 2.6 deutlich zu erkennen. Im Vergleich zur mechanischen Stabilität der Säule selbst, sind aber die Säulen untereinander nur sehr schlecht verbunden und können sich deshalb gegeneinander ein wenig bewegen ohne zu zerbrechen. Hierdurch können Druckspannungen, zumindest teilweise, relaxiert werden. Durch die beim Aufheizen entstehenden Druckspannungen können sich die Säulen aber auch nur soweit ineinander schieben, bis die vorhanden Hohlräume verschwunden sind und damit die Säulen direkt miteinander in Kontakt stehen.

Setzt man die zuvor berechnete Dehnung in relativen Bezug zu den Dimensionierungen der Terrassen und Schindelflächen der ISD-Schicht wie sie aus der AFM-Aufnahme unter Abbildung 2.7 entnommen werden können, erhält man eine Abschätzung, inwieweit die Säulen sich gegenseitig verschieben müssen, um die auftretenden Druckspannungen vollständig abbauen zu können. Dabei beträgt die, an der Filmoberfläche gemessene, charakteristische Stufenlänge der Terrassen zwischen 50 nm und 200 nm. Mit der Kompression $u \approx 0.24\%$ ergibt dies eine Länge von 0.12 nm bis 0.48 nm pro Terrasse und Säule. Dies entspricht in etwa einer Einheitszelle des MgO oder sogar etwas weniger.

Sollte aber dieser lokale Bewegungsraum zwischen den Säulen nicht vorhanden sein, so können sich einzelne Säulen, aufgrund ihrer keilförmigen Hebelwirkung, gegenseitig aus der Schicht herausdrücken. Es entstehen dann, neben der Auswölbung des Substrats, auch partielle oder sogar großflächige ISD-Schichtabplatzungen beim Aufheizen auf die Deckschichttemperatur. Substrate mit zu großer Dehnungsdifferenz zum Film sind daher also unbrauchbar.

Neben dem Aufheizen können die Schichten nach ihrer Abscheidung beim Abkühlen ebenfalls unter Zug- oder Druckspannungen geraten. Die HTS-Funktionsschicht wächst bei der Heteroepitaxie auf der MgO-Deckschicht zunächst unter einer erheblichen Gitterverzerrung auf, da zwischen MgO und YBCO eine deutliche Gitterfehlانpassung von ca. 8% vorliegt. Erst nach einigen Monolagen können diese elastischen Verspannungen, durch den Einbau von Versetzungen oder durch die Generation von unabhängigen Wachstumsinseln, vollständig relaxiert werden [70]. Nach der Herstellung und Beladung muss das Multischichtsystem zunächst auf Raumtemperatur und dann auf die notwendige Betriebstemperatur des Supraleiters abgekühlt werden. Bei diesem Abkühlvorgang entstehen dann zum Teil gefährliche Verspannungen in den einzelnen Schichten.

Vergleicht man die thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus Tabelle 3.3, so stellt man fest, dass beim Abkühlen des YBCO-Films auf einer Aluminiumoxidkeramik starke Zugspannungen im HTS-Film entstehen. Da aber der YBCO-Film über die Pufferschichten fest mit der Substratunterlage verbunden ist, also nicht abgleiten kann, werden bei c-achsenorientiertem YBCO-Wachstum die a-/b-Achsen des YBCO-Films elastisch gedehnt. Bedingt durch diese Dehnung verkürzt sich auch messbar die c-Achse des Kristalls.

Diese elastische Deformation in der HTS-Schicht geht aber nur solange gut, wie die hierfür im Volumen benötigte elastische Deformationsenergie der YBCO-Schicht kleiner ist als die bei einer spontanen Rissbildung zusätzlich erforderliche Oberflächenenergie [71]. Es existiert also eine substratabhängige kritische HTS-Filmdicke, die für YBCO auf Saphir nur etwa 350 nm beträgt. Durch die Substitution von Yttrium durch ein Element aus der Gruppe der seltenen Erden, wird auch die Wärmeausdehnung der HTS-Schicht erheblich beeinflusst. Somit ändert sich auch die kritische Filmdicke. Beispielsweise reduziert sich die kritische Schichtdicke von DyBCO auf Saphir auf ca. 260 nm, und NdBCO auf Saphir weist nur noch eine kritische Filmdicke von einigen zehn Nanometern auf.

Reine Aluminiumoxidkeramik eignet sich daher aufgrund ihrer geringen Wärmeausdehnung und der damit verbundenen geringen HTS-Schichtdicken nur bedingt als technisches Substrat für die HTS-Beschichtung mittels MgO-ISD-Verfahren. Diese thermische Anforderung gilt selbstverständlich auch für alle anderen Substrat- und Schichtmaterialien. In der Tabelle 3.3 sind noch weitere Keramiken mit deutlich größerer Wärmeausdehnung aufgelistet. Die beste Anpassung an die MgO-ISD-Schicht weist die MgO-Keramik auf.

Gerade bei großflächigen Substratmaterialien, wie z.B. lange Metallbänder für die Bandleiterherstellung, stellen vor allem die Herstellungs- und Rohstoffkosten aber auch die Verfügbarkeit des Halbzeugs, ein wesentliches Charakteristikum dar. Ein günstigstes und an Luft gut korrosionsbeständiges Metallsubstrat, stellt z.B. eine normale Edelstahlfolie aus V2A, Werkstoffgruppe 1.4301, dar. Folien aus diesem Werkstoff werden in fein abgestuften Materialstärken bis 25 μm in großindustriellen Walzwerken mit Spulenlängen von mehreren Kilometern und Folienbreiten von über 60 cm hergestellt. Dabei ist ein Großteil der Folienstärken, aufgrund der hohen Nachfrage, permanent ab Lager verfügbar. Metallfolien aus Speziallegierungen mit hohem Nickelanteil wie z.B. Inconel und Hastelloy, werden dagegen zum Teil nur speziell auf Kundenanfrage hergestellt. Jedoch ist die Differenz der Wärmeausdehnungen zwischen V2A oder V4A und MgO oder YBCO deutlich größer als die von Hastelloy oder Inconel. Diese verhältnismäßig große Wärmeausdehnung normaler Edelstähle führt beim Abkühlen des Multi-Schicht-Systems zu Problemen, da sich dabei eine zu große Druckspannung in der HTS-Beschichtung aufbauen kann, die das Metallsubstrat, ähnlich wie bei einem Bi-Metall, deutlich sichtbar auswölbt.

Im Gegensatz zu den Keramiken setzen metallische Substrate die MgO-ISD-Schicht beim Aufheizen auf die Deckschichttemperatur nicht unter Druck- sondern unter Zugspannung. So ist der Betrag der Dehnungsdifferenz zwischen Hastelloy und MgO mit $u \approx +0.25\%$ praktisch genauso groß wie der bei Saphir und MgO. Analog zur vorherigen Argumentation kann die ISD-Schicht die nun auftretende Dehnungsdifferenz durch eine geringfügige, räumliche Separation der ISD-Säulen, von nur durchschnittlich einer Einheitszelle pro Säule, bereits vollständig kompensieren. Es entstehen aber zusätzliche Spalten zwischen den Säulen, die dem ungestörten, epitaktischen Wachstum der HTS-Schicht nicht dienlich sind. Dies veranschaulicht zumindest zum Teil, warum durch eine zusätzliche, komplett geschlossene, MgO-Deckschicht die Heteroepitaxie der HTS-Funktionschicht und die damit erreichbare supraleitende Stromdichte, erheblich verbessert werden kann. Natürlich wird durch die MgO-Deckschicht auch die Diffusionskontamination der HTS-Schicht durch Schwermetallionen aus dem Substrat zusätzlich reduziert. Aus verschiedenen Dehnungsmessungen an supraleitenden Bandleitern mit Hastelloy C 276 als Substratmaterial, konnte eine reversible Substratdehnung $\Delta l/l = u_{\text{ReBCO}}$ von 0.4% bis maximal 0.5% für ReBCO-Dünnschichten ermittelt werden [57], [72], [73]. Solch hohe elastische Dehnungen können nur härtbare Legierungen mit einer Dehngrenze von mehr als 1000 MPa durchstehen. Diese Messergebnisse bestätigen die gute Anpassung der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen ReBCO und Hastelloy C 276.

Neben der Wärmeausdehnung stellt auch die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige physikalische Eigenschaft des Substrats dar. Jedoch unterscheiden sich die Anforderungen an die Wärmeleitfähigkeit je nach Anwendung so stark, dass keine generelle Aussage über eine Mindestleitfähigkeit getroffen werden kann.

3.1.3 Anforderungen an die elektromagnetischen Eigenschaften

Für einige Anwendungen werden noch besondere Anforderungen an die elektromagnetischen Wechselwirkungen und die im Substrat erzeugten Verluste gestellt. In Anbetracht der mannigfaltigen Möglichkeiten werden hier nur einige wichtige Anforderungen beschrieben.

Für die Gruppe der keramischen Substrate sind, je nach Anwendung, vor allem die dielektrischen Eigenschaften und daraus resultierenden Verluste wichtige Kriterien für die Eignung technischer Substratmaterialien. Jedoch sind den Einsatzmöglichkeiten technischer Substrate als kostengünstigen Ersatz für Einkristallsubstrate bei vielen Anwendungen enge Grenzen gesetzt. So besitzen HTS-Dünnschichten auf dielektrischen Substraten im Vergleich zu metallischen Leitern wie Silber oder Kupfer einen außerordentlich geringen Oberflächenwiderstand. Dies ermöglicht zum Beispiel die Herstellung hochwertiger HF-Bandfilter im GHz-Bereich, wie sie bisher aus metallischen Dünnschichten nicht möglich waren [74], [75]. Das Substrat selbst hat dabei einen entscheidenden elektromagnetischen Einfluss auf die HF-Eigenschaften des Filters, da im Substrat ein erheblicher Anteil der elektrischen Feldenergie gespeichert wird. Zur Veranschauli-

chung ist in Abbildung 3.18 der Verlauf der elektrischen Feldlinien in zwei unterschiedlichen Streifenfiltern darstellt.

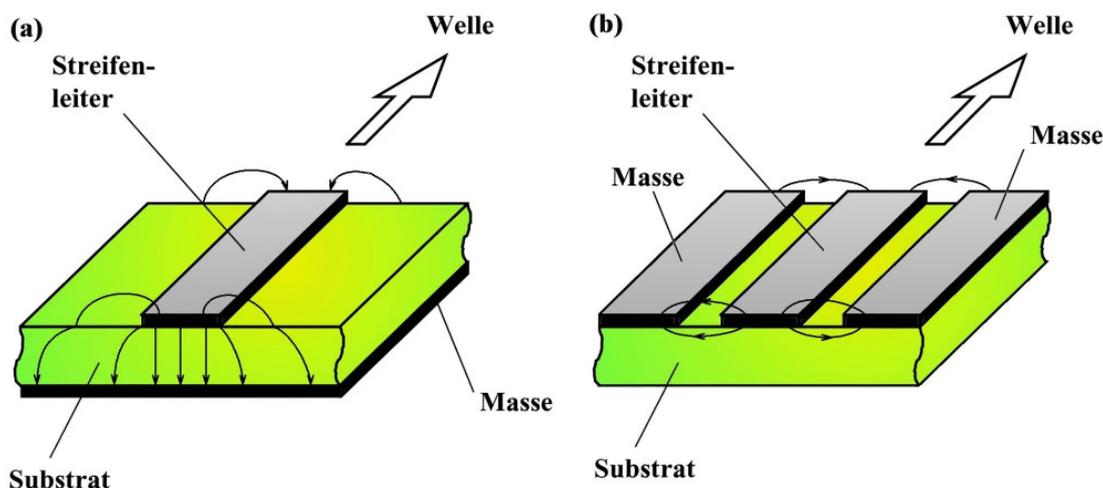


Abbildung 3.18: Darstellung der elektrischen Feldlinien in einem planaren (a) und einem co-planaren Streifenfilter (b) aus HTS-Dünnschichten

Die Streifenanordnung wird im Teilbild (a) als planarer und im Teilbild (b) als co-planarer Streifenfilter bezeichnet. Beim planaren Streifenfilter verlaufen die elektrischen Feldlinien hauptsächlich zwischen den HTS-Streifen auf der Oberseite und der ganzflächigen HTS-Masse auf der Unterseite des planparallelen Substrats. Die dabei zwischen dem Streifen und der Masse wirkende Kapazität ist maßgeblich von den dielektrischen Eigenschaften und der Materialstärke des Substrats, der sogenannten optischen Dicke, abhängig. Dies erfordert Substrate mit planparallelen Oberflächen im Toleranzbereich von nur einigen Mikrometern, wie sie bei der Politur von Einkristallsubstraten üblich ist. Beim co-planaren Filter im rechten Teilbild hat die Substratdicke dagegen einen geringeren Einfluss, da die Masseleitungen direkt neben den Filterstrukturen angeordnet sind. Jedoch hat auch hier der dielektrische Verlustfaktor des Substrats einen maßgebenden Einfluss auf die erreichbare Güte eines Filters. Die meisten Keramiken können diese extremen Anforderungen an eine reproduzierbare, isotrope Dielektrizitätskonstante mit extrem kleinen Verlusten nicht erfüllen.

Bei der Verwendung eines metallischen Substrates sind neben dem temperaturabhängigen elektrischen Widerstand auch die magnetischen Eigenschaften außerordentlich wichtig. Werden HTS-Bandleiter mit Wechselstrom betrieben, treten aufgrund verschiedener physikalischer Ursachen elektrische und magnetische Verluste, die sogenannten Wechselstromverluste, auf. Diese Verluste werden direkt in die Erwärmung des Bandleiters umgesetzt und erhöhen deshalb den notwendigen Kühlaufwand. Um die Vorteile supraleitender, also nahezu verlustfreier Leiter gegenüber konventioneller Kupferleitern gewährleisten zu können, werden deshalb zusätzliche Anforderungen an die technischen Substratmaterialien gestellt. Dabei setzt sich der Gesamtwechselstromverlust Q_{ges} aus den Verlusten der HTS-Schicht Q_{HTS} , den Ummagnetisierungs- und Wir-

belstromverlusten des Substrats Q_{Substrat} und den Wirbelstromverlusten in der Metallisierungsschicht des HTS-Bandleiters $Q_{\text{Metallisierung}}$ zusammen:

$$Q_{\text{ges}} = Q_{\text{HTS}} + Q_{\text{Substrat}} + Q_{\text{Metallisierung}} \quad (3.5)$$

Verluste die direkt in der HTS-Schicht entstehen, die sogenannten Hystereseverluste, werden in Supraleitern 2. Art durch das teilweise Eindringen des magnetischen Flusses in Form von Flussschläuchen hervorgerufen. Bei Wechselstromanwendungen versucht der Supraleiter das sich ständig verändernde Feld abzuschirmen, wodurch die zeitlich schnell variierenden Ströme zu Flusslinienbewegung führen und dabei Hystereseverluste erzeugen. Dieser Verlustmechanismus kann z.B. durch eine spezielle Filamentierung der HTS-Schicht deutlich reduziert werden [76], [77]. Neben der HTS-Schicht erzeugt aber auch das Substrat selbst AC-Verluste.

Da gerade im Randbereich der Bänder die magnetische Abschirmung der HTS-Schicht nicht vollständig ist, werden in den elektrisch leitfähigen Substraten Wirbelströme induziert, die zu Verlusten führen. Aus diesem Grund sollte das Substrat, vor allem bei Betriebstemperatur, einen möglichst hohen elektrischen Widerstand besitzen. Hastelloy C 276 besitzt mit $125 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ mit den höchsten spezifischen elektrischen Widerstand aller Edelstähle und Nickelbasislegierungen. Dabei befindet sich Hastelloy noch bis rund $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im Restwiderstand, so dass sich dieser auch bei großen Temperaturänderungen nur um einige Prozente verändert. Zum Vergleich hat Konstantan einen spezifischen elektrischen Widerstand von $50 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$. Normaler Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 hat mit $75 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ einen etwas höheren Widerstand als Konstantan, jedoch weist dieser im Gegensatz zu Hastelloy C 276 eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf.

Einige Nickelbasislegierungen wie NiW weisen noch zusätzlich einen ausgeprägten Ferromagnetismus auf. Hierdurch entstehen in AC-Feldern erhebliche zusätzliche Ummagnetisierungsverluste, da die magnetische Domänenstruktur des Substrats durch die kontinuierlich wechselnden Feldeinflüsse ständig verändert wird. Dieser Verlustmechanismus bei magnetischen Werkstoffen ist mit Abstand der stärkste AC-Verlusterzeuger. Deswegen scheidet magnetische Bänder für den Einsatz in Wechselstromanwendungen als Substratmaterial fast vollständig aus. Hastelloy C 276 gilt mit seiner geringen magnetischen Permeabilität von $\mu_r \leq 1.02$ als praktisch unmagnetisch [55].

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit allen notwendigen Präparationsschritten technischer Substrate wie sie aus der bisherigen Betrachtung aus den ISD-Beschichtungsbedingungen für die Herstellung einer biaxial texturierten MgO-Puffer-Schicht notwendig sind.

3.2 Substratpräparation

Für die Bildung der biaxialen Textur beim MgO-ISD-Verfahren sind mikroskopisch plane Oberflächen notwendig. Da die Oberflächen fast aller technischer Substrate mik-

roskopisch zu rau sind, eignen sie sich für die ISD-Beschichtung nur nach einer zusätzlichen Oberflächenpräparation, wie zum Beispiel einer Politur. Diese kann je nach Substratmaterial entweder mechanisch, chemisch oder elektrochemisch durchgeführt werden. Speziell bei Metallfolien können Oberflächen durch einen zusätzlichen Prozessschritt in einem Walzwerk mit hochglanzpolierten Hartmetallwalzen in optisch spiegelnder Qualität erzeugt werden.

Neben diesen Verfahren existieren noch viele weitere technische Verfahren, die durch Abscheidung einer einebnenden Beschichtung eine hinreichend plane Oberfläche erzeugen. Jedoch gelten die zuvor genannten mechanischen und vor allem auch thermischen Anforderungen an die Substratmaterialien natürlich auch für diese Beschichtungsmaterialien. So dürfen diese unter den Beschichtungsbedingungen der MgO-Deckschicht bei rund 710 °C nicht oxidieren, sich physikalisch oder chemisch nicht zersetzen und das Substrat durch die Fehlanpassung der Wärmeausdehnung nicht deformieren.

Zu Beginn der Bandleiterentwicklung wurden auch galvanisch abgeschiedene Glanzbeschichtungen aus 15 µm bis 25 µm dicken Nickel- oder Kupferschichten auf unterschiedlichen Edelstählen hergestellt und für die Eignung als Oberflächenpräparation technischer Substrate untersucht. Die galvanische Glanzbeschichtung ist ein schnelles und kostengünstiges Verfahren der Oberflächeneinebnung für metallische Substrate, da es sich um ein industriell etabliertes Verfahren handelt. Die erzielbare Einebnung ist mit diesen Schichtdicken um 20 µm prinzipiell auch hinreichend gut, jedoch oxidiert Kupfer unter den genannten Beschichtungsbedingungen zu stark und Nickel ist ein ferromagnetisches Material und scheidet deswegen für viele Anwendungen aus. Des Weiteren haften diese Beschichtungen nicht auf allen metallischen Substraten. Im Gegensatz zu einfachen Edelstählen ist die Passivierungsschicht von hochkorrosionsbeständigen Legierungen wie z.B. Hastelloy C 276 so stabil, dass diese bei den üblichen elektrolytischen Abscheidungsverfahren nicht aktiviert werden kann. Die galvanische Kupfer- oder Nickelschicht wächst zwar gleichmäßig und plan auf der Substratoberfläche auf, jedoch geht sie keine direkte chemische Verbindung mit der Oxidschicht des Substrats ein und lässt sich nach der Beschichtung komplett ablösen. Im Folgenden werden nun einige getestete Verfahren näher beschrieben.

3.2.1 Glasierung

Für die Einebnung technischer Keramiken hat sich die Glasierung als ein zuverlässiges und kostengünstiges Beschichtungsverfahren etablieren können. In einigen Beschichtungsreihen wurden MgO-ISD-Beschichtungen auf glasierter Aluminiumoxid-Keramik durchgeführt, die von der Siemens AG entwickelt wurde [78]. Dabei wird auf der unpolierten Keramik eine Suspension eines hochschmelzenden Glaspulvers aufgetragen und in einem Ofen so weit erhitzt, bis die in der Suspension enthaltenen Glaspartikel vollständig schmelzen und sich eine geschlossene Glasierungsschicht ausbilden kann. Bei der Glasur selbst handelt es sich um eine spezielle Glasmischung, die eine an das Sub-

strat angepasste Wärmeausdehnung besitzt und deren Schmelzpunkt deutlich über der Beschichtungstemperatur der HTS-Schicht liegt [79]. Dies konnte auch experimentell bestätigt werden, da sich das Substrat während der HTS-Beschichtung nicht verwölbte.

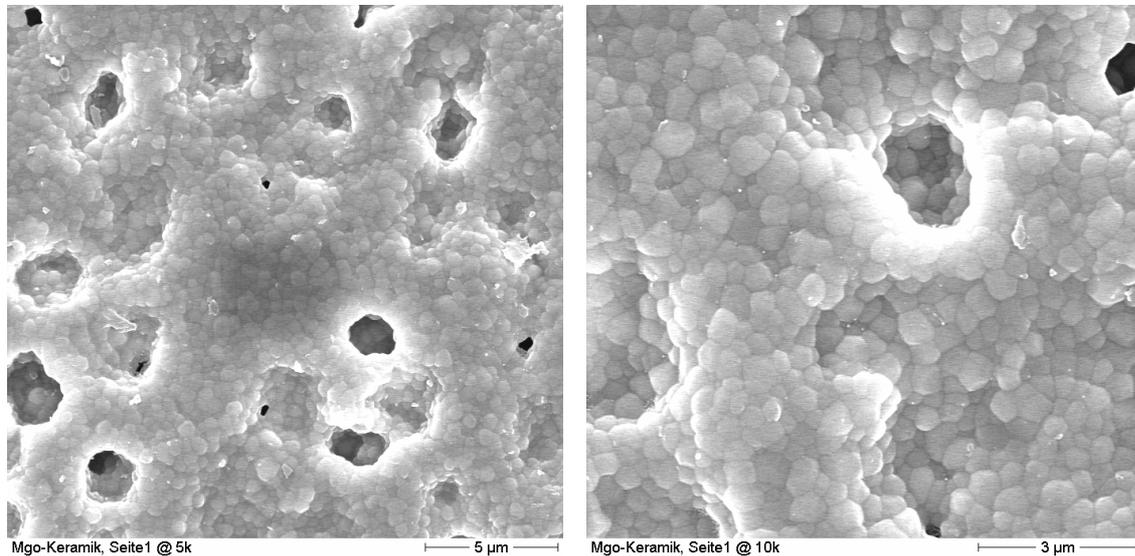


Abbildung 3.19: FE-REM-Aufnahme einer unbehandelten, porösen MgO-Keramikoberfläche in 5k und 10k Vergrößerung

In Abbildung 3.19 ist die unbehandelte Oberflächenstruktur einer Magnesiumoxid-Keramik zu sehen. Über die Beschaffenheit der Oberflächenmorphologie der Aluminiumoxid-Keramik der Firma Siemens AG liegen keine Aufnahmen vor, da diese nur in bereits glasierter Form zur Verfügung standen. Um aber auf derart rauen und porösen Oberflächen, wie sie in den beiden REM-Aufnahmen zu sehen sind, einen mikroskopisch ebenen und überall auf der Substratfläche geschlossenen Glasfilm garantieren zu können, muss die Glasur eine Schichtstärke von 50 µm bis 200 µm aufweisen [79]. In der Abbildung 3.20 (a) sind die Auswirkungen solcher Poren auf das ISD-Wachstum zu erkennen. Die Glasierung ebnet auch tiefe Mulden zuverlässig ein und es kann sich eine gut orientierte Pufferschicht ausbilden. In der Abbildung 3.20 (b) ist die ISD-Oberfläche auf einer glasierten Keramik zu sehen. Somit stellt die Glasierung ein effizientes Verfahren für die Vorbehandlung technischer Keramiken dar.

Dabei muss aber die Glasierungsstärke auch deutlich kleiner als die Dicke des Substrats sein. Wie aber bereits erwähnt, müssen bei einer Glasierung mikroskopische Partikel zu einem dichten Oberflächenfilm zusammenschmelzen. Liegen diese Glaspartikel bei einem zu geringen Suspensionsauftrag nicht dicht übereinander, sondern nur nebeneinander, so werden sich aufgrund der Oberflächenspannung des flüssigen Glases nur separierte Tröpfchen bilden. Aus diesem Grund eignet sich dieses Verfahren nicht für die Präparation dünner Substrate.

Wesentlich dünnere Schichten von nur wenigen hundert Nanometern können dagegen beim sogenannten Sol-Gel-Beschichtungsverfahren erzeugt werden. Dieses Verfahren und die erreichbaren Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

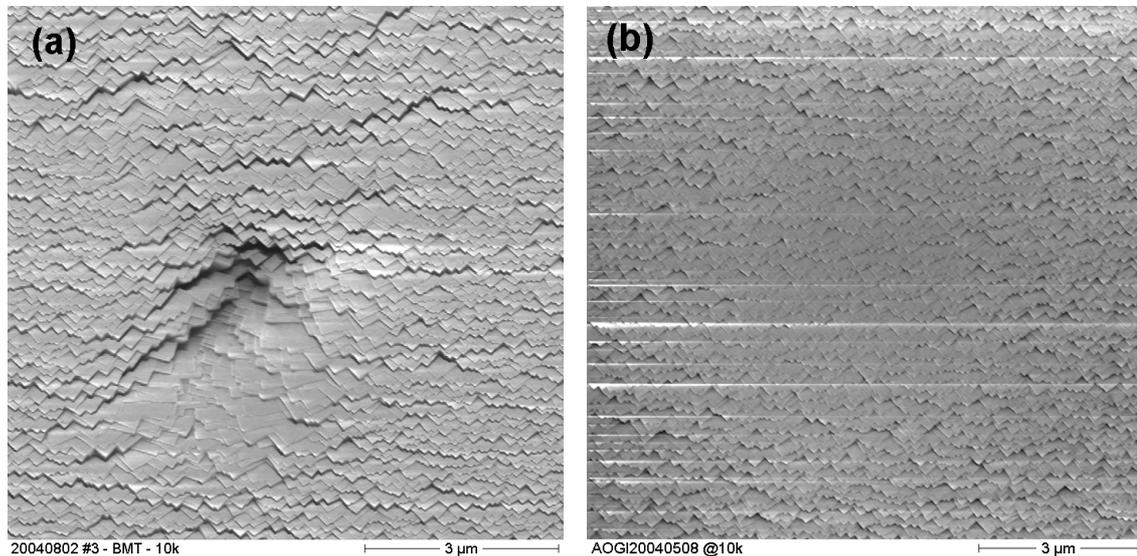


Abbildung 3.20: FE-REM-Aufnahme der MgO-ISD-Strukturen auf Keramiken; (a) ISD-Fehlwachstum auf einer unbehandelten Keramikoberfläche im Bereich eines ausgeprägten Oberflächendefekts; (b) ISD-Wachstum auf einer glasierten Aluminiumoxidkeramik¹ hergestellt von Siemens AG; beide Aufnahmen in 10k Vergrößerung

3.2.2 Sol-Gel-Beschichtung

Unter Sol-Gel-Beschichtungen versteht man ein nasschemisches Verfahren zur Abscheidung keramischer oder keramisch-organischer Dünnschichten. Beim Sol-Gel-Verfahren wird der Werkstoff bei der Abscheidung aus einem flüssigen Sol-Zustand auf dem Substrat durch die sogenannte Sol-Gel-Transformation in einen festen Gel-Zustand überführt. Unter dem Sol, den sogenannten metallorganischen Polymeren, versteht man dabei eine Dispersion kleinster Werkstoffpartikel im Größenbereich zwischen 1 nm und 50 nm, die sich gleichmäßig verteilt in einem Lösungsmittel befinden. Die Sol-Gel-Abscheidung kann mittels Spin- bzw. Dip-Coating oder mittels Durchlaufverfahren erfolgen. Der flüssige Sol-Film wird durch eine kurze Trocknung in einen festen Gel-Film transformiert.

Für die Abscheidung oxidkeramischer Schichten werden im Allgemeinen Metallalkoholate der Form $M(OR)_n$ verwendet, wobei M für ein Metall, wie Silizium, Titan, Zirkon oder Aluminium steht. Das Metallion ist dabei über ein Sauerstoffatom an eine Alkylgruppe angebunden. Bei der Hydrolyse der Metallalkoholate wird eine Verkettung

¹ Bei den erkennbaren horizontalen weißen Linien in der Aufnahme handelt es sich um Aufladungseffekte, da die AO-Keramik durch die Glasierung eine gute elektrische Isolation zwischen der MgO-ISD-Schicht und der AO-Keramik erzeugt.

der Monomere erzeugt, so dass verzweigte Alkoholatpolymere entstehen. Aus den hierdurch entstehenden Dispersionen, die als Sole bezeichnet werden, können dünne oxidkeramische Schichten aus SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3 abgeschieden werden.

Der Übergang vom flüssigen Sol zur keramischen Schicht erfolgt dabei über den sogenannten Gel-Zustand, wobei sich während dieser Sol-Gel-Transformation eine 3-dimensionale Vernetzung der Nanopartikel im Lösungsmittel vollzieht. Das so gebildete Gel verhält sich dann wie ein Festkörper und wird anschließend durch eine kontrollierte Wärmebehandlung unter Luft in einen oxidkeramischen Werkstoff überführt. Bei Temperaturen bis ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzen sich die organischen Bestandteile des Sols und entweichen aus dem Film in Form von Kohlendioxid und Wasserdampf. Die so entstandenen Dünnschichten aus Metalloxiden sind zunächst noch amorph und nanoporös. Bei Temperaturen von über $500\text{ }^\circ\text{C}$ beginnen diese zu sintern und es kommt zur Keimbildung und damit schließlich zum Kristallwachstum, so dass sich ein dichter, oxidkeramischer Dünnschicht bilden kann.

Bei der Sol-Gel-Abscheidung oxidkeramischer Schichten existiert eine kritische Schichtdicke, ab der Risse in den Schichten auftreten. Für oxidkeramische Sol-Gel-Schichten liegt diese kritische Schichtdicke zwischen 300 nm und 500 nm [80]. Die Ursache für die Rissentstehung liegt in den bei der Austrocknung des Lösemittels entstehenden Zugspannungen. Mit dem Ausdampfen des Lösemittels kontrahiert sich der entstehende Gel-Film. Gleichzeitig mit dieser Kontraktion führt aber die zunehmende Vernetzung der Polymere dazu, dass die Elastizität des Gels abnimmt und beim Überschreiten einer kritischen Zugeigenspannung tritt dann spontan Rissbildung ein.

Um trotzdem dickere oxidkeramische Sol-Gel-Schichten herstellen zu können, müssen deshalb nacheinander mehrere dünne Sol-Gel-Schichten aufgebracht werden. Jedoch muss jede einzelne Schicht komplett von den organischen Bestandteilen befreit werden bevor die nächste Beschichtung durchgeführt werden kann. Hierzu muss die Schicht jeweils auf mindestens $400\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt werden. Damit ist die Umsetzung einer einbrennenden Sol-Gel-Vielfach-Schicht von rund $5\text{ }\mu\text{m}$ sehr aufwändig und unzuverlässig, da die ständige Wiederholung der Beschichtung leicht zu Fehlerakkumulationen beim Schichtaufbau führen kann. Es entstehen also ständig neue Oberflächendefekte wodurch sich die Rauheit mit steigender Schichtdicke wieder vergrößert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sol-Gel-Beschichtungen aus Titanoxid in der Serie D und Aluminiumoxid in der Serie E untersucht¹. Dabei wurden unterschiedliche Metallsubstrate, aber auch Aluminiumoxidkeramiken getestet. Da die Beschichtungen optisch vollständig transparent und mit wenigen hundert Nanometern auch sehr dünn sind, ist eine Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit mit dem Lichtmikroskop nicht möglich. Deswegen wird für die Beurteilung des erzielten Einglättungseffekts der Sol-Gel-

¹ Die Sol-Gel-Beschichtungen wurden vom Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. hergestellt; das verwendete Aluminiumoxid-Sol der inocermic GmbH trägt die Bezeichnung $\text{AL}_{\text{NF}}120$

Beschichtung das ISD-Wachstum selbst herangezogen. Die Beurteilung der erreichbaren Schichtqualität kann dann mittels REM-Aufnahmen eindeutig erfolgen.

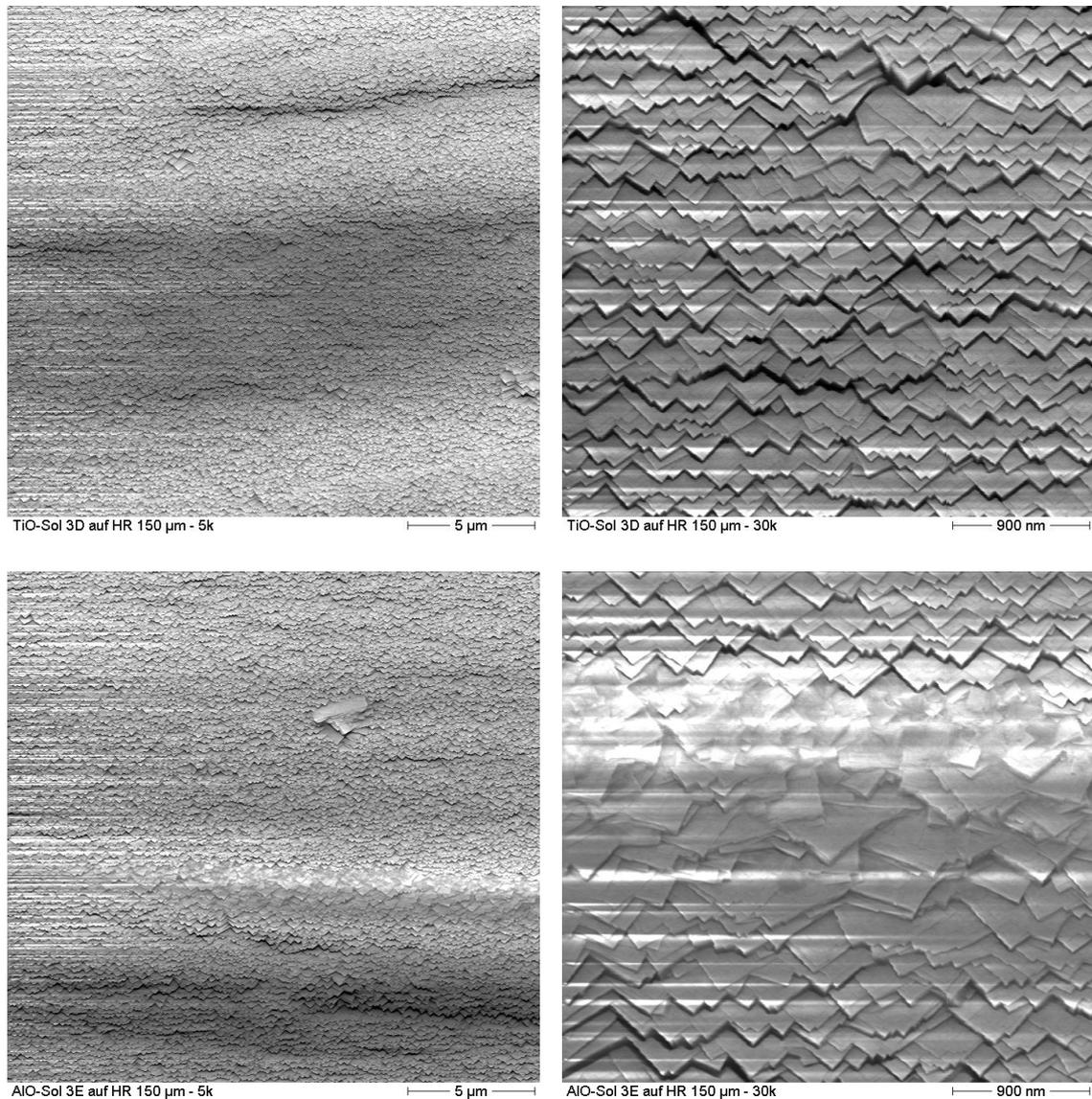


Abbildung 3.21: FE-REM-Aufnahmen von MgO-ISD-Filmen auf einem unpolierten Hastelloyband mit einer ca. 400nm dünnen Titanoxid- bzw. Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtung; Aufnahmen in 5k und 30k Vergrößerung

In Abbildung 3.21 sind zwei ISD-Beschichtungen auf unpolierten Metallfolien aus Hastelloy C 276 mit einer Titanoxid- und einer Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtung zu sehen. Die Sol-Gel-Beschichtungen sind dabei im Verhältnis zur Oberflächenrauheit mit nur 400 nm sehr dünn und können deshalb die vorhandenen Strukturen des Substrats nur sehr wenig ausgleichen. Dabei bilden sich diese Walzstrukturen aufgrund der starken Änderung des lokalen mikroskopischen Depositionswinkels über die Sol-Gel-Beschichtung noch deutlich sichtbar im Wachstum der ISD-Schicht ab.

In Abbildung 3.22 sind zum Vergleich zwei weitere ISD-Beschichtungen auf einer zuvor elektropolierten Metallfolie aus Hastelloy C 276, einer Titanoxid- und einer Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtung dargestellt. Die Sol-Gel-Beschichtungen entsprechen dabei den zuvor Beschriebenen. Aufgrund der elektrochemischen Politur der Proben 6E und 7D sind auf der Substratoberfläche keine tiefe Gräben oder scharfkantige Grate vorhanden. Es bildet sich ein homogenes ISD-Wachstum und damit eine qualitativ hochwertige Textur aus.

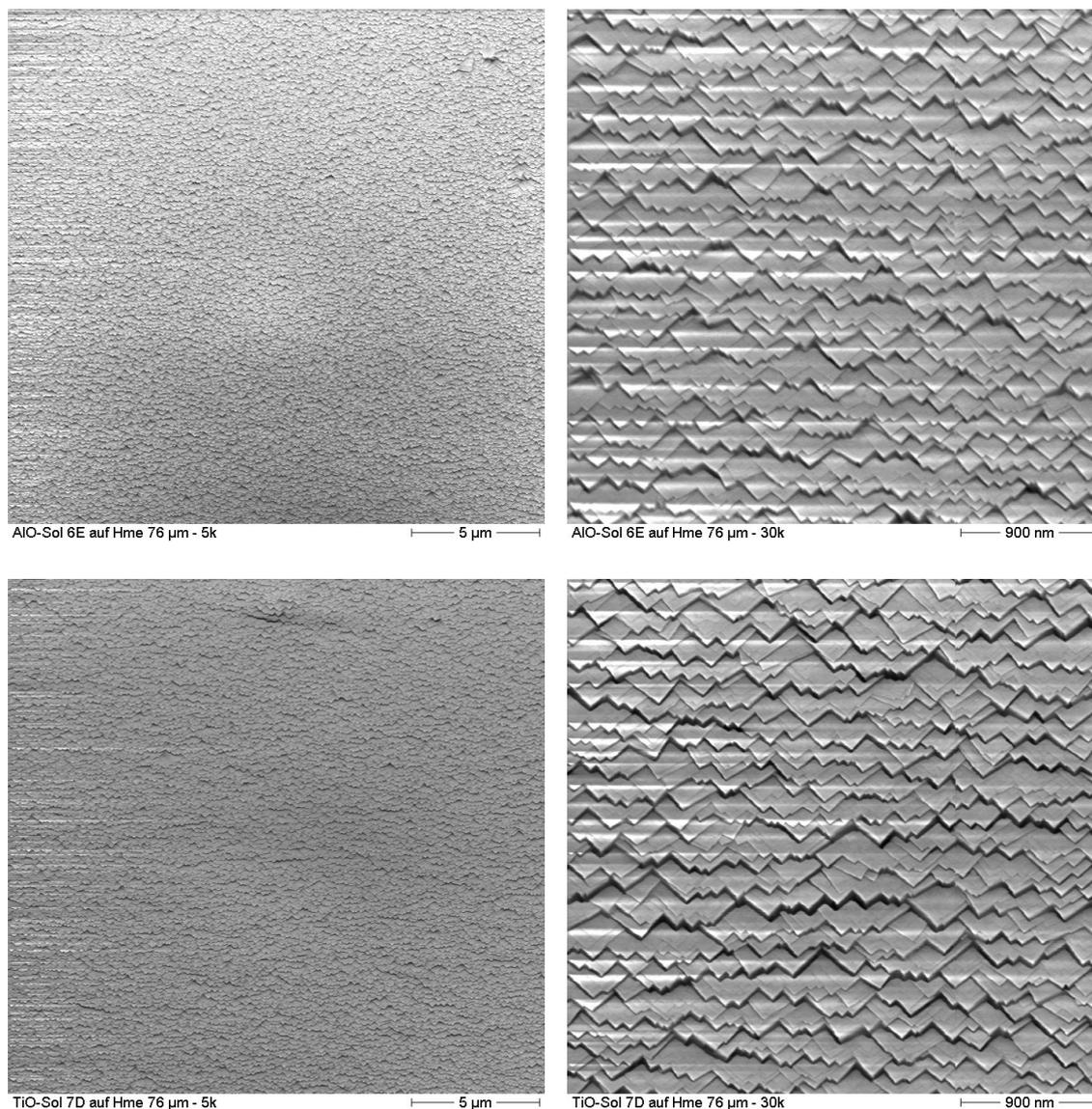


Abbildung 3.22: FE-REM-Aufnahmen eines MgO-ISD-Films auf einem unpolierten Hastelloyband mit einer ca. 400nm Titanoxid- bzw. Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtung; Aufnahmen in 5k und 30k Vergrößerung

Auf den so gepufferten Substraten wurde anschließend in einer Drehtelleranlage eine 200 nm MgO-Deckschicht und eine ca. 500 nm dicke DyBCO HTS-Schicht abgeschieden. Bei den Proben auf den Titanoxid Sol-Gel-Schichten lässt sich das gesamte

Schichtsystem leicht vom Substrat ablösen. Die Schichten auf den elektropolierten Proben können mit Hilfe einer Pinzette komplett von der Unterlage abgelöst werden. Die Schichten auf den unpolierten Substraten weisen dagegen viele kleine Risse auf wodurch sich die Schicht als Flitter ablösen lässt. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben auf Aluminiumoxid Sol-Gel-Beschichtungen eine hinreichend gute Haftung. Somit sind Substrate mit einer Sol-Gel-Beschichtung prinzipiell für die Beschichtung mit dem MgO-ISD-Verfahren geeignet, jedoch weisen die meisten technischen Substrate eine viel zu raue Oberflächenstruktur auf, um sie mit einer nur 400 nm dünnen Sol-Gel-Schicht bereits mikroskopisch einebnen zu können. Wie bereits erwähnt, sind dazu weit mehr als fünf bis zehn Einzelbeschichtungen notwendig, wodurch aber bereits bei der Sol-Gel-Beschichtung Oberflächendefekte entstehen. Somit eignet sich dieses Verfahren ebenfalls nicht zur kostengünstigen Oberflächenpräparation von unbehandelten Metallbändern.

Neben den einebnenden Beschichtungen können metallische Substrate schon bei ihrer Herstellung mit großer Oberflächengüte erzeugt werden. Ein solches Verfahren wird als das sogenannte Glattwalzen bezeichnet.

3.2.3 Glatt- bzw. Glanzwalzen

Leider schwankt die Oberflächequalität industriell hergestellter Metallbänder sehr stark, da diese aus langen und breiten Mutterfolien mit einigen hundert Quadratmetern geschnitten werden. Neben den Stützwalzen verschleißten vor allem die Arbeitswalzen, also die beiden Walzen eines Mehrfachwalzengerüsts, die die Bandober- und Unterseite des zu walzenden Bandes berühren, während des Walzprozesses langer Folien merklich. Hierdurch variiert die Oberflächenqualität über die Folienlänge und vor allem auch über die Folienbreite deutlich. Aus diesem Grund muss jedes Band als Einzelstück betrachtet werden, obwohl es ursprünglich aus ein und derselben Folie stammte.

Da die Folien beim Walzen bis an ihre Versprödungsgrenze deformiert werden, müssen diese zwischen jedem Kaltwalzschritt immer wieder zwischengeglüht werden. Dies geschieht auch ganz zum Schluss nach dem letzten Walzvorgang. Danach werden die Bänder noch einmal gerichtet oder gestreckt um Wellen die beim der Schlussglühung entstanden sind, zu beseitigen. Zum Schluss wird die Folie in der gewünschten Adernbreite mithilfe von Rollmessern der Länge nach geteilt. Zumeist weisen die Bänder nach dieser Behandlung eine matt schimmernde Oberfläche mit zum Teil tiefen Kratzern und Riefen auf.

Mit dem sogenannten Glatt- bzw. Glanzwalzen kann die Oberflächenrauheit von Metallbändern durch die Verwendung von hochglanzpolierten Hartmetallwalzen deutlich reduziert werden. Die Firma evico GmbH in Dresden verfügt über ein solch speziell ausgerüstetes Walzwerk, das hauptsächlich für die Herstellung von walztexturierten NiW-Legierungen benutzt wird, bei der gleich während der Herstellung des Bandmaterials eine spiegelnde Oberfläche erzeugt werden kann. Im Rahmen einer Kooperation

wurden auch einige Bandfolien aus Edelstahl und Hastelloy C 276 in diesem Walzwerk bearbeitet. Als Ausgangsmaterial wurden weichgeglühte Metallfolien mit einer Breite von 26 mm benutzt. Beim Glattwalzen dieses sogenannten Vorbandes wird die Folienstärke um ca. 25% reduziert. Dabei bleibt die Bandbreite erhalten und nur die Bandlänge wächst im selben Verhältnis an.

Bei diesen Walzprozess werden die Bandkanten ein wenig stärker ausgewalzt als die Bandmitte. Durch die etwas dünnere Folienstärke der Bandkanten werden diese aber auch ein wenig länger ausgewalzt als die Bandmitte. Deswegen werfen die Bandkanten leichte Wellen um diesen Längenunterschied ausgleichen zu können. Dies würde aber den Depositionswinkel der ISD-Beschichtung negativ beeinflussen. Deswegen muss zuerst ein deutlich breiteres Vorband gewalzt werden aus dem dann die eigentlichen 10 mm breiten Bänder geschnitten werden. Die so behandelten Bandabschnitte sind die dann hinreichend plan.

Durch die hochglanzpolierten Walzen bildet sich auch bei Hastelloy C 276 eine deutlich planere Oberfläche aus. Jedoch sind die erreichbaren Ergebnisse nicht so gut wie man sie von NiW-Legierungen kennt, da Hastelloy C 276 eine kaltverfestigende Legierung ist [55]. Bei Legierungen, die eine ausgeprägte Kaltverfestigung aufweisen, erhöht sich die Zugfestigkeit während einer Kaltdeformation sehr stark. Materialien dieser Gruppe werden deshalb auch als schwer zerspanbare Legierungen bezeichnet. So steigt die 0,2%-Dehngrenze von Hastelloy C 276 bei einer 25%igen Kaltverformung von 700 MPa auf über 1400 MPa an. Dies hat zur Folge, dass Oberflächenrauheiten, vor allem hervorstehenden Grate, nur noch zu einem gewissen Teil plastisch in die Bandoberfläche hineingedrückt werden können. Vor allem tiefe Gräben werden fast ausschließlich elastisch verformt und können beim Auslaufen aus dem Walzwerk wieder ausfedern. Insgesamt verbessert sich die Oberflächenrauheit sehr deutlich, jedoch sind weiterhin Defekte in der Bandoberfläche vorhanden. Der Unterschied vor und nach dem Glattwalzen ist in Abbildung 3.23 zu sehen.

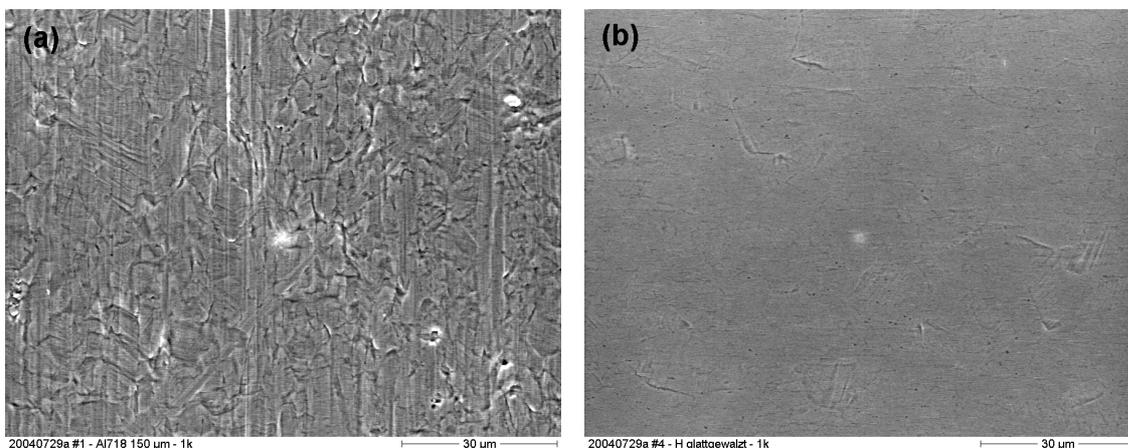


Abbildung 3.23: FE-REM-Aufnahmen der Oberflächen eines (a) unbehandelten und eines (b) glattgewalzten Metallbandes; in 1k Vergrößerung

In Abbildung 3.24 sind die Oberflächenstrukturen auf $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ großen Flächen durch eine AFM-Messung dargestellt. Die Rauheitskenngröße Rz_i^1 konnte durch das Glattwalzen von rund 250 nm auf 35 nm gesenkt werden. Jedoch verbleiben die Abweichungen der mikroskopischen Flächennormalen zur globalen Substratnormalen nach dem Glattwalzen, vor allem in den tiefen Gräben, mit ca. 7° gegenüber einer unbehandelten Oberfläche praktisch unverändert groß [81]. So entsteht auch nach einem Glattwalzprozess weiterhin starkes ISD-Fehlwachstum. Die erreichbaren kritischen Stromdichten sind im Vergleich zu Substraten mit einer planen Oberfläche deutlich reduziert. Somit ist das Glattwalzverfahren alleine noch keine hinreichende Oberflächenpräparation für das ISD-Wachstum. Jedoch stellt dieser zusätzliche Walzschrift die Möglichkeit zur Härtung des Substratmaterials dar.

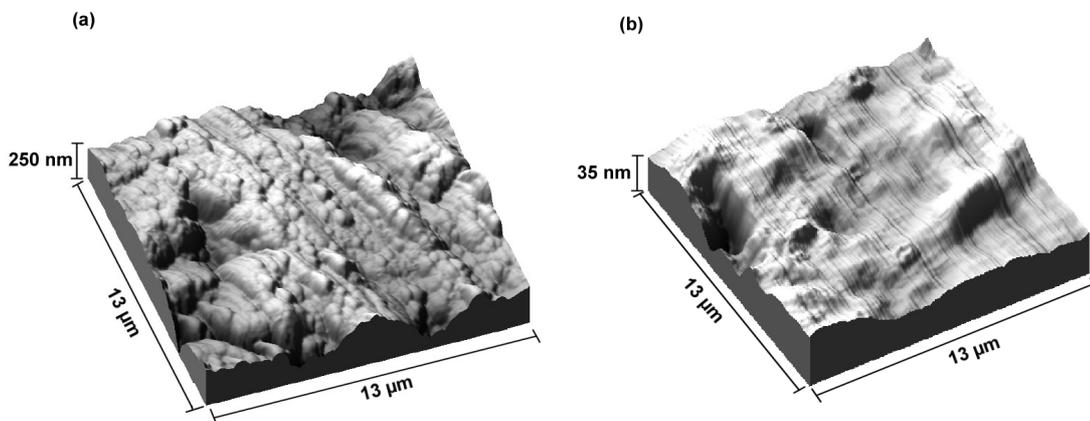


Abbildung 3.24: AFM-Aufnahmen der Oberflächen eines (a) unbehandelten und eines (b) glattgewalzten Hastelloy-Bandes

In der Abbildung 3.25 sind die Ergebnisse aus Zugmessungen an 10 mm breiten Bändern aus Hastelloy C 276 als Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Dehnungsmessungen bei 77 K zu sehen. Die hier untersuchte Folie hat eine Materialstärke von $100 \mu\text{m}$. Durch einen Glattwalzprozess mit 25%iger Deformation erhält man wieder eine Folienstärke von rund $75 \mu\text{m}$. Dabei wurden die Veränderungen der geglähten Proben ebenfalls ermittelt. Vergleicht man zunächst die unbehandelten Proben vor und nach dem Glühprozess, so verhält sich das $100 \mu\text{m}$ Bandmaterial analog zu dem in Kapitel 3.1.1.2 gezeigten $76 \mu\text{m}$ dicken Material.

Durch den Glühprozess wird die Elastizitätsgrenze der unbehandelten Bandprobe auf die 0,2%-Dehngrenze von rund 700 MPa angehoben, jedoch setzt auch bei dieser Probe beim Erreichen 0,2%-Dehngrenze schlagartig die inhomogene Lüdersdehnung ein (siehe Kapitel 3.1.1.2). Durch den zusätzlichen Glattwalzprozess wurde das Material erheblich verfestigt, wodurch sich die 0,2%-Dehngrenze der noch ungeglühten Probe auf fast

¹ Die Rauheitskenngröße Rz_i ist ein Maß für den größten Höhenunterschied im Rauheitsprofil

1500 MPa erhöht hat. Die Elastizitätsgrenze dieser Probe setzt aber schon weit vorher, nämlich bei nur 830 MPa ein.

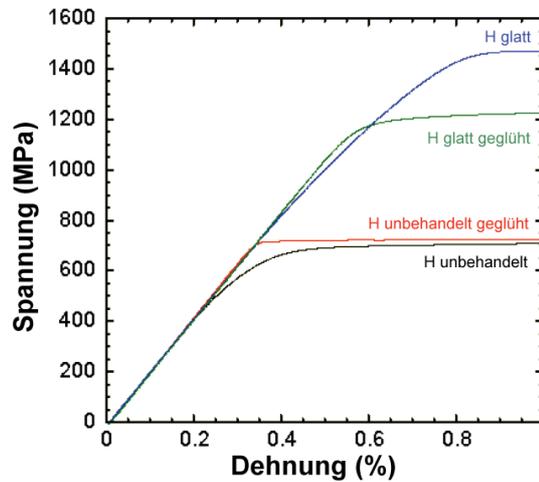


Abbildung 3.25: Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 77 K von Hastelloy-Bändern vor und nach dem Glattwalzen; beide Proben wurde noch zusätzlich gegläht um die Änderung ihrer mechanischen Eigenschaften während des späteren Beschichtungsprozesses ermitteln zu können; durch den Glattwalzprozess steigt die Festigkeit des Materials deutlich an; Daten aus [82]

Durch den Glühprozess der kaltgewalzten Probe verbesserte sich die Elastizitätsgrenze auf 1060 MPa, was einer Dehnung von 0.5% und damit auch der Bruchgrenze von ReBCO-Dünnschichten entspricht. Die 0.2%-Dehngrenze wurde dabei auf rund 1200 MPa reduziert. Dies hat aber keinen negativen Einfluss, da nur die Elastizitätsgrenze für die Funktionalität der HTS-Schicht ausschlaggebend ist. Die gemessenen Werte der Elastizitäts- und Dehngrenzen der Proben aus Abbildung 3.25 sind nochmals in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Mechanische Eigenschaften von Hastelloy-Bändern mit unterschiedlichen Vorbehandlungen gemessen bei 77 K, Daten aus [82]

Probe	Elastizitätsgrenze (EG)		0.2%-Dehngrenze (DG)		E-Modul (GPa)
	Dehnung (%)	Spannung (MPa)	Dehnung (%)	Spannung (MPa)	
Hastelloy (100 μm)	0.19	414	0.33	700	214
Hastelloy gegläht (100 μm)	0.32	680	0.34	730	217
Hastelloy gewalzt und poliert (70 μm)	0.39	830	0.70	1480	210
Hastelloy gewalzt, poliert und gegläht (70 μm)	0.50	1060	0.57	1220	213

Somit liefert das Glattwalzverfahren neben der Oberflächeneinglättung auch eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Hastelloy-Metallfolien. Da aber die erreichbare Oberflächenqualität glattgewalzter Bänder für das ISD-Verfahren alleine noch nicht ausreichend ist, müssen diese Bänder vor der MgO-ISD-Beschichtung unbedingt noch poliert werden. Das einfachste Verfahren stellt hierbei eine mechanische Politur dar.

3.2.4 Mechanische Politur

Unter der mechanischen Politur versteht man den durch Abrasivmittel auf einer Polierscheibe oder einem Vlies bzw. durch eine Superfinish-Bürste erzeugten einebnenden Materialabtrag. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hastelloybänder mit Aderlängen von bis zu 240 m mechanisch poliert. Dabei wurden neben den gerade erwähnten glattgewalzten Bändern vor allem unbehandelte Bänder für die ISD-Beschichtung vorbereitet. Die Politur wurde in zwei unterschiedlichen Poliersystemen durchgeführt. In einem ersten Versuch erfolgte die Politur mittels rotierender Baumwollappenscheibe. Um die Abrasivität und damit die Prozessgeschwindigkeit zu steigern, wurde die Lappenscheibe gegen eine spezielle Polierbürste ausgetauscht. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über diese beiden Systeme.

3.2.4.1 Mechanische Politur mit einer Baumwollappenscheibe

Für die kontinuierliche mechanische Politur der Bänder wurde am Lehrstuhl eine Anlage entwickelt, in der Bänder mittels einer Baumwollappenscheibe kontinuierlich poliert werden können (Abbildung 3.26). Als Poliermittel kommen Polieremulsionen auf Wasserbasis und auf Wachsbasis zum Einsatz.

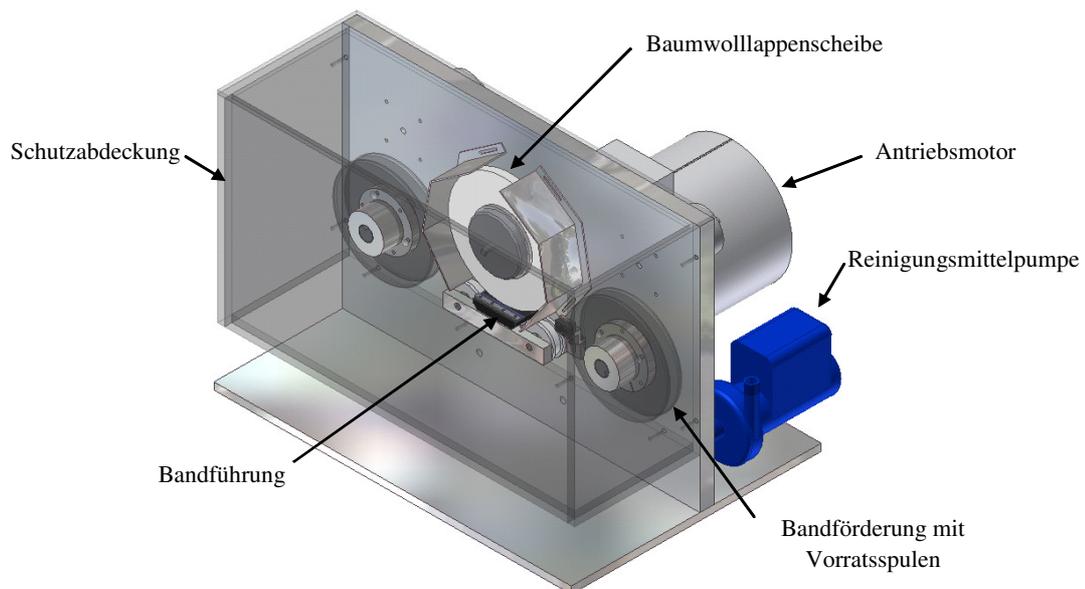


Abbildung 3.26: Anlage zur kontinuierlichen mechanischen Bandpolitur mit einer Baumwollappenscheibe und wachshaltigen Poliermitteln

Dabei lieferten die Poliermittel auf Wachsbasis deutlich homogenere Politurergebnisse als die wasserlöslichen Emulsionen, weil sich der Verschleiß der Polierscheibe unter Verwendung der Wachspoliermittel deutlich reduziert. Um die Polierpasten auf Wachs-basis mit einer Pumpe fördern zu können, wurden diese mit einem Neutralreinigungskonzentrat (Tickopur R30) versetzt. Hierbei stellte sich eine Mischung aus einem Teil Poliermittel und zwei Teilen Reinigungskonzentrat als ideal heraus. Einerseits kann so die Viskosität der entstandenen Polieremulsion soweit reduziert werden, dass sich diese leicht pumpen lässt und andererseits wird diese Emulsion trotz des hohen Wachsanteils durch die Beimengung des Reinigers hervorragend wasserlöslich. Dieses Poliermittel wird dann in kleinsten Mengen kontinuierlich mit einer Schlauchdosierpumpe auf das sich unter der rotierenden Lappenscheibe bewegende Band aufgebracht. Das ist wichtig, da die Polierwirkung über die gesamte Prozesszeit aufrecht erhalten werden muss. Schon nach kurzer Zeit würde sich sonst das Poliermittel auf der Scheibe durch den zunehmenden Trockenlauf verschleifen und damit die Polierwirkung verloren gehen.

Um einen homogenen Abtrag über die gesamte Bandlänge zu erhalten, werden die Hastelloy-Bänder mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 m/h mehrmals durch die Anlage bewegt. Dabei läuft das Band, wie in Abbildung 3.27 dargestellt, über ein Widerlager aus abriebfestem, mit Kohlenstoff verstärktem Teflon. Da die Polierscheibe um einige Millimeter breiter ist als das Band selbst und hierdurch die seitliche Bandführung ständig mit der Polierscheibe in Berührung steht, wird diese zwangsläufig stark verschleifen. Deshalb befinden sich in diesem Bereich zusätzliche Führungselemente aus Saphir, die je nach Verschleiß einfach ausgewechselt werden können.

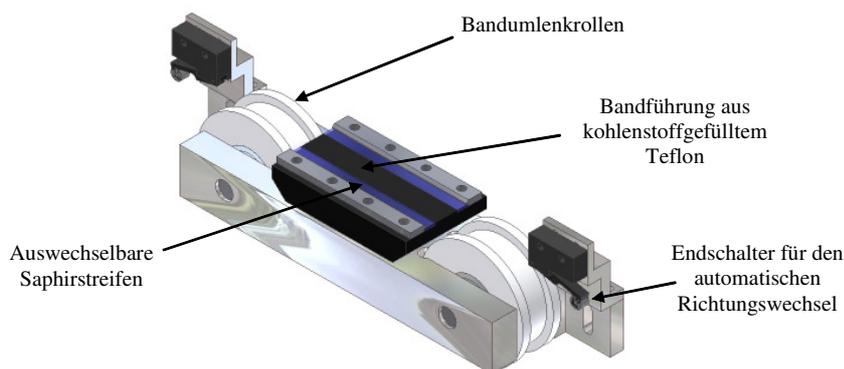


Abbildung 3.27: Bandlaufläche mit Saphirführung (blaue Streifen) und Endabschaltern für die kontinuierliche Politur von langen Metallbändern

Die optimale Schnittgeschwindigkeit bei der Politur von Edelstählen beträgt laut Poliermittelhersteller rund 25 m/s. Hierdurch wird eine relativ hohe Rotationsgeschwindigkeit der Polierscheibe notwendig. Bei einem Durchmesser von 150 mm ergibt dies eine Arbeitsdrehzahl der Polierscheibe von 3000 U/min. Über die beiden Endschalter (Mikroschalter) wird die Bandtransportrichtung und Drehrichtung der Polierscheibe

automatisch umgeschaltet, so dass der Poliervorgang über viele Stunden hinweg automatisch arbeiten kann. Insgesamt sind aber mindestens 40 Polierdurchgänge notwendig, um eine über die gesamte Bandlänge spiegelnde Oberfläche zu erhalten. Die effektive Poliergeschwindigkeit beträgt damit aber nur rund 0.5 m/h. Die Politur eines 40 m langen Bandes benötigt also mehr als drei volle Tage.

Nach der mechanischen Politur befinden sich noch erhebliche Poliermittelrückstände auf der Bandoberfläche. Diese müssen vollständig entfernt werden. Hierzu wurde eine Ultraschall-Bandreinigungs-Anlage aufgebaut, wie sie in Abbildung 3.28 dargestellt ist.

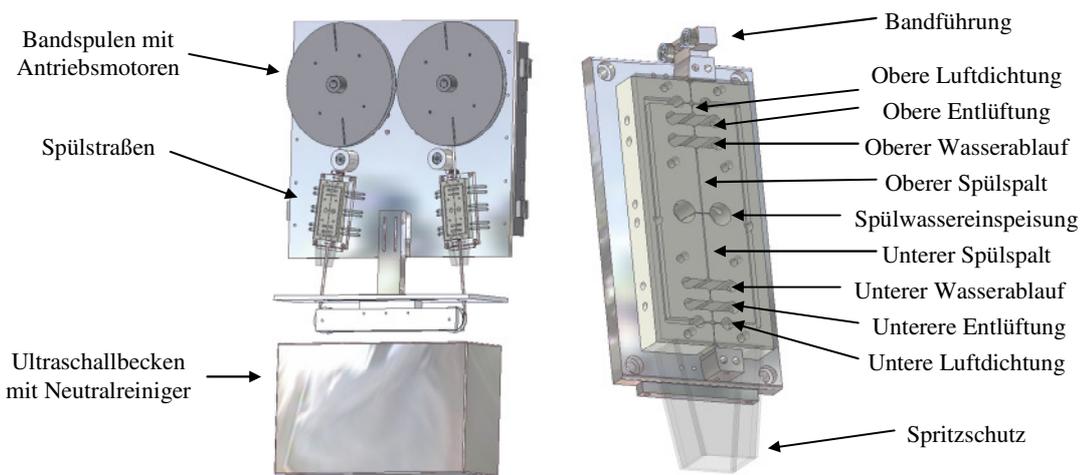


Abbildung 3.28: Ultraschallreinigungsanlage mit einer Detaildarstellung einer Spülstraße

Die Reinigung im Ultraschallbecken erfolgt dabei im selben Neutralreiniger wie er auch schon in der Polieremulsion enthalten ist. Um die Bänder unmittelbar nach dem Reinigungsvorgang ohne die Entstehung von Trockenflecken vom anhaftenden Reinigungsmittel säubern zu können, wurden in die Bandführungen zwischen den Bandspulen und dem Reinigungsbecken zwei eigens dafür entwickelte Spülstraßen angeordnet.

Beim Durchlaufen des Bandes durch diese Spülstraßen wird das Band im mittleren Bereich der Reinigungseinheit dauernd mit frischem Leitungswasser gespült und gereinigt. Um ein unkontrollierbares Austreten des Spülwassers aus der Spülstraße in das Reinigungsbecken zu vermeiden, befindet sich am Anfang und Ende der Straße eine Druckluftdichtung. Hierbei strömt ölfreie Luft aus zwei Schlitzen in die Spülstraße ein und muss entlang des Bandes ausströmen. Dabei verhindert diese Luftdichtung wirkungsvoll das Austreten des Spülwassers aus dem inneren Spülsystem. Beim Einfahren des Bandes an der untern Luftdichtung wird bereits ein Großteil des am Band anhaftenden Reinigungsmittels abgeblasen bevor es dann in den eigentlichen Spülbereich einfährt. Beim Verlassen des Spülbereichs wird das Band danach durch die obere Luftdichtung vollständig getrocknet. Dieses Spül- und Trocknungssystem hat sich für Bandgeschwindigkeiten von bis zu 40 m/h bewährt. Da diese Polieranlage nur eine sehr geringe Prozessgeschwindigkeit von 0.5 m/h aufweist, wurde für die Politur längerer Bänder mit Län-

gen von über 100 m eine neue Polieranlage entwickelt, die über spezielle Polierbürsten verfügt.

3.2.4.2 Mechanische Politur mit Superfinish-Bürsten

Mit dem Austausch der Baumwolllappenscheibe durch Spezialbürsten konnte die notwendige Prozesszeit deutlich reduziert werden. In Abbildung 3.29 ist dieses neue Anlagenkonzept dargestellt. Die Politur wird nun nicht mehr durch Polieremulsionen, sondern mit diamantbesetzten Superfinish-Bürsten erzeugt [83]. Dies hat den Vorteil, dass die damit verbundene Verunreinigung der Bänder deutlich reduziert werden kann, da keine wachshaltige Polierpaste zum Einsatz kommt. Das Poliermittel ist ähnlich wie in einer Schleifscheibe direkt in einem speziellen hochtemperaturfesten Kunststoffborstenmaterial eingebunden. Durch die Anordnung zweier gegensinnig rotierender Bürsten durch die das Band hindurchgezogen wird, vergrößert sich weiterhin die Zuverlässigkeit dieses Anlagenkonzepts. Analog zur Baumwolllappenscheibe beträgt die ideale Schnittgeschwindigkeit ca. 25 m/s.

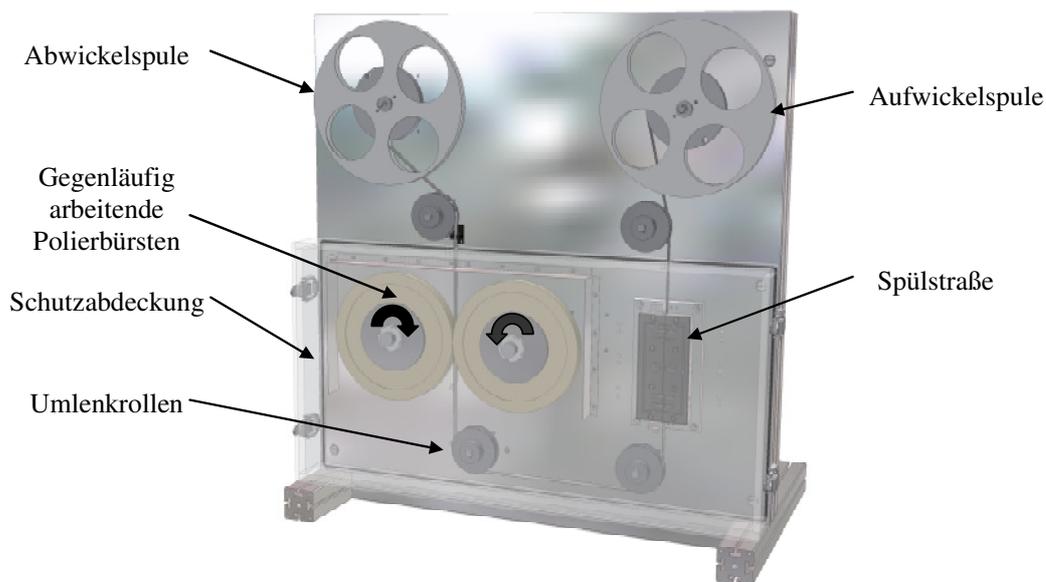


Abbildung 3.29: Konstruktionszeichnung der mechanischen Polieranlage mit Superfinish-Bürsten

Da das Band in dieser Anordnung von beiden Seiten gleichzeitig bearbeitet wird und sich so nicht mehr gut kühlen kann, überhitzt sich das dünne Band aufgrund der hohen Arbeitsgeschwindigkeit der Bürsten zu rasch. Dies hätte zur Folge, dass der Kunststoff der Borsten auf die Bandoberfläche schmelzen würde. Hierdurch käme es zur Zerstörung der bereits polierten Bandoberfläche. Deshalb wird mit einer kleinen Pumpe ständig Kühl- und Schmiermittelflüssigkeit aus einer wässrigen Reinigungsemulsion zwischen die rotierenden Bürsten und dem Band geleitet. Zur Reinigung des Bandes wird dieses dann direkt im Anschluss an die Politur durch die zuvor beschriebene Spülstraße gezogen. Durch die Verwendung des wässrigen Kühlmittels wird auch gleichzeitig der

nickelhaltige Metallabrieb des Bandes gebunden. Bei vergleichbaren Politurergebnissen konnte die effektive Prozessgeschwindigkeit durch dieses neue Polierverfahren auf rund 4 m/h erhöht und damit fast verzehnfacht werden.

3.2.4.3 Ergebnisse der mechanische Politur

Bei der Verwendung von Polierscheiben oder Polierbürsten wurde die Arbeitsrichtung längs zur Bandrichtung festgelegt, da dann die restlichen Polierriefen in Richtung des Bandes verlaufen und damit den Stromfluss nur wenig stören.

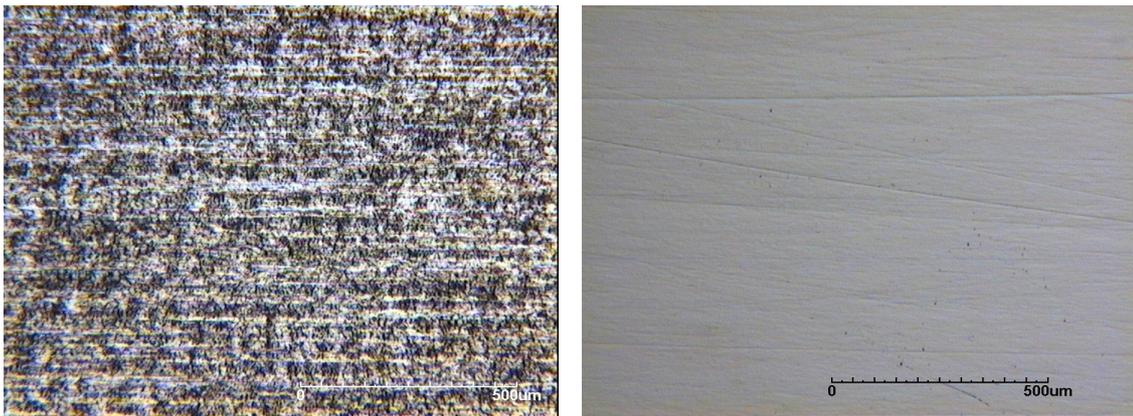


Abbildung 3.30: Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche eines Hastelloybandes vor und nach der mechanischen Politur

In Abbildung 3.30 ist der deutliche Unterschied in der Oberflächenqualität vor und nach der mechanischen Politur zu erkennen. So erzeugt die mechanische Politur über große Bereiche spiegelnde Oberflächen. Jedoch verbleiben lokal auch viele feine Kratzer zurück, die das ISD-Wachstum nachhaltig stören. In Abbildung 3.31 ist unter (a) eine AFM-Aufnahme eines unbehandelten und unter (b) die Aufnahme eines mechanisch polierten Bandes zu sehen.

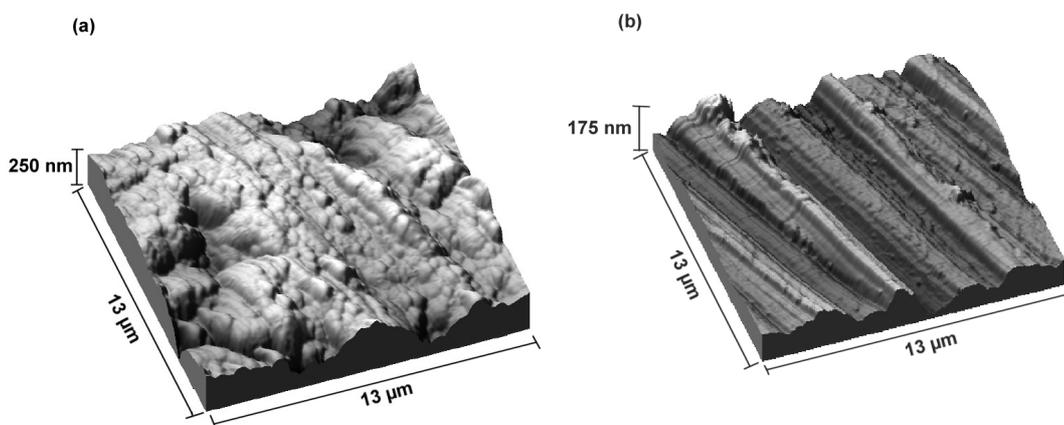


Abbildung 3.31: AFM-Aufnahmen der Oberflächen eines (a) unbehandelten und eines (b) mechanisch polierten Hastelloy Bandes

Dabei wurde speziell ein Bereich der Probe mit dem AFM untersucht, der mit vielen Kratzern versehen ist. Deutlich ist die rein laterale Polierrichtung zu erkennen. Die Rauheitskenngröße Rz_i konnte durch die mechanische Politur an dieser defektreichen Stelle nur geringfügig reduziert werden. Zwar ist die Abweichung der mikroskopischen Flächennormalen zur globalen Substratnormalen nach dieser Politur mit nun ca. 5.5° quer zur Bandrichtung und ca. 2° längs zur Bandrichtung deutlich kleiner geworden, jedoch gibt es auch immer wieder vereinzelte Kratzer, die unter spitzen Winkel zur Bandrichtung über mehrere Millimeter der Bandbreite verlaufen [81]. Solch ein Kratzer ist in Abbildung 3.30 deutlich zu erkennen. Zwar kann mit einer kleineren Korngröße des Poliermittels auch diese Kratzertiefe verringert werden, jedoch ist ein nicht unerheblicher Materialabtrag von Nöten, um eine spiegelnde Fläche zu erhalten, was mit einer erheblichen Verlängerung des Polierprozesses verbunden wäre.

Durch die unvermeidbaren Kratzer entsteht aber, wie schon bei den glattgewalzten Bändern, ein störendes Fehlwachstum in der ISD- und damit auch in der HTS-Schicht. Somit ist auch die mechanische Politur alleine nicht ausreichend, um ein qualitativ hochwertiges ISD-Wachstum erzeugen zu können. Jedoch stellt die mechanische Politur eine exzellente Vorbehandlung für eine zeitlich deutlich verkürzte Elektropolitur bereit.

3.2.5 Elektrochemische Politur

Unter einer Elektropolitur versteht man die elektrochemische Behandlung einer rauen oder matten metallischen Oberfläche die durch eine mikroskopische Einebnung zu einer glänzenden Oberfläche führt. Bei der Elektropolitur findet ein elektrochemischer Abtrag der Metalloberfläche als Folge eines elektrischen Ladungsaustausches zwischen dem Werkstück und dem umgebenden flüssigen Elektrolyten statt. Dabei ist die Elektropolitur im Prinzip die Umkehrung eines galvanischen Beschichtungsprozesses. Unter der Einwirkung eines Gleichstromes löst der Elektrolyt die Werkstoffoberfläche kontinuierlich auf. Die Besonderheit des Verfahrens beruht nun darin, dass bevorzugt Rauheitsspitzen abgetragen werden. Durch die kontinuierliche Reduzierung der Mirkorauheit entsteht so eine glänzende Oberfläche, weshalb dieses Verfahren auch als elektrolytisches Glänzen bezeichnet wird. Da bevorzugt aus der Oberfläche hervorstehende Grate abgetragen werden, ist der Materialabtrag auch an den Bandkanten sehr groß. Die Bandkanten werden deshalb deutlich abgerundet.

Im Allgemeinen lassen sich fast alle rostfreien Stähle und Nickelbasislegierungen elektrochemisch polieren, jedoch müssen die Werkstücke bestimmten Anforderungen genügen, um ein befriedigendes Polierergebnis erzielen zu können. So wird zum Beispiel ein möglichst feines und homogenes Gefüge benötigt, in dem möglichst keine nichtmetallischen Einschlüsse, wie Carbide oder Titanoxide, vorhanden sind. Ebenso sollten die verschiedenen Legierungsbestandteile alle ein ähnliches anodisches Auflösungsverhalten zeigen, also keine elektrochemisch resistenten Legierungsbestandteile enthalten. Vor allem niob- oder titanstabilisierte, aber auch wolframhaltige Legierungen sind nur

bedingt elektrochemisch polierbar, da diese Legierungen inerte Ausscheidungen aufweisen können, die vom Elektrolyten unter Stromeinwirkung nicht abgetragen werden.

Die gebräuchlichsten Elektrolyte für nickelhaltige Legierungen bestehen aus hochkonzentrierten Gemischen aus Phosphorsäure und Schwefelsäure mit Zusätzen, die die Glanzbaubildung, das Einebnungsverhalten und den Wirkungsgrad verbessern. Dabei darf der Elektrolyt die Werkstoffoberfläche im stromlosen Zustand chemisch nicht angreifen. Da die bei der Elektropolitur notwendigen Stromdichten bis zu 50 A/dm^2 betragen, wird neben dem gewünschten Materialabtrag auch ein bestimmter Anteil der Stromdichte in Wasserstoff- und Sauerstoffgas umgesetzt. Dabei bildet sich an der Anode Sauerstoffgas und an der Katode Wasserstoffgas. Dieses Verhältnis aus Materialabtrag und Gasproduktion bestimmt den zuvor erwähnten Wirkungsgrad der Politur. Durch die Beimengung spezieller Zusätze ist es möglich den effektiven Materialabtrag auf mehr als 50% des theoretisch möglichen Werts zu bringen. Mit sinkender Stromdichte vergrößert sich diese Effizienz weiter, jedoch bricht der Poliervorgang bei einer zu geringen Stromdichte zusammen. Die gezielte Abtragung von Oberflächerauheiten findet nicht mehr statt und es entsteht eine raue und matte Oberfläche, wie sie auch von anodischem Beizen bekannt ist.

3.2.5.1 Ergebnisse der elektrochemischen Politur

Einer der wichtigsten Parameter der Elektropolitur ist der Wassergehalt des Elektrolyten, da dieser leicht kontrolliert und verändert werden kann. Über den Wassergehalt kann vor allem eine Veränderung der Viskosität und der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten vorgenommen werden. Sowohl ein zu hoher, als auch ein zu niedriger Wassergehalt stören die Ausbildung einer glänzenden Oberfläche. So muss z.B. die Dichte des verwendeten Elektrolyten in einem engen Bereich von 1.710 g/cm^3 bis 1.724 g/cm^3 gehalten werden. Elektropolieranlagen bestehen in der Regel aus Tauchbändern mit Zusatzeinrichtung zur Umwälzung sowie zur Temperaturregulierung des Elektrolyten. Die Stromversorgung erfolgt dabei meist über stufenlos regelbare Gleichrichter oder getaktete Gleichspannungsquellen. Der für die Einebnung notwendige Polierabtrag beträgt je nach Oberflächezustand zwischen $10 \mu\text{m}$ und $40 \mu\text{m}$, was im Wesentlichen den obersten Kornlagen des Gefüges entspricht. Durch den Einsatz einer mechanischen Vorpolitur kann der benötigte Materialabtrag von $25 \mu\text{m}$ für ein unbehandeltes Band auf nur noch mehr $10 \mu\text{m}$ für ein mechanisch vorpoliertes Band reduziert werden, ohne das Polierergebnis zu beeinträchtigen.

Dabei spielt die Materialzusammensetzung eine entscheidende Rolle für die Elektropolierbarkeit von Metalllegierungen. Vor allem deren Kohlenstoff- und Titananteil führen zu schwer polierbaren Ausscheidungen im Metallgefüge. In Tabelle 3.5 sind die Legierungsbestandteile von einigen Legierungen aufgelistet. Mit einem Kohlenstoffanteil von nur maximal 0.01% zählt Hastelloy C 276 zu der Gruppe kohlenstoffarmer und damit gut polierbarer Legierungen, Dagegen besitzt normaler Edelstahl einen rund acht mal so großen Kohlenstoffanteil und säurebeständiger Edelstahl V4A enthält zusätzlich Titan,

das zusammen mit dem Kohlenstoff unpolierbare Titancarbidausscheidungen bilden kann.

Tabelle 3.5: Legierungsbestandteile von nickelhaltigen Legierungen; Angaben in Gewichtsprozent; der Hauptlegierungsbestandteil ist hervorgehoben; Daten aus [55]

Material	C	P	S	Si	Cu	Cr	Ni	Mn	Mo	Co	Fe	Ti	W	V
V2A	0.07	0.045	0.03	1.0		18	10	2.0			69			
V4A	0.08	0.045	0.03	1.0		17	12	2.0	2.5		66	0.4		
C 276	0.01	0.025	0.015	0.08	0.5	16	54	1.0	16	2.5	5.5		4.0	0.35

Neben den Eigenschaften der Metalloberfläche müssen sämtliche Prozessparameter der Politur, wie die Elektrolyttemperatur, die Stromdichte, der Wassergehalt, der Metallionenanteil sowie die Konzentration der Zusatzstoffe des Elektrolyten ständig überwacht werden. In der Abbildung 3.32 sind zwei Aufnahmen von Hastelloy-Bändern zu sehen, bei denen die Elektropolitur eine hohe Defektdichte erzeugt hat und die so erzeugten Oberflächen für die Beschichtung mit dem MgO-ISD-Verfahren untauglich sind. Im linken Bild wurde das Band bei einer zu hohen Elektrolyttemperatur poliert, wodurch eine sehr wellige Oberfläche entstanden ist. Das rechte Bild zeigt dagegen eine Hastelloy-Charge die, durch einen speziellen Glühprozess vor der Politur, nur noch eine sehr inhomogene und geringe mechanische Festigkeit aufweist. Bei der Elektropolitur dieses speziellen Bandmaterials werden die Korngrenzen bevorzugt abgetragen, wodurch diese deutlich sichtbar werden.

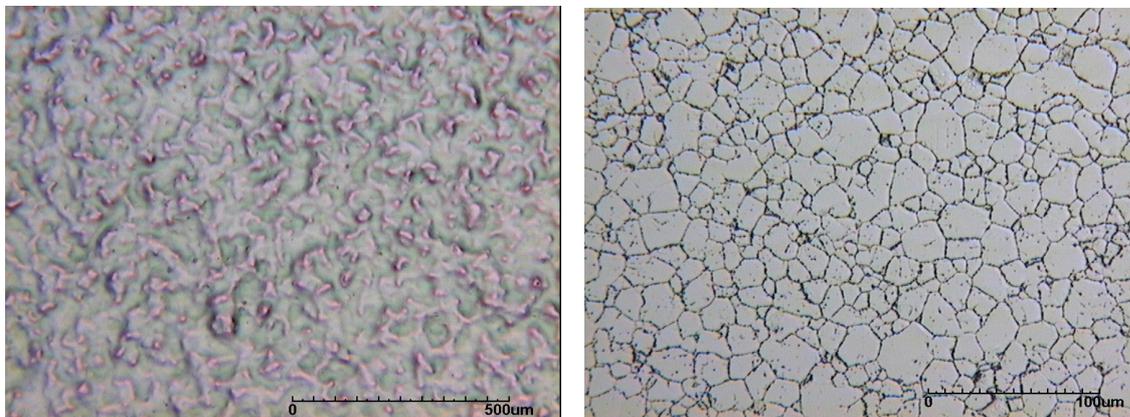


Abbildung 3.32: Lichtmikroskopaufnahmen elektropolierter Bänder mit extrem stark ausgebildeter Orangenhaut (links) und spezieller Schlussglühung vor der Politur (rechts)

Abbildung 3.33 zeigt die Oberfläche von zwei unterschiedlichen Legierungen nach der Elektropolitur. Im linken Teilbild ist die typische Orangenhaut zu sehen, wie sie bei der Elektropolitur von Bändern aus Nickelbasislegierungen, wie z.B. Hastelloy C 276, erzeugt wird. Im rechten Teilbild wurde unter gleichen Bedingungen ein normaler Edelstahl V2A mit Werkstoffnummer 1.4301 elektropoliert. Diese Stahlgruppe lässt sich aufgrund des deutlich höheren Kohlenstoffanteils nicht gleichwertig elektrochemisch

polieren. Deutlich sind viele kleine Punktdefekte zu erkennen, die bei der elektrochemischen Politur nicht abgetragen werden konnten.

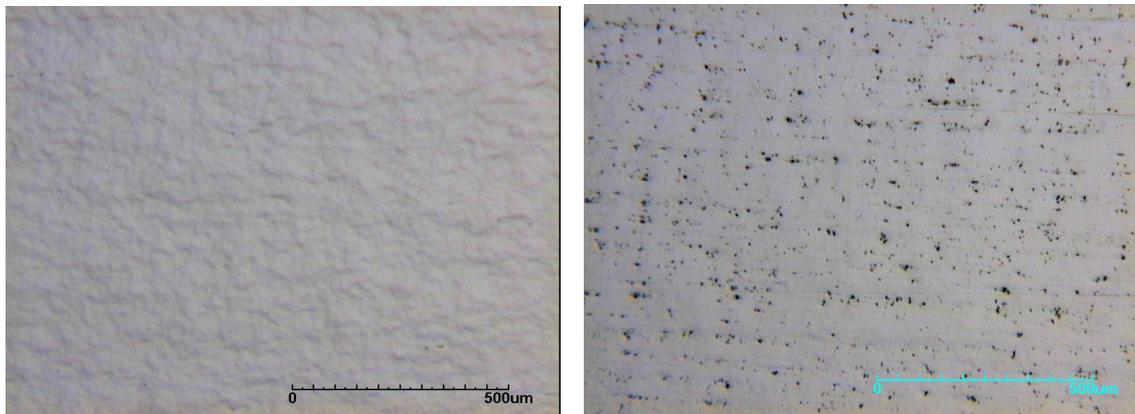


Abbildung 3.33: Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche eines elektropolierten Hastelloy-Bandes (links) und eines Edelstahl-Bandes aus V2A, 1.4301 (rechts)

Bei polierten Bändern aus Hastelloy C 276 sind mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops keine strukturbehaftete Bereiche mehr sichtbar. Somit erzeugt die Elektropolitur eine hinreichende gute Einglättung in Bereichen von wenigen Nanometern. Deswegen wurden elektropolierte Oberflächen mit einem AFM untersucht. In Abbildung 3.34 ist unter (a) eine AFM-Aufnahme eines unbehandelten und unter (b) eines elektrochemisch polierten Bandes zu sehen.

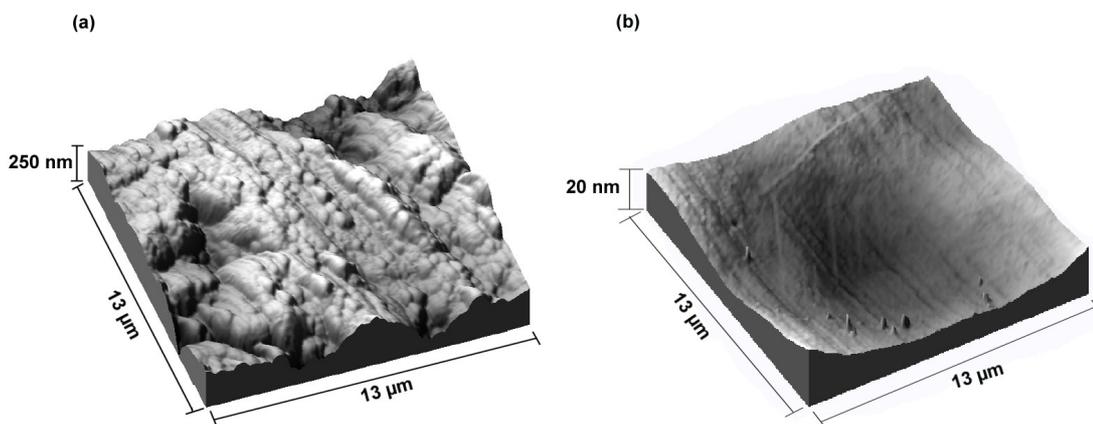


Abbildung 3.34: AFM-Aufnahmen der Oberflächen eines (a) unbehandelten und eines (b) elektropolierten Hastelloy Bandes

Deutlich ist die mikroskopische Einebnung erkennbar. Die Rauheitskenngröße Rz_1 konnte durch diese Politur deutlich von 250 nm auf 20 nm reduziert werden. So liegt die Abweichung der mikroskopischen Flächennormalen zur globalen Substratnormalen unter 1° [81]. Hierdurch ist gewährleistet, dass sehr viele benachbarte ISD-Säulen prak-

tisch unter einem identischen Depositionswinkel aufwachsen können und sich so eine gute biaxial texturierte Oberfläche während des Schichtwachstums ausbilden kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass aus den untersuchten Verfahren nur die Elektropolitur zur Oberflächenpräparation großflächiger technischer Substrate zur MgO-ISD-Beschichtung geeignet ist. Nur sie erzeugt Oberflächenrauheiten mit Winkelvariationen unter 1° . Aus diesem Grund stellt die konsequente Weiterentwicklung der Elektropolierertechnik den Grundstock für die Entwicklung einer HTS-Bandleiterproduktion auf MgO-ISD-Pufferbändern dar. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Elektropolieranlagen mit unterschiedlichen Stromeinspeisungen entwickelt und auf ihre Produktionstauglichkeit getestet. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über diese beiden Systeme.

3.2.5.2 Elektropolitur über eine Titanrolle

Für die Politur von Metallbändern mit einer Länge von bis 50 m wurde am Lehrstuhl eine Elektropolieranlage entwickelt. Diese Polieranlage wurde in einen Chemieabzug integriert, damit die bei der Politur freiwerdenden Aerosole des Elektrolyten nicht ins Labor entweichen können. Zur elektrischen Kontaktierung liegt das Band mit seiner Rückseite während der Politur auf einer großen Titanrolle auf, die wiederum an eine Gleichstromquelle angeschlossen ist. Dieses Verfahren wird notwendig wenn sehr dünne Metallbänder poliert werden müssen.

Bei den für die Elektropolitur von Metallbändern sonst üblichen Verfahren wird das Band ohne diesen rückseitigen Kontakt durch den Elektrolyten gezogen. Der Strom wird deshalb an Luft noch vor dem Einlaufen in den Polierbereich über Schleifkontakte in das Band eingespeist. Der Stromfluss muss dann lateral über das hochohmige Band transportiert werden, bis er schließlich in der Polierzelle über die Bandoberfläche in den Elektrolyten abfließen kann. Ein 10 mm breites und $25 \mu\text{m}$ dünnes Hastelloy-Band hat einen längenabhängigen elektrischen Widerstand von $50 \text{ m}\Omega/\text{cm}$. Bei einem Stromfluss von 10 A entsteht so eine Verlustleistung von $5 \text{ W}/\text{cm}$ Bandlänge. Diese Verlustleistung heizt das Band binnen kurzer Zeit auf mehr als 250°C auf, wodurch dieses beim Einlaufen in die Polierzelle den berührenden Elektrolyten verbrennt. Der Vorteil der direkten Einspeisung über eine Titanrolle besteht nun vor allem darin, dass auch solch dünne Bänder elektropoliert werden können, da sich die Kontaktfläche zwischen dem Band und der Titanrolle über den gesamten Polierbereich erstreckt. Der Strom fließt also direkt von der Titanrolle durch das Band in den Elektrolyten ab.

Bei einer Zugkraft von 20 N konnten so Polierströme von bis zu 15 A ins Band eingespeist werden, was über die Polierlänge von 34 cm einer Stromdichte von rund $50 \text{ A}/\text{dm}^2$ entspricht. Hieraus resultiert ein homogener Polierabtrag über die gesamte Bandbreite, ohne dass die Bandkanten zu stark verrunden. In Abbildung 3.35 ist eine Konstruktionskizze dieser Anlage zu sehen. Zur Reinigung des Bandes nach der Politur kommen auch hier wieder die bewährten Spülstraßen zum Einsatz.

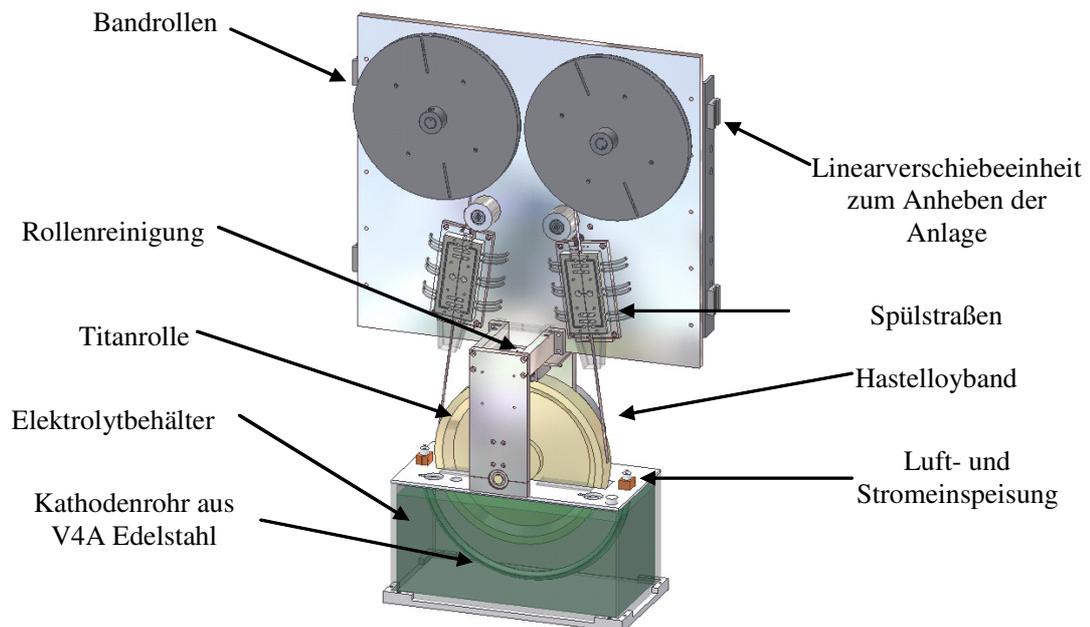


Abbildung 3.35: Darstellung der Elektropolieranlage mit einer großen Titanrolle über die das zu polierende Band als Anode kontaktiert wird

Während der kontinuierlichen Elektropolitur wird das zu polierende Band über die Titanrolle durch den Elektrolyten gezogen. Dabei befinden sich die Titanrolle und das Band auf positivem Potential und bilden zusammen die Anode. Da Titan keinen anodischen Materialabtrag in dem verwendeten Elektrolyten aufweist, sondern stattdessen nur eine dünne und aber noch elektrisch leitfähige Titanoxidschicht ausbildet, kann die Kontaktfläche auch über längere Zeit aufrechterhalten werden. Allerdings sind die Polierparameter wie Stromdichte und Elektrolyttemperatur so zu wählen, dass diese Oxidschicht nicht zu dick wird.

Die Entstehung der Titanoxidschicht ist nämlich stark potentialabhängig. Mit steigendem Spannungsabfall zwischen Titanrolle und dem direkt umgebenden Elektrolyten nimmt das Oxidwachstum dramatisch zu. Solange das zu polierende Band einen guten Kontakt zur Titanrolle besitzt, wird durch den ständigen Materialabtrag am Band eine Verarmungszone um die Titanrolle erzeugt, wodurch der effektive Spannungsabfall zu gering ist, um eine dicke Titanoxidschicht ausbilden zu können. Wird allerdings der Kontakt, sei es auch nur kurzfristig, zwischen Band und Titanrolle unterbrochen, fließt praktisch kein Strom mehr und somit liegt die Rolle auf vollem Einspeisepotential. Bei dieser Spannung oxidiert die Titanoberfläche binnen Bruchteilen einer Sekunde vollständig und ist danach elektrisch isolierend. Dies zieht dann eine aufwendige und teure mechanische Nachbearbeitung der Titanrolle durch Abschleifen oder Abdrehen der Oxidschicht nach sich.

Als Gegenelektrode, der sogenannten Katode, dient ein gebogenes Edelstahlrohr aus V4A, das sich direkt unterhalb der Titanrolle im Elektrolyten befindet. In diesem Rohr befinden sich viele kleine Löcher, aus denen Luft in den Elektrolyten geblasen wird.

Dies ist notwendig, da sich beim galvanischen Abtrag an den Elektroden Gasblasen aus Sauerstoff und Wasserstoff bilden und hierdurch eine Art Schaumschicht auf dem Band entsteht. Durch die zwangsweise erzeugte Bewegung im Polierbad erreicht man ein deutlich homogeneres Polierbild. Ohne Badbelüftung wachsen die Bläschen im Schaum immer weiter an, wodurch sie deutlich sichtbare Spuren auf den Bändern erzeugen.

Bei dieser Anlage kann mit einer Gleichspannung zwischen 8 V und 12 V eine temperaturabhängige Polierstromdichte zwischen 30 A/dm² und 50 A/dm² erzeugt werden. Der verwendete Elektrolyt mit der Bezeichnung E 260 wird gebrauchsfertig geliefert und besteht aus einer Mischung aus 25 %iger Schwefelsäure und 40 %iger Phosphorsäure, sowie den bereits erwähnten Zusatzstoffen für die Verbesserungen der Mikroentgratung [84]. Die Dichte des Elektrolyten beträgt bei Zimmertemperatur 1.720 g/cm³. Beim Erstgebrauch des bernsteinfarbenen Elektrolyten verfärbt sich dieser bereits nach kurzer Zeit durch den Eintrag von Nickel tiefgrün. Die galvanisch abgelösten Metallionen bilden im Elektrolyten zum Teil schwerlösliche Salze, die sich als Schlamm auf dem Boden des Behälters absetzen. Durch diesen Vorgang verbraucht sich der Elektrolyt mit der Zeit. Nach einer vorgegebenen Polierdauer, also einem bestimmten Eintrag von Nickel oder Eisen, muss der Elektrolyt ersetzt werden. Dabei kann der Elektrolyt laut Herstellerangaben nur ein bis zwei Gewichtsprozent Nickel und rund fünf Gewichtsprozent Eisen aufnehmen, bis diese Grenze erreicht ist. Da Hastelloy aber zur mehr als 50% aus Nickel besteht, ergibt sich damit ein nicht unerheblicher Elektrolytverbrauch, der als Vorrat während der Politur im Elektrolytbehälter zur Verfügung stehen muss. Für einen Polierabtrag von rund 25 µm für ein unbehandeltes und rund 10 µm für ein poliertes oder gewalztes Band wird eine Elektrolytmenge zwischen 3 l und 7 l pro 100 m poliertem Hastelloyband verbraucht. Daher wurde die Anlage mit einem Badvolumen von 12 l ausgelegt.

Die Viskosität, die elektrische Leitfähigkeit und das chemische Ätzverhalten des Elektrolyten sind stark temperaturabhängig. Dies hat zur Folge, dass der Elektrolyt vor der Politur mit zwei Quarztauchheizern auf die notwendige Poliertemperatur zwischen 40 °C und 60 °C aufgeheizt werden muss. Aufgrund der dabei entstehenden korrosiven und giftigen Dämpfe, wurde die Polieranlage in einen Chemieabzug eingebaut. Während des Poliervorganges benötigt der Elektrolyt dagegen eine zusätzliche Kühlung, da der Polierstrom über den elektrischen Widerstand des Elektrolyten diesen erwärmt. Hierzu wird in den Elektrolyten eine Kühlschlange aus Edelstahl eingebracht, durch die Kühlwasser zirkulieren kann. Dabei ist die Kühlung leicht überdimensioniert, so dass die beiden Tauchheizer, unabhängig vom Polierstrom, über eine externe Temperaturregelung die Solltemperatur des Elektrolyten einregeln können.

Durch den Einsatz einer Titanrolle mit einem Durchmesser von 300 mm war es möglich, die Lauffläche der Titanrollen außerhalb des Elektrolyten zu reinigen. Dies ist von großer Bedeutung, da sich bei der Elektropolitur zwischen dem Hastelloyband und der Titanrolle Salzkomplexe abscheiden. Bereits nach einigen Umdrehungen der Titanrolle

bildet sich eine dünne Salzkruste auf der Titanrolle, die den Stromtransport zwischen Band und Rolle behindert.

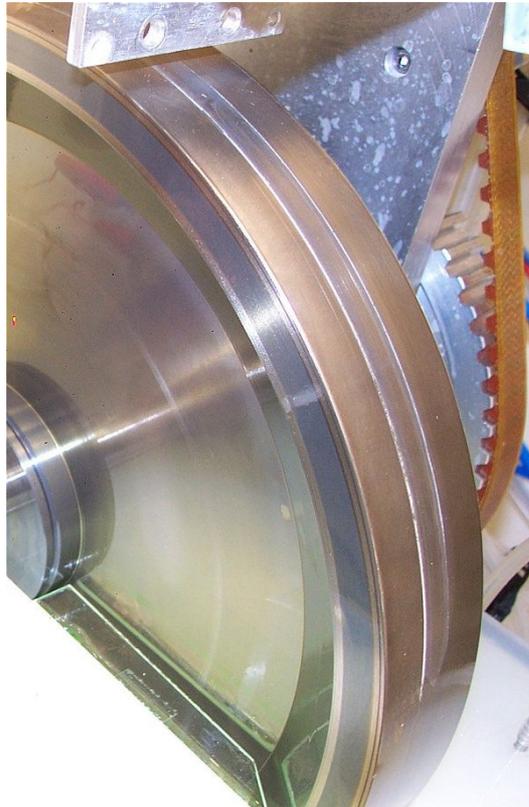


Abbildung 3.36: Fotografie der Titanrolle; auf der Lauffläche hat sich im Bereich der beiden Bandkanten ein sichtbarer Salzfilm gebildet; dieser verhindert mit zunehmender Dicke den elektrischen Kontakt zwischen der Rolle und dem zu polierendem Band

In Abbildung 3.36 ist eine Photographie dargestellt, die den typischen Salzfilm auf der Lauffläche zeigt. Ab einem gewissen Grad der Versalzung bilden sich in dieser schlecht leitfähigen Schicht aufgrund der steigenden Kontaktspannung zwischen Band und Rolle Spannungsüberschläge aus, die das Band punktuell auf die Titanrolle schweißen. Dies hat dann ein durchlöchertes Band und eine zerstörte Rollenoberfläche zur Folge. Um das Problem der Versalzung zu reduzieren, wurde für die Lauffläche der Titanrolle eine spezielle Reinigungseinheit entwickelt. In Abbildung 3.37 ist diese Einheit dargestellt. Ihr Funktionsprinzip beruht dabei auf dem des bereits bewährten Spülstraßenprinzips unter Abbildung 3.28.

Durch eine umlaufende Luftdichtung, bestehend aus vielen Luftdüsen in der inneren Nut, zwischen der Spüleinheit und der Rolle, wird das Aus- bzw. Eintreten von Wasser oder Elektrolyten durch diese Dichtungsfläche unterbunden. Dabei liegt die Spüleinheit mit einem definierten Anpressdruck über einen Viton-O-Ring in der äußeren Nut auf der Lauffläche auf. Der Anpressdruck wird gerade so gewählt, dass der Staudruck der Luftdichtung die Spüleinheit nur minimal anheben kann. Die Spüleinheit schwebt somit auf einem Luftpolster auf der Rollenoberfläche, welches gleichzeitig eine dauerhafte

Wasserdichtigkeit des Inneren Spülsystems darstellt. Über die Bohrung in der Mitte der Spüleinheit wird Wasser auf die Titanrolle eingeleitet und fließt anschließend zusammen mit einem Teil der Luft aus Düsen im Kanal zwischen Wassereinspeisung und Luftdichtung über Schläuche ab. Die Luftdichtung muss dem hydrostatischen Druck des Spülwassers standhalten können, da ansonsten Wasser über die Titanrolle in den Elektrolyten fließen würde. Die Salzsicht auf der Rolle löst sich in Wasser sehr rasch auf, so dass die Titanrolle ohne mechanische Bearbeitung nach Verlassen der Reinigungseinheit von Salzurückständen gereinigt werden kann. Durch diese Modifikation können, erstmals auch längere Bänder von über 20 m ohne die zuvor beschriebenen Defekte poliert werden.

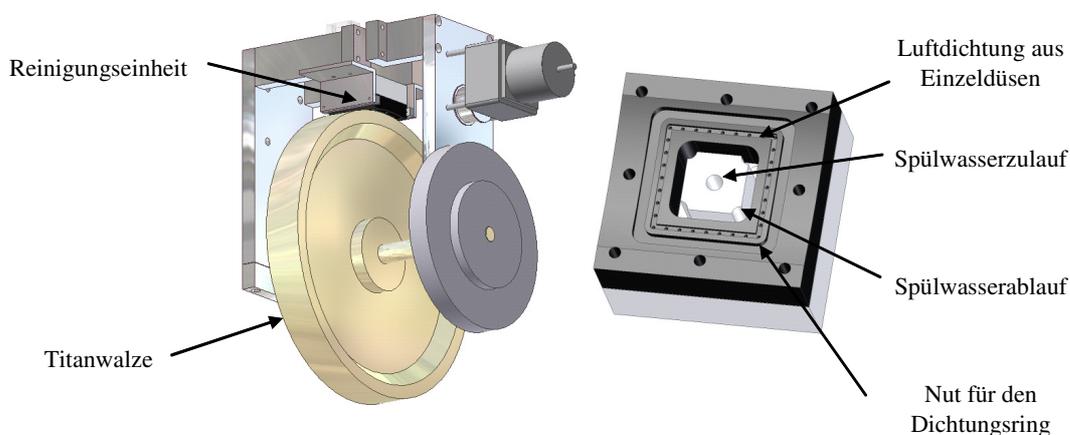


Abbildung 3.37: Detailansicht der Reinigungseinheit der Titanrolle zur Entfernung des Salzbelages während des Poliervorgangs

Bei der Elektropolitur werden mit dem Elektrolyten auch die darin enthaltenen Salze ausgetragen. Zwar wird in der Spülstraße der Elektrolyt beseitigt, jedoch fallen beim Spülen mit Wasser aus der so verdünnten Säurelösung kleinste Mengen an wasserunlöslichen Salzen aus, die sich nicht mehr von der Bandoberfläche entfernen lassen. Aus diesem Grund werden die polierten Bänder noch einmal zusätzlich durch die Ultraschallreinigungsanlage gezogen. Hierbei kommt nun als Reinigungsmittel 10%ige Salpetersäure als Dekapierlösung zum Einsatz. Aufgrund der dabei freiwerdenden gesundheitsschädlichen Dämpfe wurde dieser Reinigungsprozess ebenfalls in den Chemieabzug eingebaut. Die Salpetersäure wird dabei auf 50 °C erhitzt um eine maximale Reinigungswirkung zur erzielen. Wie bereits zuvor erwähnt, wird das Band auch hier nach dem Reinigungsprozess in einer Spülstraße von Säurerückständen befreit. Dabei kommt nun anstelle von Leitungswasser vollentsalztes Wasser aus einer Ionentauscherpatrone zum Einsatz.

Neben der Reinigung erzeugt dieser Prozessschritt eine chemisch stabile Oxidschicht auf dem Hastelloyband. Durch die Elektropolitur wurde die Passivierungsschicht vollständig entfernt. Durch die Behandlung in warmer und oxidierender Salpetersäure und

der anschließenden Spülung in vollentsalztem Wasser bildet sich rasch eine neue und sehr stabile Passivierungsschicht aus.

Bei einer Polierstrecke von 34 cm und je nach Vorbehandlung des Bandes einer notwendigen Polierdauer von zwei bis acht Minuten ergeben sich Bandgeschwindigkeiten zwischen 2.5 m/h und 10 m/h. Bei der Politur von sehr langen Bändern mit über 100 m stößt dieses Polierverfahren jedoch schnell an seine Grenzen. So kann zwar die Versalzung der Kontaktfläche wirksam verhindert werden, jedoch verschlechtert sich der Kontakt zwischen der Titanoberfläche und dem zu polierenden Band kontinuierlich, da sich immer ein Elektrolytfilm hinter dem Band befindet, der zur Oxidation der Titanoberfläche führen kann. Nach spätestens 50 m muss die Titanrolle abgeschliffen werden, was sich während der Politur nur schwer umsetzen lässt. Deswegen wurde für die Politur von langen Bändern ein weiteres Elektropolierverfahren entwickelt.

3.2.5.3 Elektropolitur mit galvanischer Stromeinspeisung

Für die Politur von Metallbändern mit einer Länge von über 200 m werden erfahrungsgemäß Poliergeschwindigkeiten von etwa 40 m/h benötigt. Um eine so große Prozessgeschwindigkeit erreichen zu können, muss deshalb die wirksame Fläche der Politur, also die Länge des gleichzeitig im Poliereingriff befindlichen Bandes, deutlich vergrößert werden. Bei der Verwendung einer Titanrolle müsste hierfür entweder der Rollendurchmesser vergrößert oder mehrere Titanrollen in Reihe geschaltet werden. Beide Varianten führen zu einem erheblichen technischen und materiellem Aufwand, wobei die Probleme mit der fortschreitenden Oxidation der Titanoberfläche ebenfalls nicht gelöst sind. Deshalb wurde bei Theva eine neue Elektropolieranlage entwickelt und aufgebaut, die auf einer anderen Form der anodischen Stromeinspeisung basiert. Bei diesem Anlagekonzept wird die Titanrolle durch eine weitere galvanische Zelle ersetzt. Der Strom wird also galvanisch in die Bandrückseite eingespeist.

In Abbildung 3.38 ist diese galvanische Einspeisung im Querschnitt dargestellt. In der Mitte der Polierzelle befindet sich das Band, das sich senkrecht zur Zeichenebene bewegt. Es trennt zwei Kammern voneinander, von denen in der oberen Kammer wie gewohnt die Bandvorderseite elektrochemisch poliert und in der unteren Kammer der dafür notwendige Polierstrom in die Bandrückseite eingespeist wird. Beide Kammern sind also über das Bandvolumen in Serie geschaltet. Durch diese elektrische Verbindung bilden die Bandoberflächen in den beiden Kammern die jeweilige Gegenelektrode zu den Einspeiseelektroden aus.

Die Bandrückseite bildet durch ihr zur Einspeiseanode negativeres Potential in der unteren Kammer die Katode aus, wodurch sich an der Bandrückseite durch Elektrolyse Wasserstoffgas bildet. Dagegen befindet sich die Bandvorderseite relativ zur Einspeisekatode in der oberen Zelle auf positiverem Potential und bildet so die Anode aus, an der die eigentliche Elektropolitur stattfindet. Ein Teil des bei der Politur freigesetzten Metallabtrags wandert im Elektrolyten potenzialbedingt an die Einspeisekatode und scheidet sich dort unter ausgeprägtem dendritischem Wachstum ab. Die Katodenbleche wei-

sen deshalb nach einer mehrstündigen Politur einen deutlich sichtbaren rostbraunen und schlammigen Belag auf, der sich in Leitungswasser nur teilweise auflösen lässt.

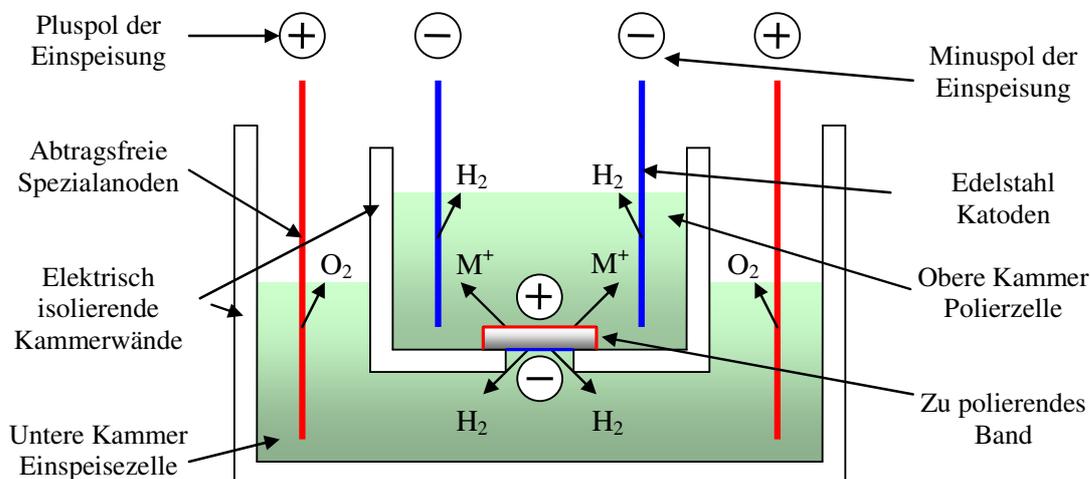


Abbildung 3.38: Skizze einer Polierzelle mit galvanischer Stromspeisung; die Anodenflächen sind in roter und die Katodenflächen in blauer Farbe dargestellt; Die untere Bandoberfläche wirkt als Kathode der Einspeisekammer, die obere als Anode der Polierkammer; die Einspeiseanode der unteren Kammer besteht aus inertem Material und wird nicht angegriffen; in der oberen Kammer wird dagegen die rot markierte Bandoberfläche elektrochemisch poliert

Die Bandrückseite verbleibt bei diesem Verfahren unpoliert und darf deswegen nicht wie die Katoden in der oberen Kammer durch unkontrollierbare Materialabscheidung aus den Elektrolyten verunreinigt werden. Dies würde aber geschehen, wenn sich die Einspeiseanode der unteren Kammer unter Stromwirkung im Elektrolyten zersetzt. Die Anode der unteren Kammer darf sich also nicht auflösen. Somit muss das Anodenmaterial einerseits gegen den elektrochemischen Abtrag stabil sein aber andererseits muss auch eine genügend große elektrische Leitfähigkeit zum Elektrolyten vorhanden sein. Neben dem Edelmetall Platin stellt noch eine spezielle Iridium-Mischoxid-Beschichtung eine solche inerte Anode dar. Diese Oxidbeschichtung wird bei hoher Temperatur an Luft in die Oberfläche eines Titanbleches eingebrannt, wodurch sich ein guter elektrischer Kontakt zwischen dem Mischoxid und dem Titanblech ergibt. Die Oberfläche der Beschichtung weist dabei eine tiefschwarze Färbung auf. Da aber Platin durch dessen katalytische Wirkung die Zusatzstoffe im Elektrolyten zersetzen könnte und als Edelmetall außerordentlich teuer ist, wurde deshalb auf beschichtete Titanbleche zurückgegriffen [85]. Durch diese Materialauswahl wird sichergestellt, dass bei der galvanischen Stromspeisung nur Elektrolyse in Form von Sauerstoffgasbildung an der Anode entstehen kann.

Die Trennung der Zellenräume zwischen den beiden Kammern wird wie in Abbildung 3.38 zu sehen ist, direkt durch die Bandunterseite realisiert. Das Band liegt an beiden Seiten in einer Breite von rund einem Millimeter auf einer Führungsschiene aus elekt-

risch isolierendem Kunststoff auf und trennt so die beiden Kammern untereinander ab. Dabei wird das Band kontinuierlich durch die Zelle gezogen. Die so erzeugte Flüssigkeitsdichtung ist aber nicht hundertprozentig perfekt und der Elektrolyt aus der oberen Kammer kann in geringen Mengen über die Banddichtung in die untere Kammer gelangen. Dies ist aber unschädlich, da sich in beiden Kammern der gleiche Elektrolyt befindet.

In Abbildung 3.39 ist die konstruktive Umsetzung dieses Zellentyps dargestellt. Um das Aufschwimmen des Bandes durch den Auftrieb des erzeugten Wasserstoffgases an der Bandunterseite zu vermeiden und damit auch die notwendige Dichtigkeit der Zellentrennung zu gewährleisten, wird der Flüssigkeitsspiegel der oberen Kammer im Vergleich zur unteren Kammer auf ein deutlich höheres Niveau eingestellt. Dies erfordert eine kontinuierliche Elektrolytumwälzung von der unteren in die obere Kammer. Die Elektrolytumwälzung erfolgt über eine chemiebeständige Kreiselpumpe, deren Förderleistung über einen sogenannten Frequenzumrichter stufenlos einstellbar ist. Durch den unterschiedlich großen hydrostatischen Druck in den beiden Kammern legt sich das Band automatisch an die Dichtungsflächen der Führungsschienen an.

Ein wichtiger Vorteil dieser Anordnung besteht nun gerade darin, dass die Länge dieser Polierzelle praktisch beliebig skalierbar ist. Damit ist es nun möglich, die wirksame Bandlänge der Elektropolitur ohne großen Aufwand deutlich zur vergrößern, wodurch sich die Prozessgeschwindigkeit im Vergleich zum Verfahren mit der Titanrolle beträchtlich erhöht.

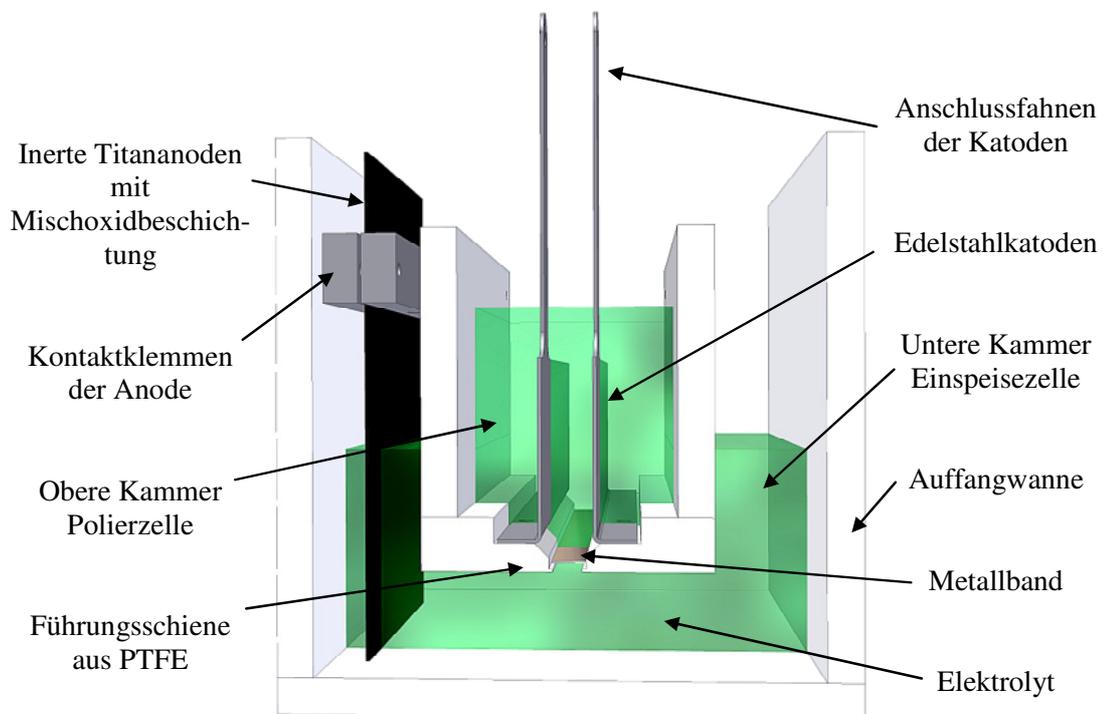


Abbildung 3.39: 3-D-Darstellung des Querschnitts einer Polierzelle mit einer galvanischen Bandrückseiteneinspeisung für 10 mm breite Bänder

In Abbildung 3.40 ist eine Konstruktionsskizze dieser neuen Polieranlage zu sehen. Die Stromspeisung erfolgt dabei über insgesamt acht Anoden und sechs Katodenpaare und erstreckt sich über einer Länge von 1.8 m. Damit ist die effektive Polierlänge rund sechsmal so groß wie bei der Polieranlage mit der Titanrolle. Mit allen notwendigen Einbauten für die Elektrolytumwälzung, die Bandreinigung und den beidseitigen Bandtransport beträgt die benötigte Arbeitslänge rund vier Meter und passt somit nicht mehr in einen normalen Chemieabzug. Deswegen wurde eine komplett neue Anlage mit Abluftsystem und allen sicherheitsrelevanten Installationen eines Galvaniksystems entwickelt.

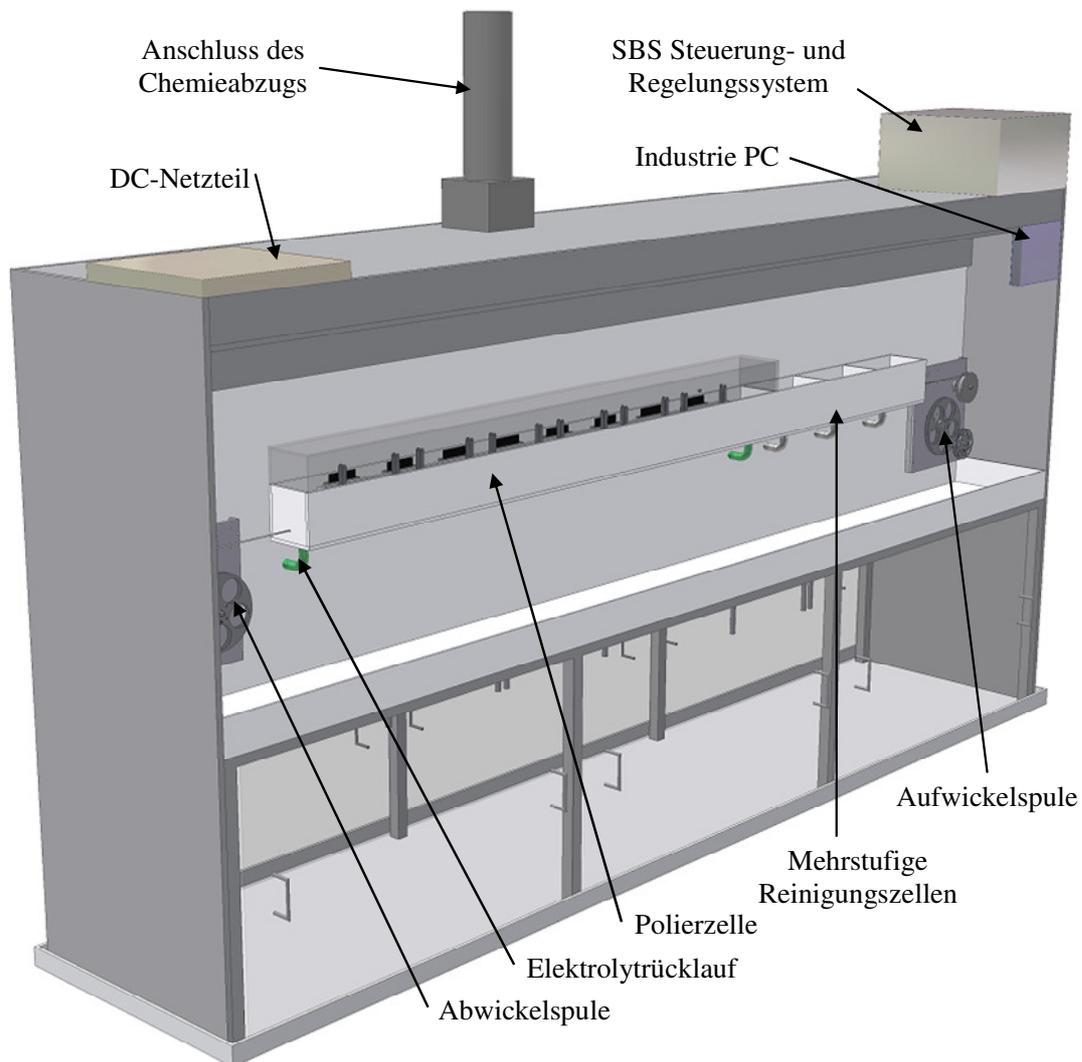


Abbildung 3.40: Konstruktionsskizze der Polieranlage mit galvanischer Stromspeisung

Wie bereits erwähnt ist die Einhaltung einer vorgegebenen Elektrolyttemperatur sehr wichtig. Bei der Konstruktion der neuen Anlage wurde die Elektrolyttemperierung mittels eines Gegenstromwärmetauschers über die sowieso notwendige Elektrolytumwälzung vorgenommen. Zusammen mit dem im Vorratbehälter befindlichem Elektrolyten

werden so insgesamt 100 kg Elektrolyt umgewälzt und auf 55 °C temperiert. Die Reinigung und Dekapierung der polierten Bänder wurde ebenfalls weiterentwickelt und erfolgt nun in einem einzigen Durchgang direkt im Anschluss an die Politur, so dass die polierten Bänder nach der Politur direkt für die ISD-Beschichtung bereitgestellt werden können.

Durch die Entwicklung der galvanischen Stromeinspeisung ist es nun möglich, auch Bänder mit mehrern hundert Metern Länge ohne Degradation der Stromeinspeisung polieren zu können. So konnten bei Polierströmen von bis zu 70 A je nach Oberflächenzustand der Bänder Prozessgeschwindigkeiten zwischen 20 m/h und 50 m/h erfolgreich umgesetzt werden. Dies ermöglicht es nun erstmals, auch Bänder mit einer Länge von bis zu 300 m defektfrei am Stück zu polieren.

Neben der Bandpräparation muss aber auch noch das ISD-Wachstum für die Beschichtung langer Bänder weiterentwickelt werden. Das nächste Kapitel gibt einen detaillierten Überblick über die durchgeführten Vorstudien zum MgO-ISD-Wachstum.

3.3 MgO-ISD-Beschichtung in der ISD-Versuchsanlage

Für die biaxiale Texturausbildung stellt das homoepitaktische Schichtwachstum der ISD-Säulen eine Grundvoraussetzung dar. Um dieses zu erreichen müssen mehrere voneinander abhängige Beschichtungsparameter optimiert werden. Das Ziel der Weiterentwicklung des MgO-Beschichtungsverfahrens besteht vor allem in der zeitnahen Umsetzung des bekannten ISD-Verfahrens hin zu einem schnellen und zuverlässigen Pufferherstellungsverfahren für die Beschichtung technischer Substrate, das sich durch eine zuverlässige und qualitativ hochwertige Texturbildung mit einer für den kommerziellen Einsatz hinreichenden Prozessgeschwindigkeit auszeichnet. Dabei bilden die hier gewonnen Erkenntnisse eine wichtige Basis für die Entwicklung einer ISD-Bandleiterbeschichtungsanlage wie sie für die Herstellung von HTS-Bandleitern notwendig ist.

Bei der Festlegung des Anlagenkonzepts für die statische Beschichtung von kleinen Bandproben und von flächigen Substraten wird zur Beschleunigung des Verfahrens das Hauptaugenmerk auf möglichst kleine Rüst- und Abpumpzeiten gelegt. Dabei stehen bei der Planung der Anlagenkonzeption vor allem die besonderen Anforderungen einer MgO-Verdampferquelle für die Herstellung von MgO-Filmen bei großen Aufdampfzeiten und den damit verbundenen Prozessanforderungen im Vordergrund. Eine wichtige Anforderung an das Anlagekonzept stellt zudem die Möglichkeit dar, die für die Ausbildung der biaxialen Textur erforderlichen Parameter, wie z.B. die Substrattemperatur, während des gesamten Prozesses steuern und überwachen zu können um das dabei auftretende Wachstumsverhalten besser als bis bisher bewerten zu können. Dieses entwickelte Anlagenkonzept wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3.3.1 Aufbau der ISD-Versuchsanlage

Zur Herstellung biaxial texturierter Pufferschichten wurde eine bereits vorhandene Vakuumbeschichtungsanlage modifiziert. In dieser Vakuumanlage wurde bereits früher das MgO-ISD-Verfahren auf Kleinproben durch Markus Bauer [17] und durch Ralf Metzger [38] entwickelt. Um einen möglichst großen Probendurchsatz realisieren zu können, dürfen die Rüst- und vor allem die Abpumpzeiten den Ablauf des Beschichtungsprozess nicht dominieren. So benötigte früher ein einzelner Beschichtungszyklus durch die aufwändige Wartung und Reinigung mit einem mehrtätigen Pumpvorgang rund vier Tage. Neben der Verkürzung der reinen Wartungszeiten müssen vor allem die speziellen thermischen Anforderungen, wie sie beim Hochratenverdampfen unter Kapitel 3.1.2 beschrieben wurden, bei der Entwicklung des Anlagenkonzepts berücksichtigt werden.

Für eine übliche MgO-ISD-Beschichtung werden zwischen 2 cm³ und 5 cm³ MgO-Granulat verdampft. Da sich so bereits nach einigen Beschichtungen vor allem in der unmittelbaren Umgebung der Quelle massive Verunreinigungen aus porösen, stark hygroskopischen MgO-Schichten mit Materialstärken von einigen Millimetern bilden, werden beim Öffnen des Vakuumsystems der in der Luft enthaltene Wasserdampf und Kohlendioxid in den rauen Schichten absorbiert. Im Laufe der Zeit bildete sich vor allem in den amorphen Schichten Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) und Magnesiumcarbonat (MgCO₃).

Beim Abpumpen der Vakuumkammer wird zunächst nur der schwach gebundene Wasserdampf aus dem hygroskopischen Magnesiumoxid freigesetzt, so dass sich bereits nach wenigen Stunden Kammerdrücke von weniger als 1·10⁻⁵ mbar erreichen lassen. Da aber Magnesiumhydroxid bei Temperaturen oberhalb von 350 °C instabil wird, beginnt es sich langsam zu zersetzen. Bei Temperaturen von rund 600 °C liegt dann nur noch Magnesiumoxid vor, da der gesamte Wasseranteil des Magnesiumhydroxids in Form von Wasserdampf freigesetzt wurde. Magnesiumcarbonat zerfällt unter Abgabe von Kohlendioxid bei geringfügig höheren Temperaturen und zersetzt sich dann bei rund 800 °C vollständig. Temperaturen von über 350 °C, wie sie in der direkten Umgebung der Elektronenstrahlquelle bei der MgO-ISD-Hochratenbeschichtung leicht auftreten können, führen also während der Beschichtung durch die Rückumsetzung von Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat zur kontinuierlichen Freisetzung von Wasserdampf und Kohlenmonoxid.

Diese Gasfreisetzung bildet einen erheblichen Hintergrunddruck während der Vakuumbeschichtung. Vor allem Wasserdampf kann das MgO-ISD-Wachstum erheblich stören, da die Temperatur des ISD-Substrats bei der Beschichtung im Vergleich zur Umsetzungstemperatur von Magnesiumhydroxid sehr niedrig ist. Auf dem kalten Substrat mit einer Temperatur zwischen 30 °C und maximal 80 °C kann Wasserdampf anstelle von Sauerstoff in die ISD-Schicht eingebaut werden, wodurch das kristalline Wachstum stark gestört wird. Magnesiumhydroxid wächst in Form einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung auf, welche nicht mit der NaCl-Struktur des MgO überstimmt. Aus diesem

Grund stellt der „kalte“ MgO-ISD-Beschichtungsprozess deutlich höhere Anforderungen an das Vakuum als der MgO-Deckschicht-Prozess oder die HTS-Herstellung. Letztere werden ausschließlich bei Temperaturen von über 650 °C und damit oberhalb der Umsetzungstemperaturen durchgeführt. So können MgO-Deckschichten ohne Qualitätseinbußen bei einem Prozessgasdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar mit einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt werden [78]. Für die MgO-ISD-Beschichtung auf einem kalten Substrat ist dagegen ein Hintergrunddruck von unter $5 \cdot 10^{-6}$ mbar notwendig, um das einkristalline MgO-Wachstum gewährleisten zu können. Aus diesem Grund wurde bei der Planung der Anlagenkonstruktion großer Wert auf die räumlich Trennung des Beschichtungsraumes von der MgO-Quelle gelegt. Dies ist zwingend erforderlich um den für die Entwicklung nötigen Probendurchsatz ermöglichen zu können. Hierfür wurde auf der Quellenkammer eine weitere Vakuumkammer, die sogenannte Probenkammer, aufgesetzt die über einen vakuumdichten Schieber von der Quellenkammer abgetrennt ist. In Abbildung 3.41 ist dieses Kammerprinzip zu sehen.

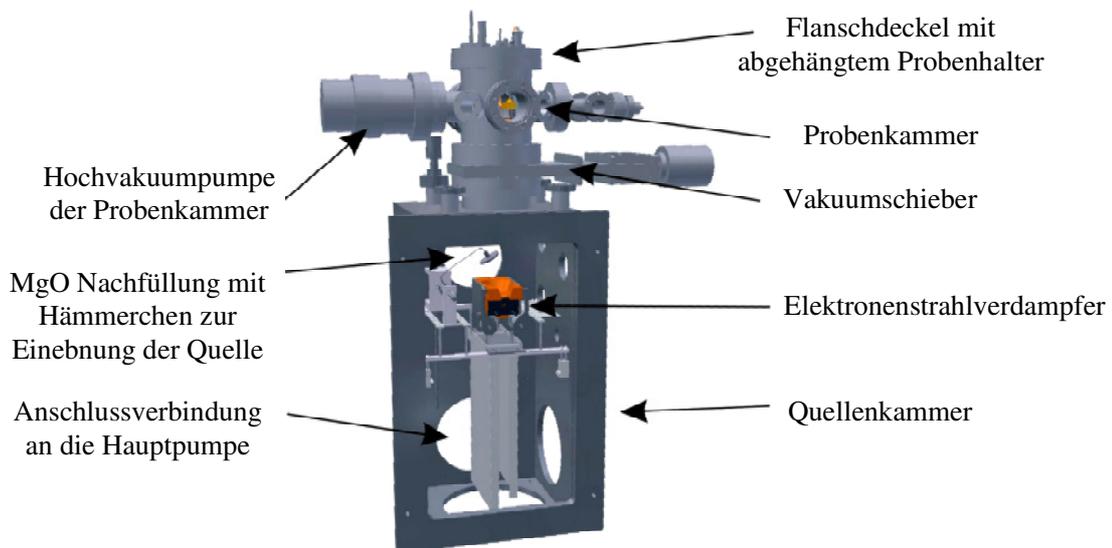


Abbildung 3.41: Konstruktionszeichnung des Zwei-Kammer-Systems zur Herstellung von MgO-ISD-Pufferschichten

Durch den großen Abstand zwischen Quelle und Substrat von rund 40 cm und eine zusätzliche Dampfblende weist die Probenkammer im Gegensatz zur Quellenkammer nur eine sehr geringe Verschmutzung auf. Dies ermöglicht eine rasche und unkomplizierte Reinigung des Probenraums. Beide Kammern lassen sich getrennt über Turbopumpen evakuieren und werden erst mit dem Unterschreiten eines bestimmten Druckes über das Öffnen des Schiebers miteinander verbunden. Solange die Quellenkammer geschlossen bleibt, reduziert sich die notwendige Rüstzeit nur noch auf die Wartungs- und Pumpzeit der deutlich kleineren Probenkammer.

Die größere Quellenkammer wird über zwei Turbomolekularpumpen evakuiert, die zusammen eine effektive Saugleistung von 1300 l/s aufweisen. Zusätzlich ist es möglich

die Kammerwandkühlung vom restlichen Kühlwasserkreislauf zu trennen und an einen geschlossenen Heizkreislauf anzuschließen. Hierdurch können während der Wartung der Hauptkammer die Außenwände und alle Flansche auf bis zu 90 °C beheizt werden. Der Startdruck des ISD-Prozesses von unter $1 \cdot 10^{-7}$ mbar wird damit bereits nach der halben Pumpzeit von rund zwei Tagen erreicht. In der Quellenkammer befindet sich ein kleiner Elektronenstrahlverdampfer mit einer 270°-Strahlablenkung und einer Heizleistung von 4 kW die aus einer Beschleunigungsspannung von bis zu 8 kV bei einem Emissionsstrom von bis zu 500 mA erzeugt wird [86]. Das benutzbare Tiegelvolumen beträgt nur rund 10 cm³ und ist in Abbildung 3.42 als Fotografie zu sehen.

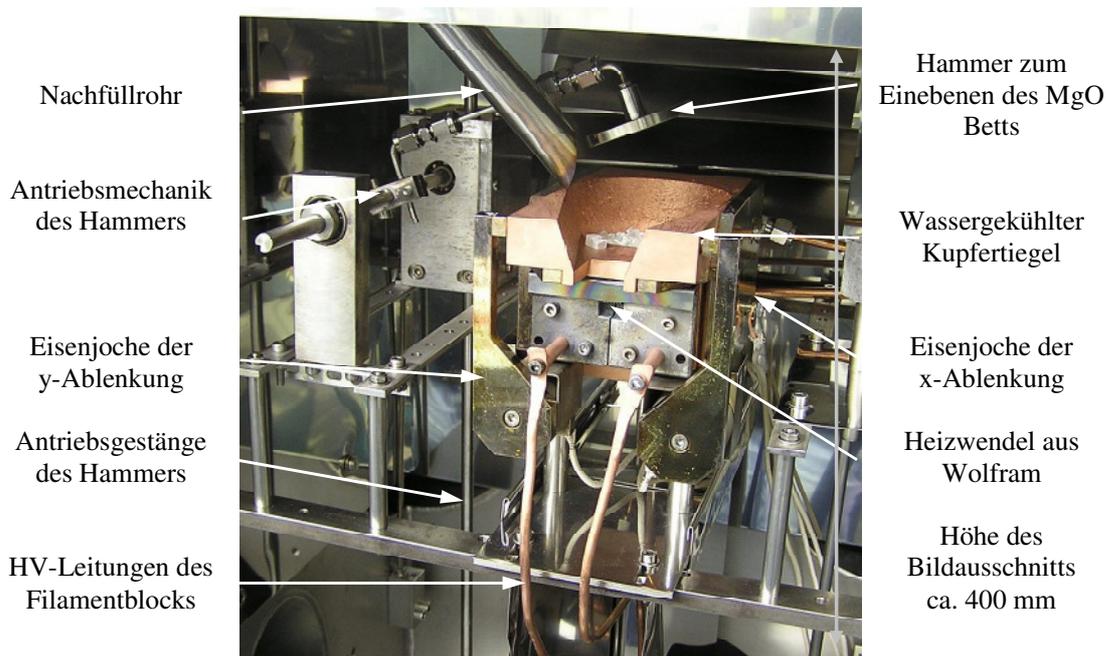


Abbildung 3.42: Fotografie der Quellenkammer der ISD-Versuchsanlage mit der MgO-Nachfüllung und der MgO-Betteinebnung

Wie bereits erwähnt, werden für eine übliche MgO-ISD-Beschichtung bis zu 5 cm³ MgO-Granulat verdampft. Damit müsste im Prinzip nach jeder Beschichtung die Quellenkammer geöffnet und der Verdampfer gewartet werden. Um trotzdem die Quellenkammer nur selten öffnen zu müssen, verfügt die Anlage oberhalb des Verdampfertiegels über ein MgO-Reservoir mit einem Volumen rund 100 cm³ das aus einem liegenden Edelstahlrohr mit einer eingebauten Förderschnecke besteht. Durch die Rotation des Rohres wird so das MgO-Granulat über eine einfache Rohrrutsche direkt in den Quellentiegel befördert. In Abbildung 3.42 ist diese Rutsche in der Mitte des oberen Bildrandes zu erkennen. Über einen kleinen, beweglichen Hammer kann das Verdampferbett nach dem Füllen des Tiegels wieder eingeebnet werden, so dass große Lücken im Tiegelgranulat vermieden werden.

Das MgO-Reservoir kann so erneuert werden, ohne die Quellenkammer zu kontaminieren. Hierzu wird die Kammer zunächst mit trockenem Inertgas geflutet und unter einem

leichten Überdruck gehalten um das Rohr aus dem Anbauflansch der Anlage entnehmen und es gegen ein neu befülltes Rohr austauschen zu können. Das trockene Inertgas lässt sich im Gegensatz zu feuchter Luft sehr schnell abpumpen, so dass bereits direkt nach dem Hochfahren der Turbopumpen, also nach ca. 30 Minuten, ein hinreichend kleiner Prozessdruck von unter $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht wird. Beim Hochfahren der MgO-Quelle treten zu Beginn sehr häufig Überschlüge an den Hochspannung führenden Bauteilen auf, wodurch die Verdampferleistung zu Beginn nur sehr langsam gesteigert werden kann. Je nach Verschmutzungsgrad benötigt dieses stufenweise Hochfahren des Elektronenstrahlverdampfers bis zu 20 Minuten um einen für den Beschichtungsprozess hinreichend stabilen Prozess gewährleisten zu können. Zusätzlich befindet sich über der Quelle eine drehbare Abschattungsvorrichtung die den direkten Dampfweg zwischen Quelle und Substrat unterbrechen kann. Während des Hochfahrens der Quelle schützt diese Vorrichtung auch den Vakuumschieber vor einer zu starken Verschmutzung. Mit Hilfe der MgO-Nachfüllung ist es möglich, bis zu 50 Einzelbeschichtungen durchführen zu können, ohne die Quellenkammer zu Öffnen.

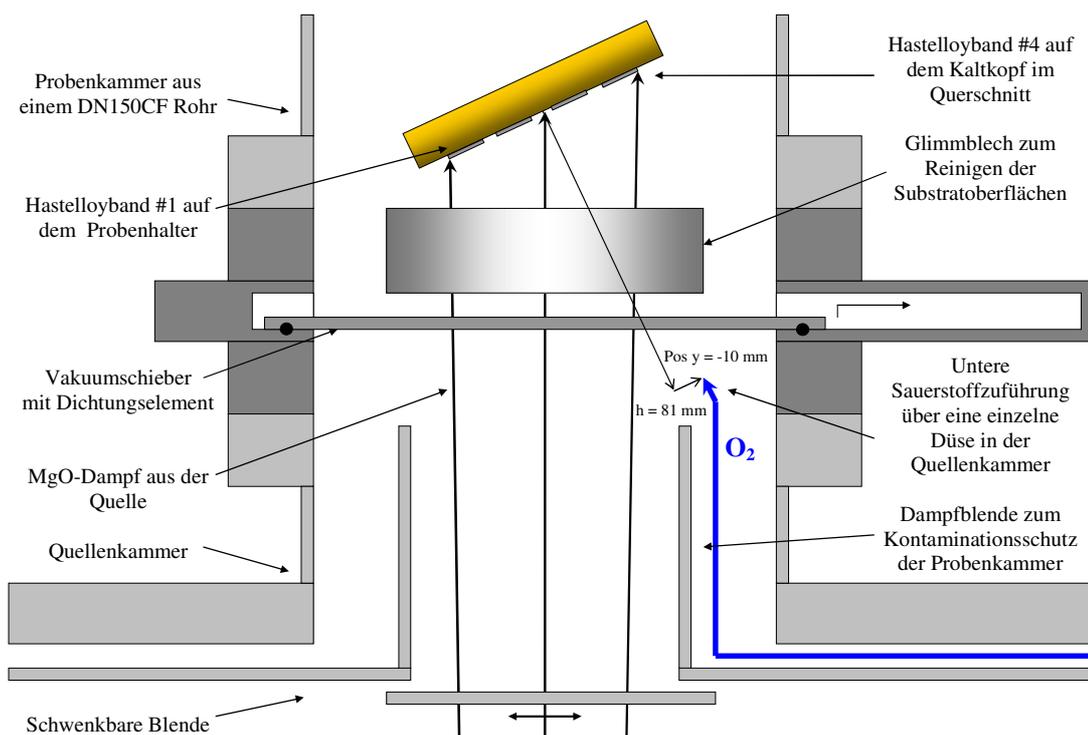


Abbildung 3.43: Querschnittszeichnung durch den DN150CF-Vakuumschieber, der die Probenkammer von der Quellenkammer abtrennt; die Sauerstoffzufuhr auf das Substrat wird dabei über eine Düse in der Quellenkammer vorgenommen

Der während der Beschichtung notwendige Sauerstoff wird über eine einzelne Düse mit einer Bohrung von 0.2 mm bereitgestellt. Diese Düse befindet sich aus Platzgründen ebenfalls in der Quellenkammer direkt unterhalb des Schieberventils und ist so ausge-

richtet, dass die Düse bei geöffnetem Schieber direkt auf das Substrat weist. Der Sauerstofffluss kann über zwei verschiedene Massenflussregler von 0.15 sccm¹ bis 10 sccm und von 0.5 sccm bis 20 sccm geregelt werden. Trotz der Aufteilung in diese zwei Kammern kann die Funktion der Verdampferquelle durch die Sauerstoffeinspeisung in der Quellenkammer unabhängig vom Zustand der Probenkammer eingefahren werden.

Weiterhin wird durch die Trennung der beiden Kammern mittels den UHV-Schieber die Probenkammer thermisch sehr gut von der Quellenkammer entkoppelt. Hierdurch heizen sich die Substrate während der Beschichtung in der Probenkammer deutlich weniger auf. Über ein Quadrupol-Massenspektrometer findet zusätzlich eine Restgasanalyse statt. Wie in Abbildung 3.44 zu sehen ist, wurde die gesamte Probenhaltereinheit an einen Flanschdeckel montiert. Durch diese Bauweise ist es möglich, sämtliche Einbauten für den Wechsel der Substrate aus der Kammer herauszuheben und außerhalb der Kammer zu warten. Zusätzlich kann die problemlose Reinigung der Wände der dann vollständig leeren Probenkammer erfolgen.

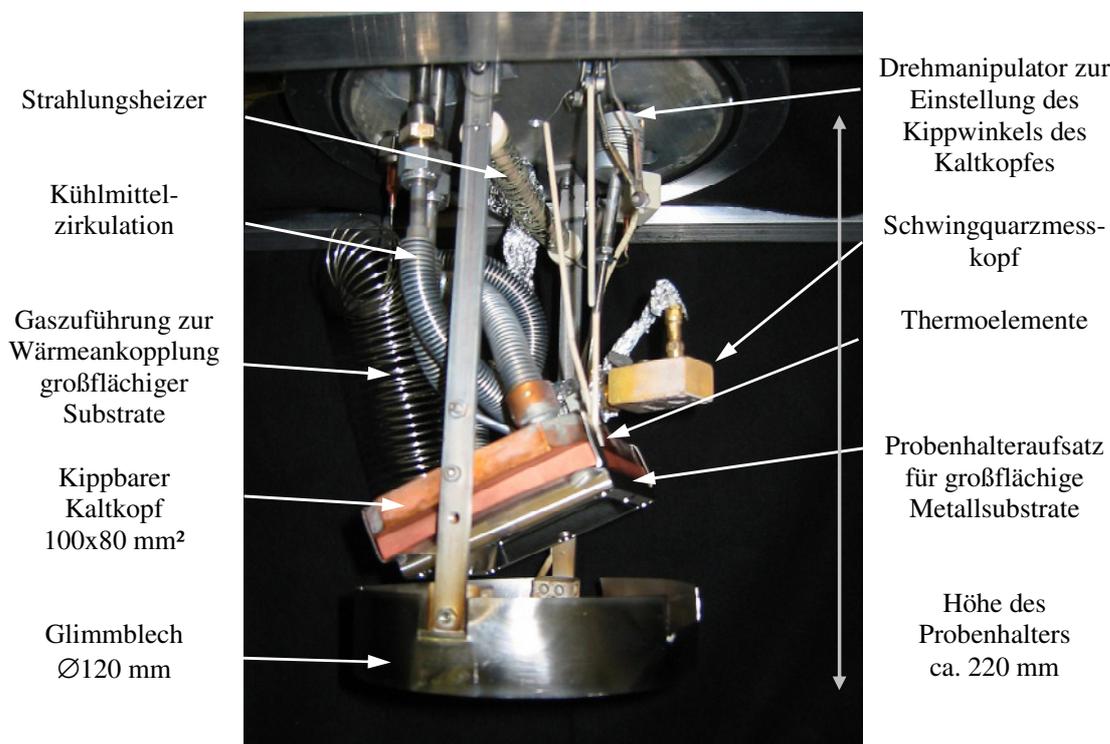


Abbildung 3.44: Fotografie der Probenhaltereinheit; die Manipulation und Versorgung der Einheit findet über vakuumdichte Durchführungen im Flanschdeckel statt

Zur Evakuierung der Probenkammer stehen zwei Turbomolekularpumpen zur Verfügung, die zusammen über ein effektives Saugvermögen von 360 l/s verfügen. Um die Kontamination der Quellenkammer weitestgehend zu vermeiden, wird der Vakuumschieber zwischen den beiden Kammern erst nach dem Erreichen eines Probenkammer-

¹ Standard Cubic Centimeters per Minute; 1 sccm = 1/60 mbar·l/s

drucks von weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar geöffnet. Dieser Startdruck wird in der Probenkammer bereits nach nur zwei bis drei Stunden erreicht. Damit ist es möglich bis zu drei Beschichtungen pro Arbeitstag durchzuführen. Über eine Vakuum-Drehdurchführung kann mit Hilfe eines Spindelantriebs der Depositionswinkel des kühlbaren Probenhalters zwischen -10° und $+50^\circ$ auch während der Beschichtung verändert werden. Um in der Auswahl der Substratmaterialien und auch deren Formgebung möglichst flexibel zu sein, wurde ein modulares System aus einem drehbaren Kaltkopf entwickelt, auf dem sehr einfach unterschiedliche Einsatzhalter montiert werden können. Dieser Kaltkopf besteht aus einem 6×10 cm großen Kupferblock, in den durch einen mäanderförmigen Kühlkanal entweder Wasser oder auch flüssiger Stickstoff geleitet werden kann.

Die zugehörigen Anschlüsse auf dem Flanschdeckel sind durch flexible Wellschläuche mit dem Kühlkopf verbunden. Die Betriebstemperatur des Kühlmittels kann zwischen 77 K für flüssigen Stickstoff und -18°C bis $+80^\circ\text{C}$ mit einer frostsicheren Kühlflüssigkeit eingeregelt werden. Auf diesem Kaltkopf können verschiedene Probenhalter für Bänder oder großflächige Substrate mit Klemmen befestigt werden. Durch eine dünne Vakuumfettschicht zwischen dem Probenhalter und Kaltkopf wird eine hinreichend gute Wärmeankopplung auch unter Vakuumbedingungen gewährleistet.

Für die Ratenmessung und -Regelung befindet sich oberhalb des Substrats ein handelsübliches Schwingquarzmesssystem. Zur Temperaturstabilisierung wird der Schwingquarzhalter ebenfalls gekühlt. Um die Pumpzeit der Probenkammer weiter reduzieren zu können, wurde ein zusätzlicher Strahlungsheizer oberhalb des Kühlkopfes installiert. Die Temperaturen von Kaltkopf und Probenhalter bzw. Substrat werden durch zwei Thermoelemente des Typs K gemessen. Durch die Verwendung dünner Drähte bieten diese Thermoelemente neben ihrer großen Empfindlichkeit auch den Vorteil einer sehr geringen Wärmekapazität und erlauben so eine hinreichend genaue Temperaturmessung. Des Weiteren ist es möglich diese Elemente direkt auf die Oberfläche von Metallsubstraten mittels Punktschweißen aufzubringen.

Mit Hilfe dieses Aufbaus ließ sich die Herstellung der Wachstumsbedingungen sowie die Ausbildung der biaxialen Textur anhand einer Vielzahl von Parametern untersuchen und bewerten. Das Qualitätsniveau der ISD-Pufferschicht konnte dabei kontinuierlich verbessert werden, wodurch sich auch die Reproduzierbarkeit des ISD-Wachstums erhöhte. Für die Untersuchung der ISD-Beschichtungsparameter kamen hauptsächlich polierte Hastelloybänder zum Einsatz, da diese durch die eigene Bandpolitur bei gleichbleibender Qualität in großem Umfang zur Verfügung standen. Für diese Bandproben wurde ein spezieller Probeneinsatzhalter entwickelt, der insgesamt vier 10 mm breite Bänder mit einer Länge von 85 mm aufnehmen kann. Dabei wurden auch die Bänder selber über einen Klemmmechanismus mit ihrer Rückseite am Kaltkopf thermisch angekoppelt. Durch die Auswertung der vier Bänder konnte das ISD-Wachstum auf einem Beschichtungsbereich von 85×60 mm² untersucht und bewertet werden. Die Erkenntnisse aus diesen Beschichtungen über das MgO-ISD-Wachstum sind in den folgenden Ka-

piteln dargestellt. Zu Beginn wurde der Einfluss der MgO-Dampfquelle auf das kristalline Wachstum der ISD-Schicht untersucht.

3.3.2 Einfluss der MgO-Quelle beim ISD-Verfahren

Alle MgO-Dünnschichten wurden ausschließlich mit PVD-Verfahren hergestellt. Die Vakuumdeposition von MgO für die ISD-Schicht wurde dabei mit Elektronenstrahlverdampfern hergestellt, in denen aus einem nachfüllbaren Tiegel granulare MgO-Einkristalle von 1 bis 5 mm Größe durch Sublimation unterhalb des Schmelzpunktes von MgO (2850 °C) verdampft wurden.

Für die Beschichtung der HTS-Filme kamen zwei unterschiedliche PVD-Verfahren zum Einsatz. Für die Beschichtungen von Kurz- und Kleinproben bis zu 20cm Länge standen mehrere Drehtelleranlagen zur Verfügung. Diese verwenden resistiv geheizte Schiffchen, in denen die metallischen Konstituenten der HTS-Schicht, z.B. Yttrium, Barium und Kupfer, durch thermisch reaktives Co-Verdampfen abgeschieden und oxidiert werden [87]. Für die Beschichtungen langer Bänder kam eine eigens entwickelte Verdampfertechnik zum Einsatz, die anstelle der einzelnen Metalle direkt feines Granulat aus ReBCO mittels einer starken Elektronenstrahlquelle kontinuierlich verdampfen kann [20], [35].

3.3.2.1 Aufdampfbedingungen im Hochvakuum

Da aus der Dampfquelle rein stöchiometrisches MgO teilweise in atomarer (Mg + O) und teilweise in molekularer Form (MgO) emittiert wird, kann der zusätzlich über die Düsen eingeleitete Sauerstoff in Summe nicht in die Schicht eingebaut werden und fällt als Gasballast für das Vakuumpumpensystem an. Dies erhöht den Gasdruck in der Vakuumanlage und ermöglicht die Streuung des MgO-Dampfes an diesen Sauerstoffmolekülen. Das ISD-Verfahren basiert auf dem evolutionären Wachstum einkristalliner Wachstumskeime mit einer bestimmten Vorzugsorientierung. Dies geschieht durch gezielte geometrische Abschattung von fehlorientierten Säulen während des Schichtwachstums. Um diesen Abschattungseffekt durch physikalisches Aufdampfen realisieren zu können, darf sich der MgO-Dampf aus der Quelle nur geradlinig zum Substrat ausbreiten. Wird diese lineare Ausbreitung durch Streuung an Gasteilchen zu stark gestört, trifft der Dampf aus willkürlichen Richtungen auf das Substrat und zerstört damit das Wachstum einer biaxialen Textur.

Dabei skaliert der benötigte Sauerstofffluss direkt proportional mit der Aufdampffläche und zusätzlich mit der Aufdampfrate. Dies hat zur Folge, dass für eine großflächige Beschichtung, wie sie für die Bandleiterherstellung zwingend notwendig ist, auch eine relative große Saugleistung installiert werden muss. Für die Abschätzung des zulässigen Vakuumdruckes kann die mittlere freie Weglänge λ des Prozessgases herangezogen werden. Dabei gibt λ die mittlere Wegstrecke an, die ein Gasteilchen zurücklegt, bis es mit einem weiteren Teilchen zusammenstößt. Diese ist nach Gleichung (3.1)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\pi}d^2} \quad (3.1)$$

indirekt proportional zur Dichte der Gasteilchen n und des Quadrats des Teilchendurchmessers. Mit $p = nk_B T$ ist die mittlere freie Weglänge also indirekt proportional zum herrschenden Prozessgasdruck.

Bei einem Druck von 10^{-4} mbar bei Zimmertemperatur ergibt sich für Sauerstoff eine mittlere freie Weglänge von rund 66 cm [88]. Der typische Abstand zwischen Quelle und Substrat beträgt rund 40 cm, um auch auf größeren Flächen hinreichend homogene Schichtdicken erreichen zu können. Neben der Streuung im Prozessgas gibt es weitere Effekte, die eine indirekte und damit unerwünschte Abscheidung von Magnesium auf dem Substrat ermöglichen. Der Prozessgasdruck sollte also unter 10^{-4} mbar liegen, um die Streuung des MgO-Dampfes auf dem Weg zum Substrat zu vermeiden.

3.3.2.2 Druckverhältnisse in der MgO-Verdampferquelle

Da MgO-ISD mit einer sehr hohen Abscheiderate aus einer kleinen Quellenfläche mit nur ein bis zwei cm^2 hergestellt wird, ergibt sich ein sehr hoher Dampfdruck in der Quelle. Für die Massenbelegungsrate des Substrathalbraumes bei kugelsymmetrischer Abstrahlung der Quelle

$$\frac{dm}{A \cdot dt} = \frac{2\pi r^2 \cdot R_{\text{Substrat}} \cdot \rho_{\text{MgO}}}{A_{\text{Quelle}}} \quad (3.2)$$

ergibt sich mit dem Abstand $r = 40$ cm von Quelle zum Substrat, der Rate am Substrat $R_{\text{Substrat}} = 20$ nm/s, der Quellenfläche $A_{\text{Quelle}} = 2$ cm^2 und der Dichte $\rho_{\text{MgO}} = 3,58$ g/cm^3 eine spezifische Massenverlustrate der Quellenoberfläche von 18 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

Über die Herz-Knudsen-Gleichung für die flächenbezogene Massenflussdichte

$$(j_m)_{\text{max}} = \sigma_k \cdot p_s \sqrt{\frac{M_r}{2\pi RT}} \quad (3.3)$$

ergibt sich als Abschätzung für den minimal nötigen Quellendampfdruck bei einem maximal möglichen Verdampfungskoeffizienten $\sigma_k = 1$, dem Molekulargewicht von MgO von 40 u und der geschätzten Quellentemperatur $T = 2370$ K ein Wert von mindestens 3 mbar.

Durch diesen hohen Quellendruck wird die mittlere freie Weglänge des MgO-Dampfes nahe der Quelle sehr klein. Zieht man als Anhaltspunkt für die mittlere freie Weglänge des MgO-Dampfes über der Quelle die Gleichung (3.1) heran, erhält man einen Wert für $\lambda \ll 1$ mm. Dies zieht weitere physikalische Effekte nach sich, wie z.B. ein sich selbst entzündendes Plasma über der Quelle, die sogenannte Jet-Bildung und die damit verbundene starke Einschnürung der Abstrahlungscharakteristik, bis hin zum Auswurf des MgO-Granulats aus der Quelle.

Bei der Sublimation von MgO mit einem Elektronenstrahlverdampfer wird ein nicht unbedeutender Anteil des Dampfes in Form von Sauerstoff und metallischem Magnesium freigesetzt, der das Wachstum der ISD-Schicht aufgrund der bereits genannten Sauerstoffübersättigung prinzipiell nicht stört. So konnte ISD auch mit einer Magnesium-Effusionszelle erzeugt werden. Aber gerade Magnesium hat einen sehr hohen Dampfdruck und sublimiert bereits bei Temperaturen von unter 450 °C.

Für das Hochraten-MgO-ISD-Verfahren mit einer MgO-Quelle werden Elektronenstrahlleistungen im Bereich von 0.6 kW bis 3.5 kW benötigt. Durch Sekundärelektronenemission des MgO-Granulats, die Wärmestrahlung der Quelle und vor allem durch die Kondensation des MgO-Dampfes wird in die unmittelbare Umgebung des Verdampfers eine erhebliche Wärmemenge deponiert. Werden exponierte Einbauten nicht permanent gekühlt, heizen sich diese unweigerlich auf und das im Dampf enthaltene metallische Magnesium wird an den heißen Flächen nicht mehr abgeschieden, sondern wird, aufgrund der sehr kleinen trapping- und sticking-Koeffizienten, sofort wieder reemittiert [89]. So entstehen um die eigentliche MgO-Quelle des Verdampfers viele, zum Teil großflächige und unerwünschte, Mg-Störquellen.

Da die MgO-ISD-Abscheidung aber bei niedriger Substrattemperatur durchgeführt wird, kann sich der aus allen Richtungen stammende Mg-Dampf in die ISD-Schicht einbauen und damit die Texturausbildung stören. Aus diesem Grund ist es außerordentlich wichtig Abschirmvorrichtungen im Bereich der Quelle zu kühlen, um die parasitäre Deposition von heißen Flächen zu verhindern.

Neben den bereits erwähnten Beschichtungsparametern haben auch noch die Aufdampfrate und die Substrattemperatur einen wichtigen Einfluss auf die MgO-ISD-Texturausbildung. Die Erhöhung der Aufdampfrate verbessert prinzipiell die Ausbildung der biaxialen Textur [17], [38]. Jedoch war es bisher nicht gelungen defektfrei MgO-ISD-Schichten mit Aufdampfraten von mehr als 4 nm/s reproduzierbar herzustellen. Gründe hierfür sind sowohl in der MgO-Verdampferquelle als auch in der zunehmende Erwärmung der Substrate zu suchen [40]. Aber gerade im Hinblick auf die Pufferbeschichtung langer Metallbänder könnte die deutliche Erhöhung der Beschichtungsraten eine erhebliche Weiterentwicklung des MgO-ISD-Prozesses darstellen. Denn mit der Vergrößerung der Aufdampfrate könnte sich auch eine deutliche Verbesserung der supraleitenden Stromtragfähigkeit der Funktionsschicht bei gleichzeitiger Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit realisieren lassen. Deswegen wird im Folgenden das Verdampfen des MgO-Granulats bei hohen Raten genauer betrachtet.

3.3.2.3 Energetische Betrachtung beim Hochratenverdampfen

Mit der Erhöhung der Abscheiderate vergrößert sich, bei gleichbleibendem Abstand zur Quelle, zwangsläufig auch die Massenrate aus der Quelle. Da aber die abdampfende Quellenfläche, wegen des winkelabhängigen ISD-Wachstums, möglichst unverändert verbleiben sollte, vergrößert sich nach Gleichung (3.3) auch die Massenflussdichte und damit auch der Quelledruck. Setzt man die Werte für den Abstand von 40 cm bei einer

Beschichtungsrate von z.B. 20 nm/s an, ergibt dies einen Quellendruck von mehreren mbar bei einer Quellentemperatur von rund 2100 °C. Die dafür notwendige Verdampferleistung der Elektronenstrahlquelle liegt im Bereich von 1.8 kW.

Tabelle 3.6: Physikalische Eigenschaften von Magnesium

Eigenschaft	Werte	Energie/Teilchen
Dichte	$\rho = 1.74 \text{ g/cm}^3$	
Molare Masse	$m_m = 24.3 \text{ g/mol}$	
Mol-Volumen	$V_m = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$	
Schmelzpunkt	$T_s = 650 \text{ °C}$	
Siedepunkt	$T_r = 1090 \text{ °C}$	
Verdampfungsenthalpie	$r = 130 \text{ kJ/mol}$	= 1.35 eV
Schmelzenthalpie	$s = 9.0 \text{ kJ/mol}$	= 0.1 eV
1. Ionisierungsenergie	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{1+} + e^- - 738 \text{ kJ/mol}$	= 7.7 eV
2. Ionisierungsenergie	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^- + 2190 \text{ kJ/mol}$	= 22,7 eV

Tabelle 3.7: Physikalische Eigenschaften von Sauerstoff

Eigenschaft	Werte	Energie/Teilchen
Dichte	$\rho = 1.43 \text{ g/cm}^3$	
Molare Masse	$m_m = 16 \text{ g/mol}$	
Mol-Volumen	$V_m = 22.4 \text{ dm}^3/\text{mol}$	
Dissoziationsenergie	$\frac{1}{2} \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{O} (\text{g}) - 250 \text{ kJ/mol}$	= 2.6 eV
Elektronenaffinität	$\text{O} (\text{g}) + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-} (\text{g}) - 740 \text{ kJ/mol}$	= 7.7 eV

Tabelle 3.8: Physikalische Eigenschaften von MgO

Eigenschaft	Werte	Energie/Teilchen
Dichte	$\rho = 3.58 \text{ g/cm}^3$	
Molare Masse	$m_m = 40.3 \text{ g/mol}$	
Mol-Volumen	$V_m = 11.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$	
Schmelzpunkt	$T_s = 2850 \text{ °C}$	
Siedepunkt	$T_r = 3600 \text{ °C}$	
Bildungsenthalpie	$S = 600 \text{ kJ/mol}$	= 6.2 eV
Verdampfungsenthalpie ¹	$r = 420 \text{ kJ/mol}$	= 4.4 eV
Wärmekapazität	$c_p = 41 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	= 0.42 meV/K

Unter diesen Bedingungen ist eine mehrere Zentimeter große Plasmakeule zu erkennen, die über der Verdampferquelle mit hellgrüner Farbe leuchtet. Auf den gekühlten Schirmblechen die nahe an der Quelle positioniert sind, scheiden sich millimeterdicke,

¹ die Verdampfungsenthalpie wurde mit Hilfe des Fits über die Dampfdruckgleichung $p(T) = p_0 \cdot e^{-E_a/kT}$ berechnet

schwarze MgO-Schichten ab. Diese Farbe stammt von sauerstoffdefizitären Störstellen in der MgO-Matrix, da offensichtlich metallisches Magnesium aus der Quelle unoxidiert in die Schichten eingebaut wurde. Somit emittiert die Quelle beim Hochratenverdampfen neben neutralem MgO-Dampf auch erhebliche Mengen gespaltenes und zum Teil ionisiertes Mg^{+x} und $\text{O}^{\pm x}$. Hierdurch wird bei der Deposition des MgO-Dampfes nicht nur die zuvor aufgebrachte Verdampfungsenthalpie von MgO, sondern auch noch zusätzlich die Ionisationsenergie des Magnesiums bzw. des Sauerstoffs frei. Diese zusätzliche Energiedeposition in das Substrat vergrößert dessen zeitlichen Temperaturanstieg beträchtlich. Weiterhin erhöht auch noch die Wärmestrahlung der Quelle selbst die Temperatur des Substrats. Deswegen werden nun im Folgenden die thermische Bilanz des MgO-Verdampfers und die daraus resultierende Substraterwärmung genauer behandelt. In der Tabelle 3.6, Tabelle 3.7 und Tabelle 3.8 sind einige relevante physikalische und chemische Eigenschaften der Film-Konstituenten, also des metallischem Magnesiums, des molekularen Sauerstoff und des MgO aufgelistet.

Im einfachsten Fall wird festes MgO (g) aus einer Quelle durch Sublimation nur in molekularen MgO-Dampf übergeführt. Hierfür muss die sogenannte Verdampfungsenthalpie $r = 420 \text{ kJ/mol}$ aufgebracht werden. Pro MgO-Molekül entspricht dies einer Energie von $4,4 \text{ eV}$. In Abbildung 3.45 ist eine schematische Darstellung einiger Verdampfungsmöglichkeiten dargestellt. Auf der y-Achse ist der notwendige Energielevel der jeweiligen Verdampfungsreaktion aufgetragen. Dabei wird aus der Quelle auf der linken Seite MgO in die Dampfphase übergeführt und auf der rechten Seite auf ein kaltes Substrat abgeschieden, wobei der Dampf oder das Plasma dort wieder zu MgO kristallisiert. Da das MgO in der Quelle eine Temperatur von in etwa $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist, wurde bereits beim Aufheizen des Granulats eine Wärmemenge von rund $0,84 \text{ eV/Molekül}$ deponiert.

Von Interesse ist nun gerade die bei der Deposition freiwerdende Energie. Denn diese heizt, zusammen mit der Wärmestrahlung aus der Quelle, das Substrat auf. Wie bereits erwähnt muss die Substrattemperatur während der Beschichtung auf unter $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten werden, da sonst die Orientierungsbildung beim ISD-Wachstum deutlich gestört wird. Aus der Aufdampftrate $R = 20 \text{ nm/s}$ und dem Mol-Volumen $V_{m, \text{MgO}} = 11,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ erhält man am Substrat eine Teilchenstromdichte von $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$. Für die deponierte Flächenleistungsdichte ergibt sich nach der Multiplikation mit der Verdampfungsenthalpie $r = 420 \text{ kJ/mol}$ eine Leistungsdichte von 74 mW/cm^2 .

Wie schon erwähnt wird bei der Sublimation von MgO bei 20 nm/s eine Elektronenstrahlheizleistung von $1,8 \text{ kW}$ benötigt. Mit dem Substrat-Quellen-Abstand von ca. 40 cm ergibt dies eine gemittelte Leistungsdichte von 180 mW/cm^2 auf einer Halbkugelschale des gleichen Radius. Also werden in diesem Fallbeispiel beim Verdampfen von molekularem MgO, was schon dem energetisch günstigen Fall entsprechen würde, bereits 40% der theoretisch zur Verfügung stehenden Elektronenstrahlleistung durch

Sublimation umgesetzt. Die anschließende Kristallisation des MgO-Dampfes auf dem ISD-Film setzt diesen Energieanteil dann direkt in die Erwärmung des Substrats um.

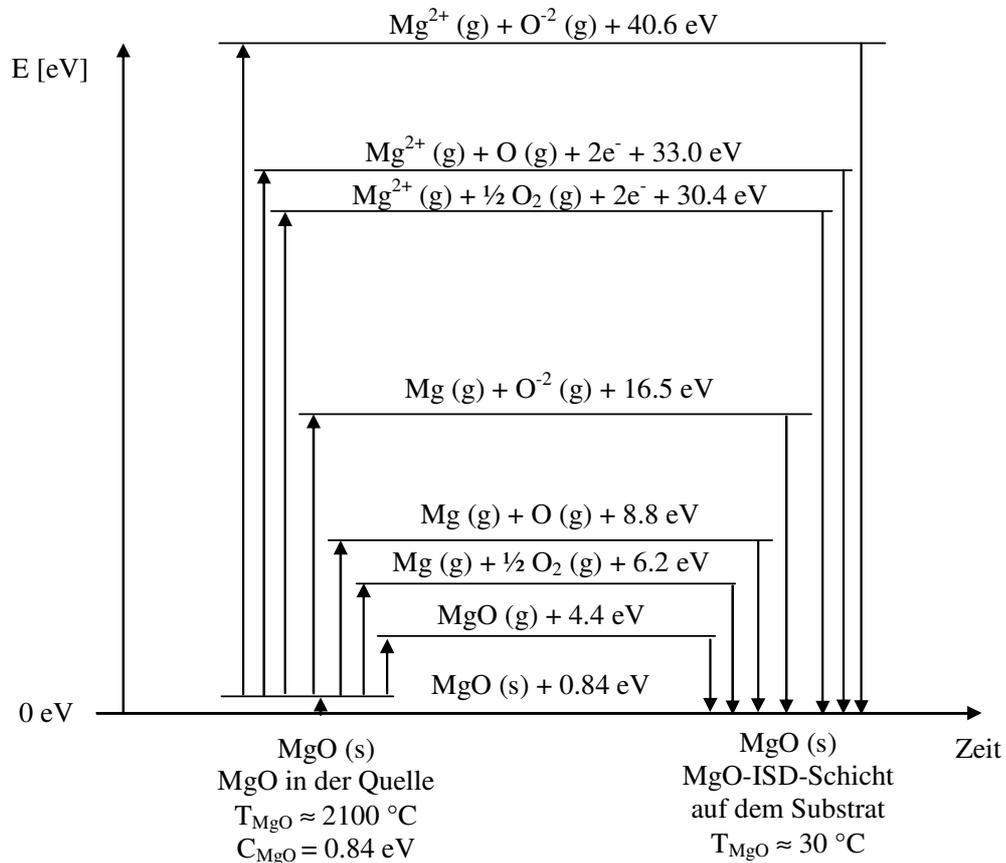


Abbildung 3.45: Energieschema beim MgO-Verdampfen mit einer Elektronenstrahlquelle; der Dampf aus der Quelle auf der linken Seite kristallisiert auf der rechten Seite zu MgO auf einem kalten Substrat; die heiße MgO-Granulat-Quelle befindet sich aufgrund der hohen Temperatur auf einem Energieniveau von 0.84 eV im Vergleich zum kalten Substrat

Eine derart heiße Quellfläche stellt auch eine beachtliche Wärmestrahlungsquelle dar. Den eigentlichen Strahler bildet dabei im Grunde der heiße Granulat Kern der Quelle. Diesen kann man sich vereinfacht als eine Halbkugel mit einer Gesamtoberfläche von ca. 4 bis 5 cm² vorstellen. Über das Stefan-Boltzmann-Gesetz für einen schwarzen Strahler

$$P = \varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (3.4)$$

erhält man für eine Strahlerfläche von $A = 5 \text{ cm}^2$ und eine Quelltemperatur von $T = 2370 \text{ K}$ die maximal mögliche Strahlungsleistung $P = 900 \text{ W}$ und damit eine Strahlungsdichte am Substrat von maximal 45 mW/cm^2 . Dieser Wert kann nur als grobe obere Abschätzung herangezogen werden, da die massiven MgO-Einkristalle des heißen Granulat kerns bei großen Wellenlängen bis $8 \text{ }\mu\text{m}$ transparent sind und damit auch nur

sehr wenig langwellige Wärmestrahlung aussenden können [58]. Da das heiße MgO-Granulatbett jedoch gleißend helles Licht aussendet, muss doch mit einer gewissen Strahlungsleistung gerechnet werden. Für den Probenhalbraum über der Quelle kann deshalb von einer Wärmestrahlungsdichte von ca. 10 - 20 mW/cm² ausgegangen werden.

Der Absorptionskoeffizient eines elektropolierten Metallbandes kann dabei mit ca. 20 % angenommen werden. Somit wird von der aus der Quelle stammende Strahlung nur ein kleiner Teil direkt absorbiert. Jedoch ist zu bedenken, dass die meisten Bauteile in der Umgebung des Substrats und der Quelle ebenfalls aus Edelstahl-, Aluminium oder Kupferblechen mit ähnlich geringer Absorption bestehen. So wird die Wärmestrahlung solange zwischen den Flächen reflektiert, bis sie schließlich doch vollständig durch Absorption in Wärme umgesetzt worden ist. Der einzige Unterschied zum schwarzen Körper besteht darin, dass dieser Absorptionsprozess bei einer deutlich erhöhten Gleichgewichtstemperatur abläuft. Diesen Effekt kann man aber gezielt ausnützen, indem gekühlte, für die Wärmestrahlung schwarze Flächen in der Umgebung der heißen Quelle und des Substrats positioniert werden, um den Großteil der freien Wärmestrahlung gezielt zu absorbieren, um somit die Hintergrundtemperatur, die auch das Substrat aufwärmt, deutlich zu senken.

Durch den hochenergetischen Elektronenbeschuss des MgO-Granulats wird weiterhin eine erhebliche Anzahl Sekundärelektronen erzeugt, die ebenfalls Leistung aus der Quelle austragen. Die entstandenen Sekundärelektronen können aber wirkungsvoll durch schwache Magnetfelder auf eine gekühlte Fläche geleitet werden und führen somit nicht zur Substraterwärmung. Zusätzlich brennt, wie bereits erwähnt, über der Quelle eine deutlich sichtbare Plasmakeule. In diesem Plasma kann sowohl ionisierter Sauerstoff als auch ionisiertes Magnesium erzeugt werden und analog zu einer Sputterquelle können auch schnelle, energiereiche Neutralteilchen entstehen. Betrachtet man die deutlich höheren Energieniveaus der dissoziierten bzw. ionisierten Konstituenten im Vergleich zum Grundniveau des Moleküldampfes, so wird nur ein kleiner Teil des MgO-Dampfes in hochenergetischer Form entstehen können, da die Heizquelle hierfür nicht genügend Leistung bereitstellen kann. Jedoch kann dieser Prozess eine nicht unerhebliche Heizleistung in das Substrat eintragen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Vakuumsublimation vom MgO mit einer nahezu punktförmigen Elektronenstrahlquelle einen hocheffizienten Verdampfungsprozess darstellt, bei dem aber auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil des MgO-Dampfes in Form von atomaren bzw. ionisiertem Magnesium und Sauerstoff freigesetzt wird. Die Hauptursache für die Erwärmung des Substrats liegt bei derart großen Abscheidungsraten aber in der Kondensation- bzw. Kristallisationswärme des MgO selbst.

3.3.2.4 Einfluss von Ratenchwankungen

Beim Verdampfen des MgO-Granulats mit einem handelsüblichen Elektronenstrahlverdampfer mit 270°-Ablenkung, kann der Elektronenstrahl zusätzlich mittels magnetischer Wechselfelder zweidimensional über die Tiegeloberfläche gerastert werden, um einen größeren Bereich beheizen zu können. Durch unvermeidbare Abbildungsfehler der 270°-Ablenkung entstehen aber deutliche Verzerrungen des Elektronenstrahls auf der Ablenkfigur, wodurch während eines vollen Ablenkzyklus auch lokale Leistungsdichteschwankungen im Granulatbett erzeugt werden. Die Strahlleistungsdichte wird deshalb auf dem Tiegel sehr stark positionsabhängig. Mit dieser periodischen Leistungsdichte-Modulation kann auch die Aufdampftrate periodisch moduliert werden, wenn das Granulat im Zeitraum zwischen den periodischen Überstreichungen des Elektronenstrahls bereits merklich auskühlt.

Für das Hochraten-MgO-Verfahren ist eine zeitlich sehr stabile Aufdampftrate aber außerordentlich wichtig. So wachsen z.B. bei einer gemittelten Aufdampftrate von 20 nm/s fast 50 MgO-Einheitszellen pro Sekunde auf. Das Wachstum einer MgO-Monolage benötigt im Schnitt also nur $2 \cdot 10^{-2}$ s. Ratenchwankungen die ungefähr in derselben Zeit oder langsamer ablaufen, führen deshalb zu einem gepulsten Wachstum mit einer kurzzeitig viel zu großen Abscheiderate. Wird also die Rate gepulst aus der Quelle abgegeben, bestimmt das Ratenmaximum die maximal mögliche Aufdampfgeschwindigkeit. Dies ist einer der Hauptgründe, warum bisher MgO-ISD-Beschichtungen bei Aufdampftraten von nur maximal 4 nm/s zu gut orientierten Schichten geführt haben.

Die eigentliche Ursache für die zeitlich raschen Ratenchwankungen liegt im schnellen Auskühlen des MgO-Granulats der Quelle. Dabei ist die erzeugte Rate der Quelle in erster Näherung nach Gleichung (3.3) direkt proportional zum Druck in der Quelle und wächst damit mit

$$p(t) = p_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_b T}} \quad (3.5)$$

sogar exponentiell mit der Temperatur. Während eines vollen Figurenzyklus der Elektronenstrahlablenkung darf also die zeitliche Temperaturvariation im Granulat nur sehr wenig variieren.

Für eine möglichst gleichmäßige Beschichtung sollten Rateschwankungen von mehr als $\pm 15\%$ strikt vermieden werden. Aus Gleichung (3.5) kann nun über den Dampfdruck der Quelle unmittelbar auf die zulässige Temperaturmodulation geschlossen werden. Mit der Aktivierungstemperatur¹ $E_A/k_b = 50600$ K von MgO und der mittleren Temperatur $T_1 = 2350$ K erhält man über $p(T_1)/p(T_2) = 0.85$ eine untere Temperaturschwelle $T_2 = 2332$ K. Somit beträgt die zulässige Temperaturdifferenz gerade einmal 18 K. Dies bedeutet, dass sich jede Stelle im MgO-Tiegel während eines vollständigen Ablenkzyk-

¹ Die Aktivierungstemperatur wurde aus einem Fit der Dampfdruckkennlinie von MgO berechnet

lus nur um diese 18 K abkühlen darf, bevor der Elektronenstrahl bei seiner nächsten Überstreichung die Temperatur des Granulats wieder schlagartig anhebt.

Die Auskühlgeschwindigkeit verhält sich dabei indirektproportional zur Wärmekapazität des Granulats und direktproportional zur Kühlleistung. Die Kühlung selbst erfolgt im Wesentlichen durch den Energieaustrag beim Verdampfen und durch Abstrahlung von Wärme. Aber ganz grundsätzlich gilt, dass die für das oszillatorische Auskühlen verantwortliche Verlustleistung im Gleichgewichtszustand, in erster Näherung der zugeführten Heizleistungsdichte des Elektronenstrahls entspricht. Einige Prozesse wie z.B. die Sekundärelektronenemission sind hiervon auszunehmen. Mit der Wärmekapazität von MgO aus Tabelle 3.8 von $c_{p, \text{MgO}} = 41 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 1.0 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$, der durchschnittlichen Dicke des MgO-Granulats von $d = 0.15 \text{ cm}$, der Dichte $\rho = 3.58 \text{ g}/\text{cm}^3$ und der maximal möglichen Kühlleistung $P = 1800 \text{ W}$ auf einer Fläche von $A = 2 \text{ cm}^2$ erhält man für eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 18 \text{ K}$ nach

$$\Delta t = c_p \cdot \rho \cdot d \cdot \Delta T \cdot \left(\frac{P}{A} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

eine minimale Auskühlzeit von $\Delta t = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$.

Die hat aber zur Folge, dass die magnetische Ablenkung mit einer Wiederholfrequenz von mindestens 100 Hz betrieben werden sollte, um die zuvor definierte Ratenhomogenität auch sicher gewährleisten zu können.

Die integrierte x-y-Sweep-Einheit des verwendeten Elektronenstrahlverdampfers [86] arbeitet mit einer Zeilenablenkung ähnlich wie sie in einer Fernrohröhre benutzt wird. Die Zeilenablenkung in y-Richtung arbeitet mit ca. 35 Hz während die x-Ablenkung mit ca. 7 Hz oszilliert. So durchläuft der Elektronenstrahl während einer vollen Periode genau fünf Zeilen in y-Richtung. Diese Ablenkung erzeugt ein stark pulsierendes Plasmaleuchten über dem MgO-Granulat-Bett und führt daher auch zu einer zeitlich stark schwankende Aufdampftrate. Mit dieser Ablenkung können aufgrund der stark pulsierenden Rate nur qualitativ hochwertige ISD-Filme mit einer Aufdampftrate von maximal 2.5 nm/s hergestellt werden.

In Tabelle 3.9 sind die XRD-Messergebnisse der besten ISD-Beschichtung, die mit dieser Zeilenablenkung hergestellt werden konnten, aufgelistet. Die Messwerte stammen aus den insgesamt vier Bandproben auf den Bahnen #1 bis #4 des Probenhalters wie er in Kapitel 3.3.1 beschrieben wurde. Die Beschichtung wurde unter einem nominellen Depositionswinkel von 25° hergestellt. Die gemittelte Aufdampftrate beträgt 2.5 nm/s bei einem Sauerstofffluss von 5 sccm. Die verwendete MgO-Granulatgröße beträgt 1 mm bis 3 mm. Die erreichbaren Halbwertbreiten der in-plane Orientierung liegen zwischen 9.4° und 12.6° und für die out-of-plane Orientierung wurden Werte zwischen 3.2° und 3.9° gemessen. In der ersten Spalte der Tabelle ist neben der Bahnnummer auch noch die Messposition längs zum Band notiert.

Tabelle 3.9: XRD-Messwerte der ISD-Beschichtung Hme20031218 auf elektropolierten Hastelloy-Bändern: $\alpha = 25^\circ$; $\langle r \rangle = 2.5 \text{ nm/s}$ @ 5 sccm O_2 ; $T < 55^\circ \text{C}$; f_{x-y} -Ablenkung = 7 Hz Zeilenraster; Schichtdicke $\approx 5 \mu\text{m}$; deutlich sichtbares Plasmaflackern

Bahnnummer und Messposition auf dem Band	$\beta [^\circ]$ MgO	$\Delta\varphi [^\circ]$ MgO	$\Delta\chi [^\circ]$ MgO
#1 Mitte	18.9	10.5	3.2
#2 Links	24.5	12.2	3.7
#2 Mitte	21.5	10.0	3.2
#2 Rechts	24.4	12.6	3.9
#3 Mitte	23.4	10.3	3.3
#3 Rechts	25.7	11.8	3.9
#4 Mitte	23.4	9.4	3.2

Vergleicht man die Messwerte der Bandmitten mit denen der Bandenden, so verschlechtert sich die Textur für die Bandenden jeweils um ca. 2° . Diese Degradation kann mit der Druckverteilung des über die Düse eingelassenen Sauerstoffs erklärt werden (siehe Kapitel 3.3.4). Aufgrund der ausgeprägten Ratenpulse kann der Sauerstoffdruck an den Bandenden bereits zu niedrig sein, sodass das abgeschiedene MgO nicht defektfrei aufwachsen kann.

Aus diesem Grund wurden einige Beschichtungen ohne Sweep-Ablenkung durchgeführt. Der MgO-Dampf stammt dann aus einer fast punktförmigen Quelle, in der nur einige MgO-Körner verdampfen können. Das sichtbare Plasma weist so kein Flackern auf. Da die abdampfende Oberfläche sehr klein ist, verdampft der Elektronenstrahl die wenigen MgO-Granulate sehr schnell, wodurch in kurzer Zeit ein tiefes Loch im MgO-Bett entsteht. Die erreichbare Schichtdicke beträgt deshalb nur rund $1.5 \mu\text{m}$. Um vergleichbare Schichtstärken erzeugen zu können wurde, der Beschichtungsprozess mehrmals unterbrochen um das Granulatbett über die MgO-Nachfüllung wieder auffüllen zu können. Aufgrund der kleinen Verdampfungsfläche reagiert die Rate sehr empfindlich auf die eingestellte Heizleistung des Elektronenstrahls.

Tabelle 3.10: XRD-Messwerte der ISD-Beschichtung He84 20040116 auf elektropolierten Hastelloy-Bändern: $\alpha = 25^\circ$; $r = 2.5 \text{ nm/s}$ bis 8 nm/s @ 5 sccm O_2 ; $T < 40^\circ \text{C}$; ohne Ablenkung aus einem Punkt gedampft; Schichtdicke $\approx 5.5 \mu\text{m}$

Bahnnummer und Messposition auf dem Band	$\beta [^\circ]$ MgO	$\Delta\varphi [^\circ]$ MgO	$\Delta\chi [^\circ]$ MgO
#2 Mitte	18.5	7.8	3.0
#2 Rechts	22.8	7.6	3.0
#2 Links	22.1	7.9	3.0
#3 Links	21.0	7.5	2.9
#3 Rechts	21.2	7.2	2.9

Es war nicht möglich die angestrebte, Aufdampfrate von 8 nm/s bereits zu Beginn der Beschichtung zuverlässig einzuregeln. Aus diesem Grund wurden die Einzelbeschichtungen mit einer deutlich geringeren Aufdampfrate von ca. 2.5 nm/s gestartet. Innerhalb weniger Sekunden wurde dann die Aufdampfrate auf 8 nm/s erhöht. Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass die Aufdampfrate zu keinem Zeitpunkt zu groß wurde. In Tabelle 3.10 sind die Messergebnisse einer dieser Beschichtungen aufgelistet. Die dabei erzeugte in-plane Halbwertbreiten von 7.2° bis 7.9° und out-of-plane Halbwertbreiten von 3.0° stellen die besten ISD-Orientierungen aller hergestellter ISD-Filme dar.

In Abbildung 3.46 ist die Oberflächenstruktur dieses ISD-Films zu sehen. Die gute Orientierung dieser Probe ist in der Aufnahme deutlich zu erkennen. In der linken oberen Ecke des rechten Detailbildes ist aber ein typischer Defekt dieser Beschichtungsreihe zu erkennen. Aufgrund der kleinen Abdampffläche und der großen Rate entsteht ein extrem großer Dampfdruck in der Quelle. Kleine MgO-Staubteilchen, die beim Verdampfen aus den Körnern übrigbleiben, werden mit großer Geschwindigkeit aus der Quelle herausgeschleudert. Dies kann als eine Art Funksprühen beobachtet werden. Dieser Effekt führt zu einer starken Kontamination der ISD-Oberfläche mit kleinen MgO-Partikeln. Auf diesen Partikeln entsteht dann das in der Abbildung sichtbare Fehlwachstum.

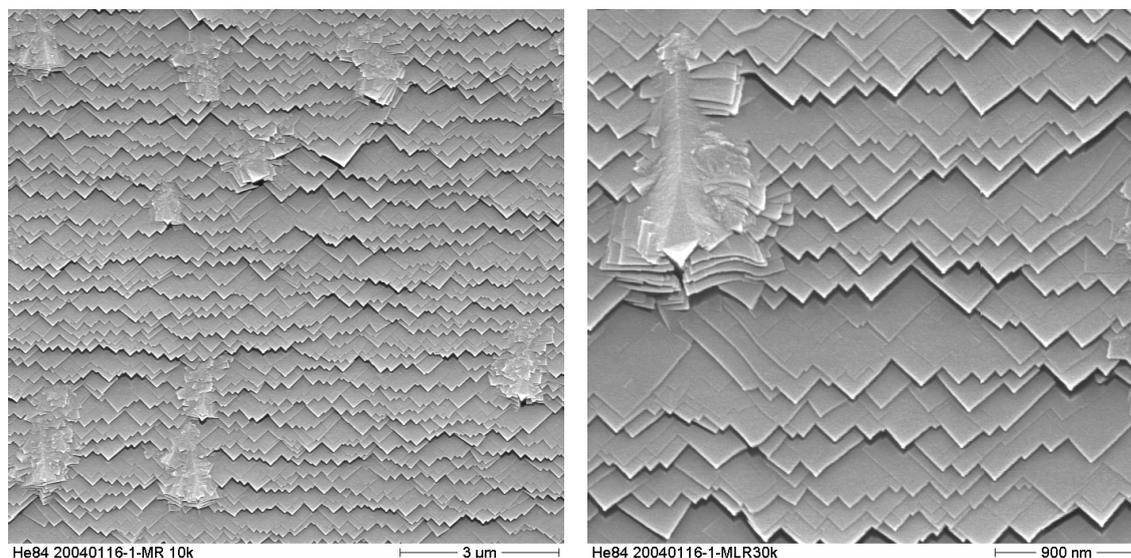


Abbildung 3.46: FE-REM-Aufnahme der ISD-Oberfläche der ISD-Beschichtung He84 20040116; in 10k und 30k Vergrößerung

Neben dem Funksprühen eignet sich ein solches Verfahren aufgrund seiner kleinen Verdampfungsfläche und den damit verbunden Problemen nicht für die Beschichtung langer Bänder. Hierfür wäre eine noch größere Aufdampfrate wünschenswert um auch größere Bandlängen mit vernünftigen Prozesszeiten herstellen zu können. Aus diesem Grund wurde die Elektronik der x-y-Sweep-Einheit des Elektronenstrahlverdampfers so modifiziert, dass diese auch mit einer Ablenkfrequenz von 100 Hz arbeiten kann. Zusätzlich wurde die Ablenkfrequenz netzsynchronisiert um eine Leistungsdichteschwe-

bung des Elektronenstrahls zu vermeiden. Notwendig wird dies, da sowohl die Hochspannung als auch der Filamenteheizstrom über Transformatoren erzeugt wird, die mit Netzfrequenz betrieben werden. Durch die Modifikation der Ablenkelektronik wurde es möglich, eine stabile Aufdampftrate aus einer rund 3 cm² großen Granulatfläche zu erzeugen.

In Tabelle 3.11 sind die Messwerte einer ISD-Beschichtung bei einer Aufdampftrate von 10 nm/s aufgelistet, die mit der zuvor beschriebenen 100 Hz Ablenkung hergestellt wurde.

Tabelle 3.11: XRD- und J_c -Messwerte der ISD-Beschichtung Hme20040513b auf elektropolierten Hastelloy-Bändern: $\alpha = 25^\circ$; $r = 10$ nm/s @ 10 sccm O₂; $T < 45$ °C; f_{x-y} -Ablenkung = 100 Hz netz-synchronisiert; Schichtdicke ≈ 4 μ m; HTS-Schichtdicke = 570nm DyBCO

Mess-Pos.	β [°] MgO	$\Delta\varphi$ [°] MgO	$\Delta\chi$ [°] MgO	β [°] DyBCO	$\Delta\varphi$ [°] DyBCO	$\Delta\chi$ [°] DyBCO	J_c [MA/cm ²]
#3 Links	23.9	9.3	3.1	22.6	6.8	2.6	1.3
#3 Mitte	23.9	9.4	3.0	22.6	7.3	2.6	1.2
#3 Rechts	23.5	9.6	3.1	22.1	7.2	2.7	1.3

Die ISD-Schichtdicke beträgt nur noch 4 μ m. Zusätzlich sind auch die Orientierungen und die induktiv gemessene Stromdichte der DyBCO-Schicht auf diesem ISD-Film aufgelistet. Die in-plane Orientierungen sowohl der ISD-Schicht als auch der DyBCO-Schicht sind hierbei über die gesamte Bandlänge im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die gemessenen in-plane Halbwertsbreiten von kleiner 10° sind für eine 4 μ m dünne ISD-Schicht sehr gut. Die induktiv gemessenen kritischen Ströme liegen bei rund 1.3 MA/cm².

Aufgrund der Schindelstruktur der ISD-Oberfläche ergibt sich eine ausgeprägt anisotrope kritische Stromdichte. Diese teilt sich einerseits in die parallel zu den Terrassenflächen und andererseits senkrecht dazu laufenden Stromrichtungen auf. Da bei der induktiven Messung in der HTS-Schicht Kreisströme induziert werden, bestimmt vor allem der Strompfad senkrecht zu den Terrassen die gemessene kritische Stromdichte. Aus vielen Vergleichsmessungen ergibt sich für das Verhältnis [40]:

$$\frac{j_c^{\parallel}}{j_c^{\perp}} = 1.6 \quad (3.7)$$

Aus diesem Verhältnis lässt sich eine kritische Stromdichte von ca. 2.1 MA/cm² für den Stromtransport längs zum Band ableiten. Neben den elektropolierten Bandstücken wurden auch mehrere 60x60 mm² große, 150 μ m dünne, elektropolierte Hastelloy-Folien beschichtet. Die Beschichtung dieser Substrate erfolgte analog zur Beschichtung in Tabelle 3.11 bei einer Aufdampftrate von 10 nm/s.

In Abbildung 3.47, Abbildung 3.48 und Abbildung 3.49 sind die induktiven Messwerte dreier solcher Proben dargestellt. Die Messungen erfolgten dabei ortsauflösend mit einer positionierbaren Induktionsspule (siehe Kapitel 2.3.6). Die in der 2-D-Darstellung

eingetragenen Werte geben die gemessenen kritischen Stromdichten in MA/cm^2 an. Dabei wurde die induktive Messung gerade so kalibriert, dass die angegebenen Stromwerte der technischen kritischen Stromdichte bei einem Spannungsabfall von $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ entsprechen. Zusätzlich sind auf der rechten Seite auch die XRD-Messergebnisse sowohl der ISD-Schicht (oben) als auch der HTS-Schicht dargestellt.

Aus diesen Blechen wurden nach der HTS-Beschichtung für Hochfrequenzmessungen Kreisscheiben mit einem Durchmesser von 2 Zoll hergestellt und vermessen. Bei den durchgeführten Hochfrequenzmessungen zur Bestimmung des Oberflächenwiderstands solcher Proben fließen ebenfalls wie bei der induktiven Messung Kreisströme in der Probenoberfläche, wodurch der Oberflächenwiderstand sehr gut mit der induktiv gemessenen Stromdichte korreliert [74], [81]. Der schwarze Pfeil im unteren Bildteil gibt dabei die Projektion der Depositionsrichtung an.

Sowohl die induktiven Messwerte von bis zu $1.5 \text{ MA}/\text{cm}^2$ als auch die erreichten Texturqualitäten mit in-plane Halbwertsbreiten von 9° bis 10.5° weisen auf ein sehr gute Pufferschichtqualität hin. Neben der Ratenhomogenität sind noch andere Parameter wie der Depositionswinkel, die Substrattemperatur, der Sauerstoffdruck oder die ISD-Schichtdicke für die Ausbildung einer biaxialen Textur der ISD-Schicht von entscheidender Bedeutung.

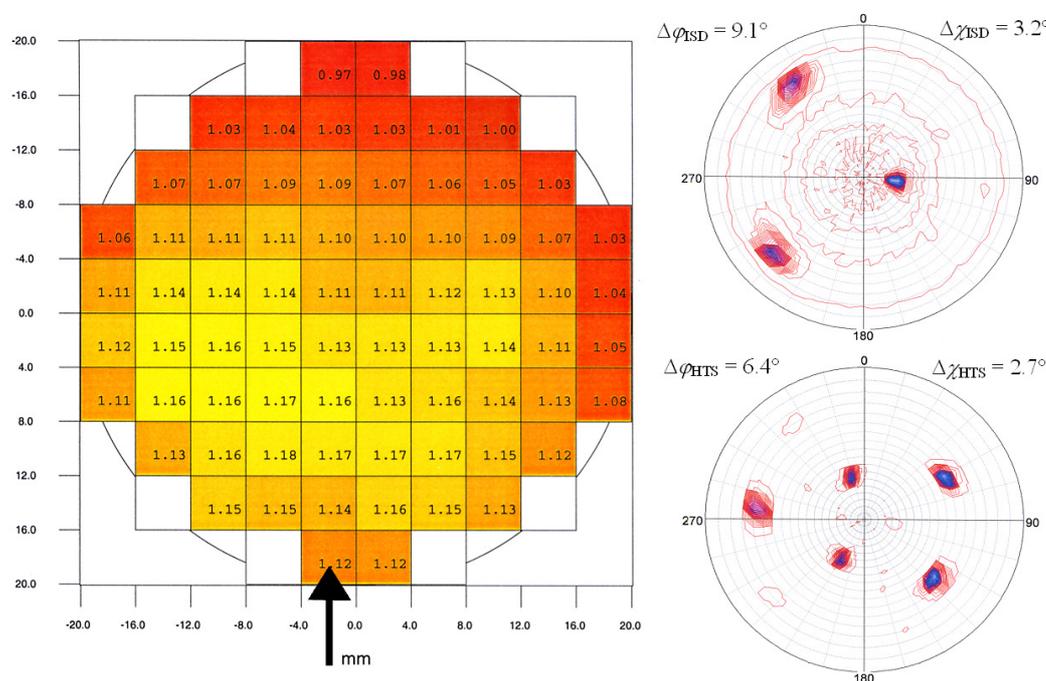


Abbildung 3.47: ISD-Beschichtung HGe0404129; induktive Messung des kritischen Stromes eines 610 nm dünnen DyBCO-Films auf einer ISD-gepufferten runden Hastelloy-Platte in MA/cm^2 ; der Substratdurchmesser beträgt 2 Zoll; auf der rechten Seite sind die Polfiguren der ISD-Schicht (oben) und der DyBCO-Schicht (unten) abgebildet

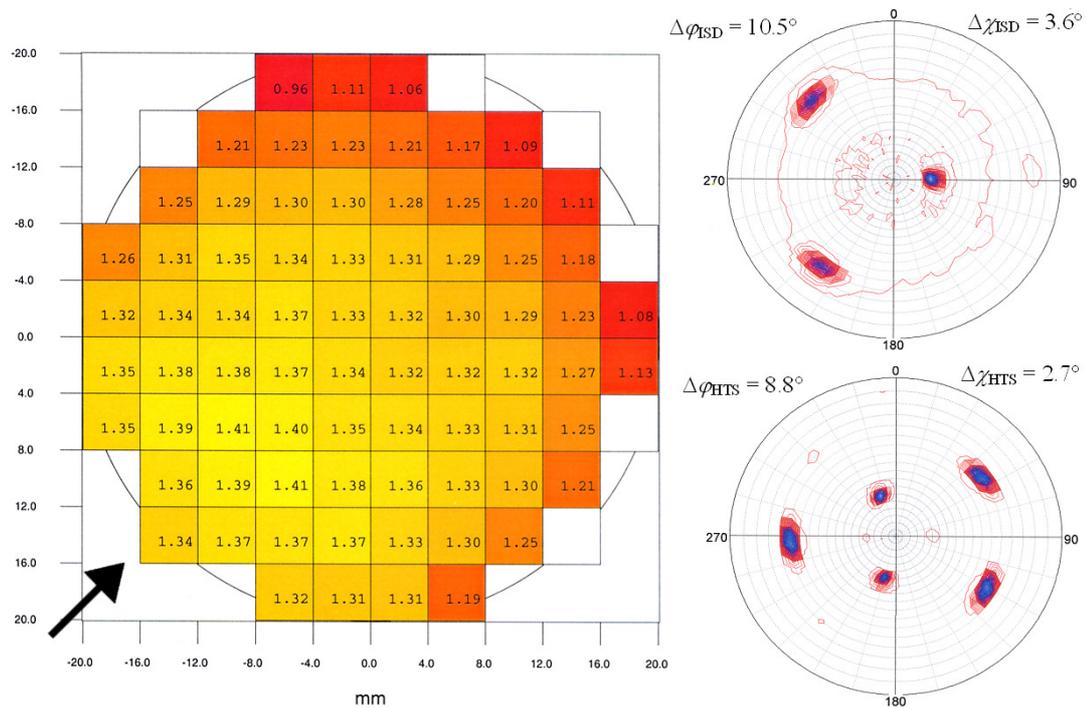


Abbildung 3.48: ISD-Beschichtung HGe040416; induktive Messung des kritischen Stromes einer mit ISD-gepufferten runden Hastelloy-Platte in MA/cm²; die HTS-Schicht besteht aus einer 550 nm dünnen DyBCO und einer 700 nm dünnen SmBCO-Schicht

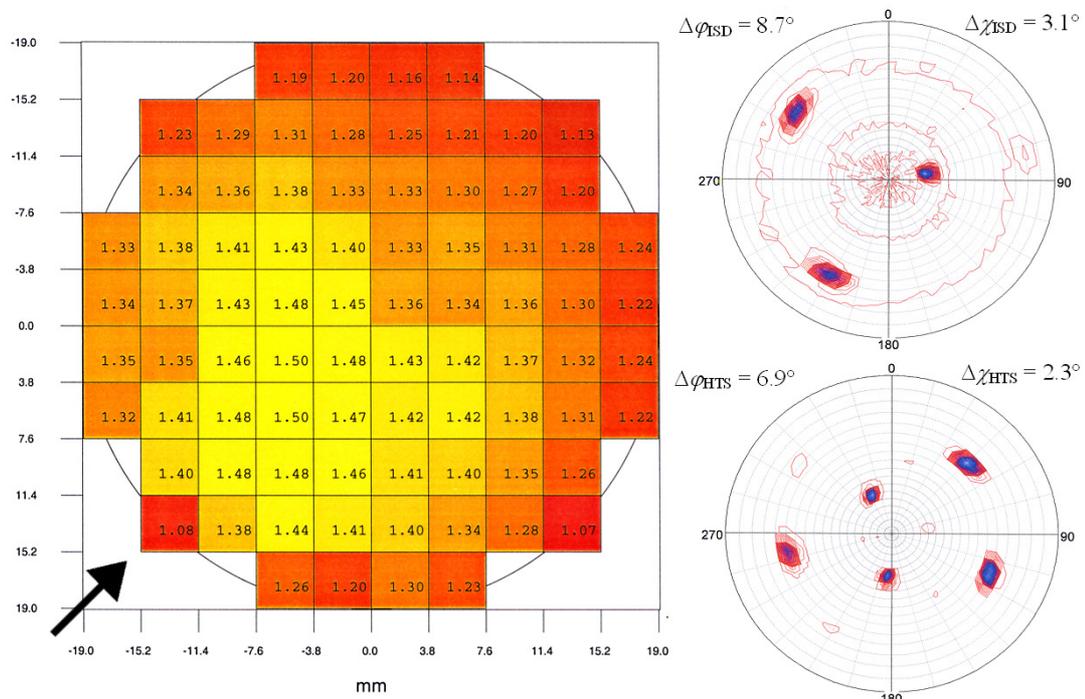


Abbildung 3.49: ISD-Beschichtung HGe0404121a; induktive Messung des kritischen Stromes eines 600 nm dünnen DyBCO-Films auf einer ISD-gepufferten runden Hastelloy-Platte in MA/cm²

3.3.3 Einfluss der MgO-ISD-Schichtdicke

Die ISD-Textur bildet sich erst im Verlauf des ISD-Schichtwachstum aus. In einer Beschichtungsreihe wurde deshalb der Einfluss der ISD-Schichtdicke auf dessen Texturbildung untersucht. Die hergestellten ISD-Proben wurden zusätzlich mit einem 500 nm dünnen DyBCO-Film beschichtet. Die XRD-Messwerte der ISD- und der HTS-Schichten sind in Abbildung 3.50 dargestellt. Die Messwerte stammen aus fünf ISD-Beschichtungen bei denen jeweils vier 10 mm breite Hastelloy-Bänder bei gleicher Aufdampftrate unterschiedlich lange beschichtet wurden.

Die Substratnormale des ebenen Kaltkopfes ist um 25° zur MgO-Dampfstrahlrichtung verkippt. Da die Substrate nebeneinander angeordnet sind, besitzt jede Bahn einen leicht unterschiedlichen Depositionswinkel. Diese Winkelvariation reicht von $\alpha_1 = 22^\circ$ für die unterste Bahn #1 über $\alpha_2 = 24^\circ$, $\alpha_3 = 26^\circ$ bis zu $\alpha_4 = 28^\circ$ für die oberste Bahn #4 (siehe Abbildung 3.43). Die erzeugten ISD-Schichtstärken variieren zwischen $1 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$. In der Graphik wurden für die bessere Übersicht der Messdaten gleichfarbige Trendlinien an die Messwerte angepasst.

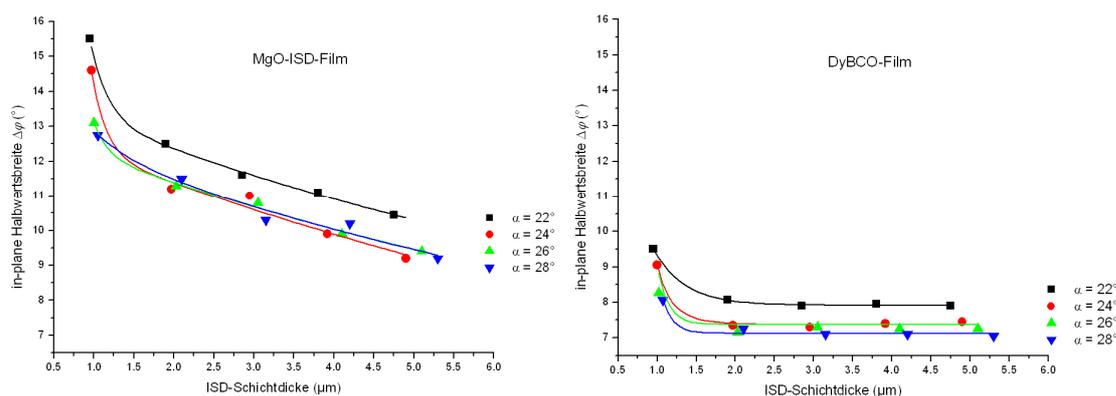


Abbildung 3.50: Darstellung der Abhängigkeit der in-plane Halbwertsbreite des ISD-Films und des HTS-Films von der ISD-Schichtdicke; die Daten stammen aus fünf Beschichtungen mit jeweils vier Bändern, die unter einem Depositionswinkel von $\alpha_1 = 22^\circ$ bis $\alpha_4 = 28^\circ$ beschichtet wurden

Die in-plane Halbwertsbreite der ISD-Schicht verringert sich mit zunehmender Schichtstärke deutlich, während sich die Orientierung der HTS-Schicht bereits ab $2 \mu\text{m}$ nicht mehr weiter verbessert. Der Grund für diesen Effekt liegt in der XRD-Messmethode begründet. Der Röntgenstrahl dringt bei der Messung mehrere Mikrometer tief in die MgO-Schicht ein. Die gemessenen Reflexe stellen also eine Mittelung über die Filmstärke dar. Je dicker die ISD-Schicht ist, umso besser stimmen die Messdaten mit der tatsächlichen Orientierung der ISD-Oberfläche überein. Der DyBCO-Film wächst epitaktisch auf dem ISD-Film auf und bildet deswegen nur die Orientierung der ISD-Oberfläche ab. Unter größeren Depositionswinkeln bildet sich die ISD-Textur weiterhin bereits bei geringen Schichtstärken aus und die ISD-Textur liefert bei vergleichbaren Schichtstärken bessere Ergebnisse. Das evolutionäre ISD-Wachstum ist also im We-

sentlichen ab $2\ \mu\text{m}$ abgeschlossen. Da die ISD-Schicht zusätzlich zur Epitaxievermittlung auch noch eine Diffusionsbarriere zwischen Substrat und HTS-Schicht darstellt, ist es aber sinnvoll die ISD-Schichten zur Sicherheit mit Schichtstärken zwischen $2.5\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ zu wählen. Unabhängig von der Schichtstärke muss für das defektfreie, epitaktische Wachstum zu jeden Beschichtungszeitpunkt ein bestimmter Oxidationsdruck gewährleistet werden.

3.3.4 Einfluss der Sauerstoffversorgung auf das ISD-Wachstum

Über das auf das Substrat geleitete Sauerstoffgas wird die MgO-Oberfläche kontinuierlich mit Adsorbatteilchen belegt. Wird diese Sauerstoff-Adsorbatteilchendichte auch nur kurzzeitig unterschritten, können sich fehlorientierte Wachstumsinseln ausbilden, die das kolumnare Wachstum der ISD-Schicht zerstören. In der Bilderserie der Abbildung 3.51 sind diese destruktiven Auswirkungen einer zu geringen Sauerstoffversorgung beim Schichtwachstum deutlich zu erkennen.

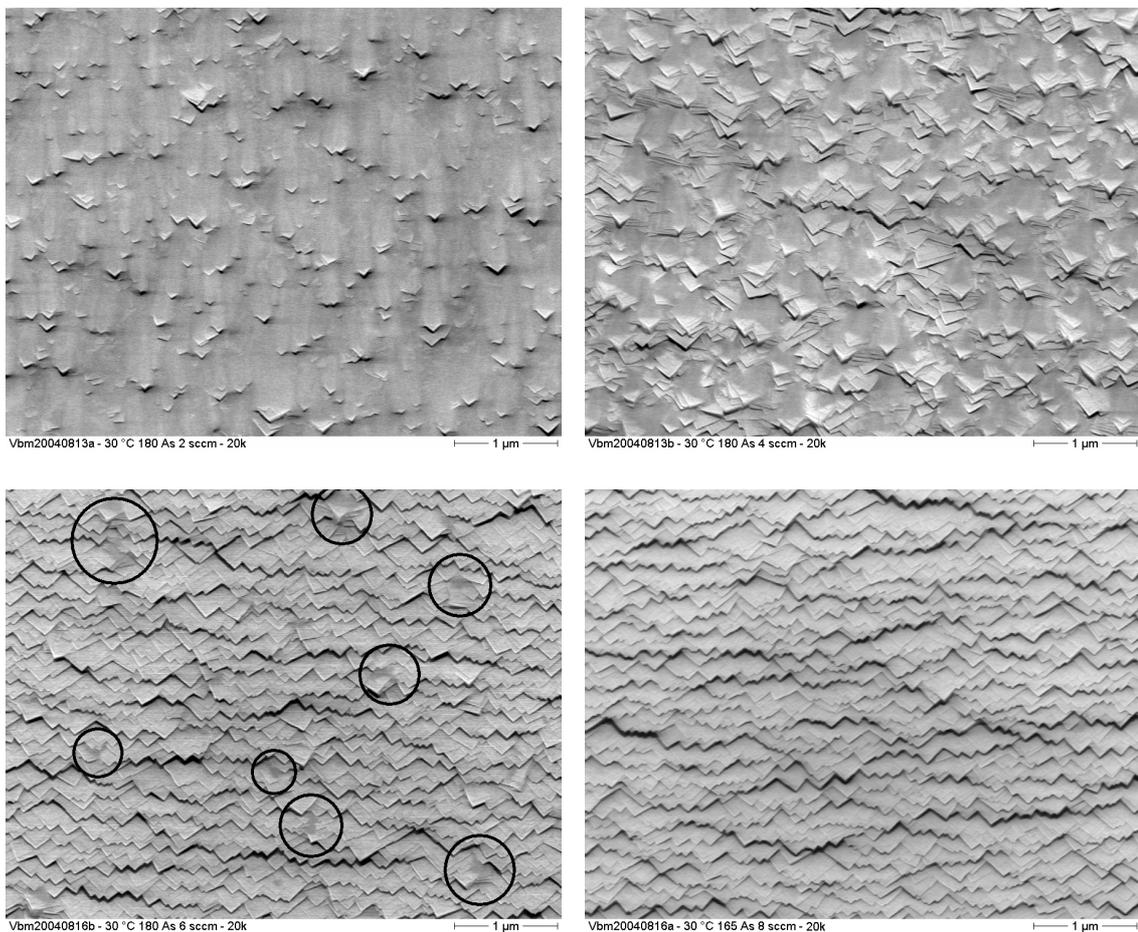


Abbildung 3.51: FE-REM-Aufnahme einer Hochraten-MgO-ISD-Serie bei einer Aufdampftrate von ca. $18\ \text{nm/s}$ bei unterschiedlichem Sauerstoffflüssen von $2\ \text{sccm}$ bis $8\ \text{sccm}$ auf gekühlten, hochglanzpolierten Edelstahlblechen ($T_{\text{Kalitkopf}} = 30\ \text{°C}$); die Kreise markieren Bereiche mit lokalem Fehlwachstum; $20k$ Vergrößerung

Alle vier MgO-ISD-Filme wurden bei einer mittleren Aufdampftrate von 18 nm/s auf mechanisch hochglanzpolierten Edelstahlblechen hergestellt, die auf einem temperierbaren Kaltkopf aufgeklebt sind. Damit kann die Substrattemperatur während der gesamten Beschichtung auf konstante 30 °C eingestellt werden (siehe Kapitel 3.3.8). Die Filmdicke der Beschichtungen betrug ca. 4 µm und der über eine Düse auf das Substrat gerichtete Sauerstofffluss wurde schrittweise von 2 sccm auf 8 sccm gesteigert.

Im linken oberen Teilbild ist ein Film abgebildet, der bei einem Sauerstofffluss von nur 2 sccm hergestellt wurde. Hier kommt das kolumnare Wachstum praktisch völlig zum Erliegen. Als Folge bildet sich eine amorphe Oberfläche aus. Mit der Vergrößerung des Sauerstoffflusses verbessert sich das epitaktische Wachstum deutlich. Das linke untere Teilbild zeigt die ISD-Oberfläche bei einer Beschichtungsrate von 18 nm/s und einem Sauerstofffluss von 6 sccm. Bis auf einige Bereiche, die durch die Kreise markiert sind, kann sich eine defektarme Oberfläche mit hinreichender biaxialer Textur ausbilden. Aber erst durch die Erhöhung des Sauerstoffflusses auf 8 sccm kann ein vollkommen ungestörtes epitaktisches Wachstum der Terrassenflächen aus dem MgO-Adsorbat erfolgen.

Mit der Erhöhung des Sauerstoffflusses nimmt auch die Sauerstoff-Adsorbatteilchendichte, also der wirksame Oxidationsdruck, auf der MgO-Oberfläche zu. Für die Beschichtung großer Flächen ist also bei einer bestimmten Rate ein minimaler Sauerstoffdruck über die gesamte Beschichtungsfläche notwendig. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt je nach Größe der Beschichtungsfläche entweder über eine Einzeldüse oder über viele Düsen, die um die Beschichtungsfläche angeordnet sind. Durch die Abstrahlcharakteristik der Düsen ergeben sich in der Beschichtungsebene aber zum Teil erhebliche Druckvariationen.

Dabei sind lokal begrenzte Drucküberhöhungen deutlich weniger schädlich als Drucksenken. Der maximal zur Verfügung stehende Sauerstofffluss durch die Düsen wird letztendlich von der Saugleistung der Vakuumpumpen begrenzt, da der Vakuumdruck unter $1 \cdot 10^{-4}$ mbar liegen muss um die ballistische Ausbreitung des MgO-Dampfes zu gewährleisten. Da aber das globale Druckminimum die Aufdampftrate bestimmt, ist die Kenntnis der tatsächlichen Druckverteilung sehr wichtig, um den nutzbaren Anteil des Sauerstoffflusses optimieren zu können. Aus diesem Grund wurde ein Düsensimulationsprogramm entwickelt, das den ortsabhängigen Druckanteil jeder Düse summiert und so eine Optimierung der Düsenanordnung erlaubt. Die Theorie der ortsabhängigen Druckverteilung wird deshalb genauer betrachtet.

In der folgenden vereinfachten Betrachtung wird die Druckverteilung einer einzelnen Düse in der x-y-Ebene der Substratfläche berechnet, wie in Abbildung 3.52 zu sehen ist. Der Vektor $\vec{r} = (x, y, h)$ stellt den Verbindungsvektor zwischen dem Düsenausgang und einem beliebigen Punkt auf der x-y-Ebene dar. Der Düsenausgang befindet sich dabei auf der z-Achse in einem Abstand h unterhalb der x-y-Ebene, also am Punkt $(0,0,-h)$.

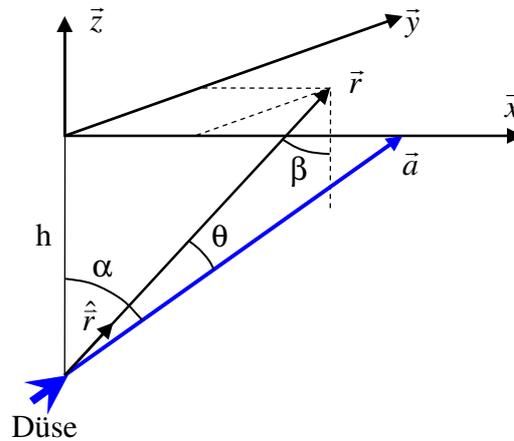


Abbildung 3.52: Schematische Darstellung der Düsenanordnung unter der x-y-Substratebene

Die Richtung der Düse wird durch den Vektor \vec{a} festgelegt. Dessen Projektion auf die x-y-Ebene gibt die x-Richtung vor. Der Winkel von \vec{a} mit der z-Achse sei α . Da die Düse eine rein rotationssymmetrische Abstrahlungscharakteristik besitzt, muss bei der Berechnung der Druckverteilung nur der Winkel θ zwischen \vec{a} und \vec{r} berücksichtigt werden.

Als Abstrahlcharakteristik der Einzeldüse genügt die Annahme einer \cos^n -Verteilung:

$$f(\theta) = \text{const} \cdot \cos^n \theta \quad (3.8)$$

wobei n zunächst als anpassbarer Parameter behandelt wird. Dabei liegen die Werte dieses Parameters im Bereich zwischen $2.5 < n < 3.5$ [40].

Der Vorfaktor wird so gewählt, dass

$$\int_{\text{Halbraum}} f(\theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta \equiv 1 \quad (3.9)$$

normiert ist. Einsetzen von Gleichung (3.8) in Gleichung (3.9) ergibt:

$$\text{const} = \frac{1\theta}{2\pi \int_0^1 \cos^n \theta \cdot d \cos \theta} = \frac{n+1}{2\pi} \quad (3.10)$$

Damit wird aus Gleichung (3.8):

$$f(\theta) = \frac{n+1}{2\pi} \cdot \cos^n \theta \quad (3.11)$$

Über das Skalarprodukt der Vektoren

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ h \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{a} = \begin{pmatrix} h \cdot \tan \alpha \\ 0 \\ h \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

lässt sich nun $\cos(\theta)$ berechnen:

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{a} \cdot \vec{r}}{a \cdot r} = \frac{x \tan \alpha + h}{r \sqrt{1 + \tan^2 \alpha}} \quad (3.13)$$

Dabei ist:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (3.14)$$

Da der Gasstrahl aus der Düse unter einem Einfallswinkel β auf der Substratebene auftrifft, muss zusätzlich die Projektion der Flussdichte auf die Substratebene berücksichtigt werden,

$$j_{\perp} = \frac{q}{r^2} f(\theta) \cos \beta \quad (3.15)$$

wobei q der Gesamtfluss und r der Abstand zwischen der Düse und dem Punkt (x,y) der Substratebenen ist. Zusätzlich gilt nach Abbildung 3.52 für den Einfallswinkel β :

$$\cos \beta = \frac{h}{r} \quad (3.16)$$

Somit ergibt sich insgesamt:

$$j_z = q \frac{(n+1)}{2\pi} \left(\frac{x \tan \alpha + h}{r \sqrt{1 + \tan^2 \alpha}} \right)^n \frac{h}{r^3} \quad (3.17)$$

Der Flussdichte j_z entspricht ein effektiver Druck auf der Substratoberfläche von

$$p = j_z \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} = j_z \cdot \sqrt{\frac{m \cdot k_B \cdot T}{3}} \quad (3.18)$$

Bei der Verwendung mehrerer Düsen, die zum Teil auch noch unterschiedliche Flüsse aufweisen können, muss für die Bestimmung des lokalen Sauerstoffdrucks noch ortsabhängig über alle Düsen summiert werden. Da im diesem Fall aber nicht alle Düsen auf der z-Achse zu liegen kommen, muss der jeweilige Druckanteil einer einzelnen Düse durch dessen Koordinatenverschiebung in der x-y-Ebene angepasst werden:

$$p(\vec{r}) = \sum_{\text{Düsenanzahl}} p_i(\vec{r}) + p_{\text{Vakuum}} \quad (3.19)$$

Da die Saugleistung der Vakuumpumpe endlich ist, erzeugt der eingelassene Sauerstoff einen erheblichen Hintergrunddruck p_{Vakuum} , der zusätzlich berücksichtigt werden muss.

Für die visuelle Darstellung der komplexen Druckverteilung einer Düsenanordnung in der Substratebene wurde auf Basis dieses Formalismus ein Programm entwickelt, dessen Benutzeroberfläche in Abbildung 3.53 abgebildet ist. Mithilfe dieses Programms ist es möglich sowohl die absolute als auch die effektive, also die tatsächliche nutzbare, Sauerstoffausbeute zu berechnen. Die absolute Ausbeute stellt dabei das Verhältnis der summierten Flussdichte durch die Substratfläche zum eingelassenen Gesamtfluss dar. Durch die zusätzliche Berücksichtigung des wirksamen Vakuumdruckes, kann dieses Verhältnis durch Mehrfachstöße des Sauerstoffs auch größer 1 sein. Bei der Berechnung der effektiven Ausbeute wird nur das globale Druckminimum in der Substratfläche berücksichtigt, das zumeist in einer Ecke der Beschichtungsfläche vorliegt. Aus diesem Grund ist die effektive Ausbeute deutlich geringer als die absolute Ausbeute.

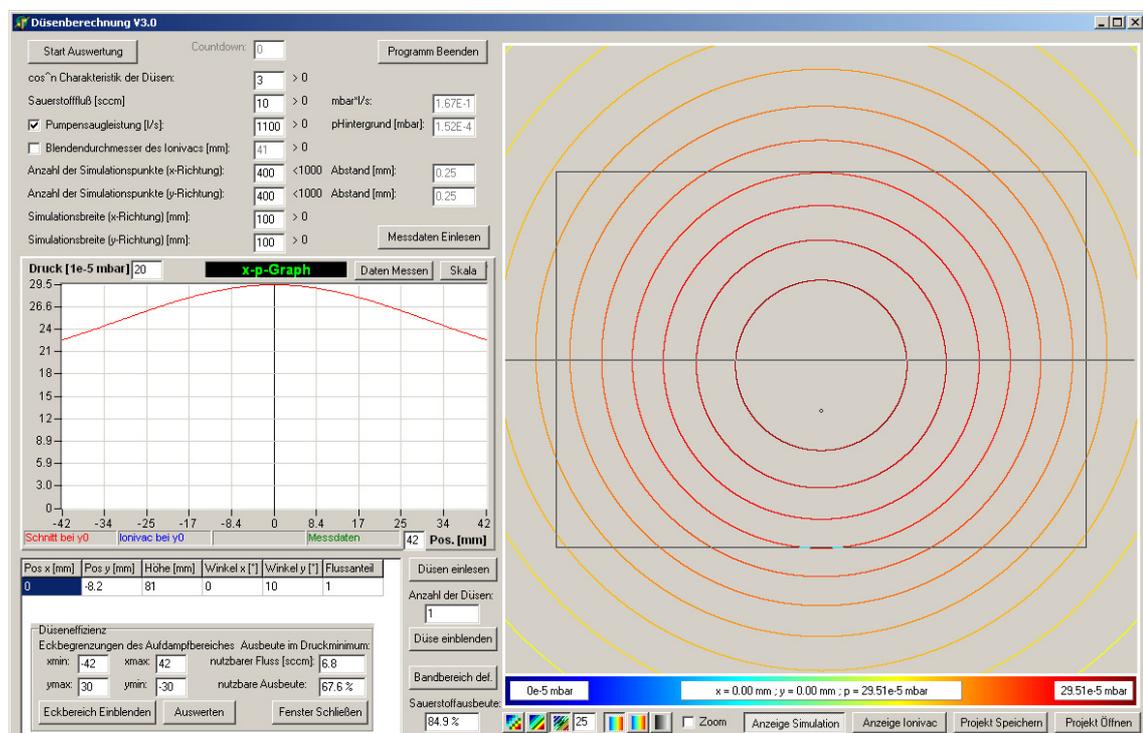


Abbildung 3.53: Berechnung des Sauerstoffdrucks an der Substratoberfläche über einer Düse nahe unter dem Vakuumschieber mit einem Neigungswinkel zur Substratebene von rund 10° ; 0° entspricht einem senkrechten Einfall; bei der Berechnung wurde der erhebliche Hintergrunddruck in der Probenkammer berücksichtigt; die Höhenlinien geben die Druckabstufungen in 4%-Schritten an; im x-p-Graphen auf der linken Seite der Abbildung ist der Druckverlauf entlang der horizontalen, schwarzen Linie der 2-D-Darstellung im Depositionsbereich dargestellt; auf dieser Schnittlinie ist der Oxidationsdruck überall größer $2.2 \cdot 10^{-4}$ mbar

Diese beiden Parameter stellen im Wesentlichen das Hauptoptimierungsziel einer technisch realisierbaren Düsenanordnung dar. Daneben gibt es aber auch noch weitere Randbedingungen, die bei der Positionierung der Düsen zu berücksichtigen sind. So darf sich z.B. der Düsenausgang nicht zu nahe am MgO-Dampfstrahl befinden. Aufgrund der kleinen Düsenöffnung von nur ca. 0.1 mm^2 herrscht direkt am Ausgang der

Düse eine erhebliche Gasflussdichte, in der der durchkreuzende MgO-Dampf stark gestreut wird. Erst in einem Abstand von über zwei Zentimetern hat sich die Flussdichte soweit reduziert, dass sich der MgO-Dampf ballistisch durch den Sauerstoffstrom bewegen kann. Da hierfür die Platzverhältnisse in der Probenkammer der ISD-Versuchsanlage zu eingeschränkt sind, wurde die Sauerstoffversorgung des Substrats in der Quellenkammer durch Anordnung einer Einzeldüse realisiert. Der Abstand der Düse zur Mitte der Substratebene beträgt rund 80 mm. Weiterhin ist der tatsächliche Depositionsbereich des Probenhalters von $82 \times 60 \text{ mm}^2$ durch dünne Linien in der 2-D-Darstellung zu erkennen. Neben der Definition dieses Bereiches können in der Benutzeroberfläche alle relevanten Parameter wie z.B. die Abstrahlcharakteristik der Düsen, der Sauerstofffluss und die Saugleistung der Vakuumpumpen vorgegeben werden.

Durch die zylinderförmige Dampfblende wie sie in Abbildung 3.43 unterhalb des Vakuumschiebers zu sehen ist, entsteht durch dessen geringe Querschnittsfläche ein nicht vernachlässigbarer Strömungswiderstand zwischen der Proben- und der Quellenkammer. Der aus der Düse ausströmende Sauerstoff wird deshalb einerseits über die Vakuumpumpen der Probenkammer oder andererseits durch den Blendenkanal über die Pumpen der Quellenkammer gepumpt. Bei einem Fluss von 10 sccm wurde in der Probenkammer ein Druck von $1.5 \cdot 10^{-4}$ mbar und in der Quellenkammer von $8.1 \cdot 10^{-5}$ mbar gemessen. Damit ist der Vakuumdruck der Probenkammer im Vergleich zu dem der Quellenkammer fast doppelt so groß. Dieser hohe Vakuumdruck in der Probenkammer ist aber hinsichtlich der Gasstreuung nicht schädlich, da die betroffene Wegstrecke des MgO-Dampfes im Bereich dieses hohen Druckes nur wenige Zentimeter beträgt. Dieser zusätzliche Oxidationsdruck am Substrat muss aber in der Düsenberechnung berücksichtigt werden. Durch die Verwendung einer einzelnen Düse erhält man einen deutlichen Druckgradienten über die Beschichtungsfläche. Die Düse ist dabei gerade so positioniert, dass sich das Druckmaximum von ca. $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar in der Mitte der Substratfläche befindet. Bis zu den Ecken fällt der Druck um ca. 32% auf $2.0 \cdot 10^{-4}$ mbar ab. Bei der Auswertung der ISD-Pufferschichten muss deshalb dieser Druckgradient berücksichtigt werden. Die „nutzbare Ausbeute“ dieser Anordnung beträgt laut Berechnung ca. 67% und stellt bereits das Optimum für eine solch einfache Düsenanordnung dar. Neben dem epitaktischen Wachstum der MgO-Schicht stellt das MgO-ISD-Verfahren vor allem auch große Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Substrate.

3.3.5 Anforderungen an die Oberflächenqualität technischer Substrate

Wie bereits dargestellt, sind für die Einhaltung der ISD-Beschichtungsgeometrien sehr plane Substratoberflächen zwingend erforderlich. Durch die sogenannte Epitaxie-Politur, wie sie bei Einkristallsubstraten üblich ist, kann auf Flächen von einigen Quadratdezimetern auch auf technischen Substraten, wie Metallfolien oder Keramiken, eine solch plane Oberfläche erzeugt werden. Eine vergleichbar aufwendige mechanische Politur von technischen Substraten mit einer zusammenhängenden Fläche von mehreren Quadratmetern, wie sie z.B. für die Halbleiterherstellung notwendig sind, ist dagegen

unter Kostenaspekten nicht realisierbar. Neben der geometrischen Beschaffenheit der Oberfläche ist aber vor allem auch das Ankeimen der ersten MgO-Monolage auf der Substratoberfläche entscheidend für die erzielbare Qualität der Textur.

In der Regel weisen großtechnisch hergestellte Substrate, wie z.B. Metallfolien oder Keramikplatten keine hinreichenden Oberflächenqualitäten für das ISD-Verfahren auf. In Abbildung 3.54 ist so exemplarisch die Oberflächenstruktur eines gewalzten Stahlbleches zu erkennen, wie es aus einer großindustriellen Fertigung stammt.

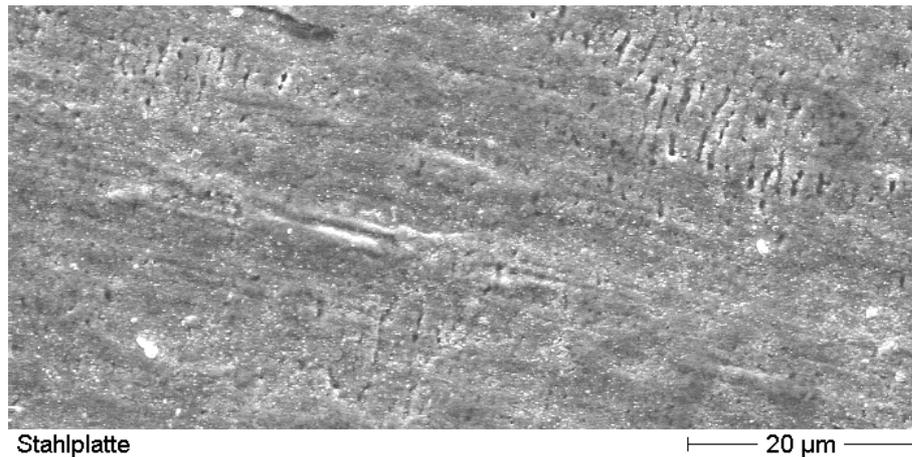


Abbildung 3.54: Lichtmikroskopaufnahme der typischen Oberflächenmorphologie einer gewalzten Stahlplatte

Die Oberfläche ist dabei matt bis glänzend und weist zum Teil tiefe Riefe und Kratzer auf. Die Abbildung 3.55 zeigte eine REM-Aufnahme eines MgO-ISD-Films auf einer unbehandelten, nur gereinigten, Metallfolie.

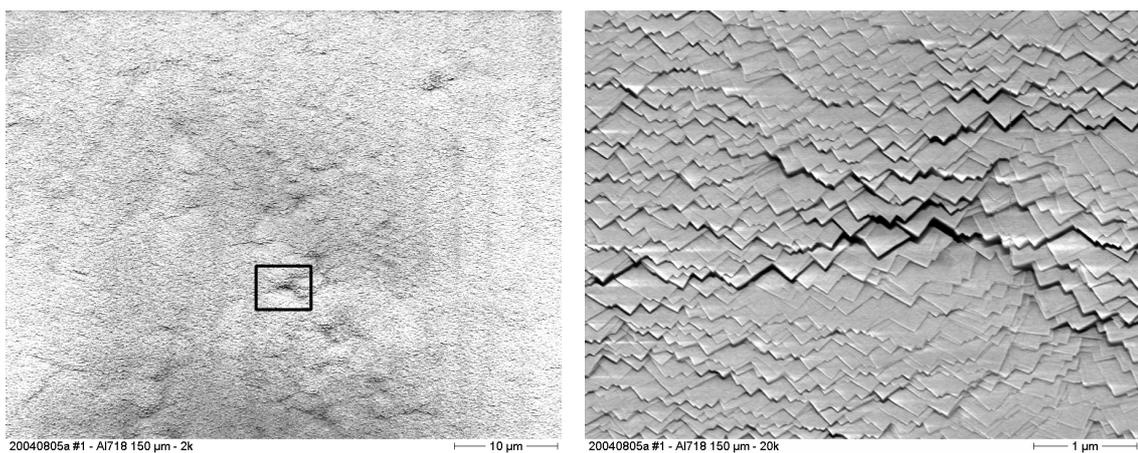


Abbildung 3.55: FE-REM-Aufnahme des MgO-ISD-Wachstums auf einer unpolierten Metallfolie, Werkstoff Al718, in 2k und 20k Vergrößerung

Dabei sind die Walzspuren der Abbildung 3.54 noch deutlich durch die ca. 4 µm dicke MgO-ISD-Schicht zu erkennen. Im Detailbild auf der rechten Seite ist die Ausschnittsvergrößerung des Kastens im linken Bild in 20000-facher Vergrößerung zu sehen.

Direkt unter der MgO-ISD-Schicht liegt an dieser Stelle eine Riefe, also eine Vertiefung. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Orientierung der Säulenstruktur um diese Vertiefung dreht. Aufgrund dieser Riefe verändert sich die Richtung der lokalen Oberflächennormalen bezüglich der globalen Substratnormalen bereits im Submikrometerbereich so stark, dass fast jede Säule einen variierenden Depositionswinkel aufweist und somit in eine andere Vorzugsrichtung wächst. Hierdurch wird aber die Ausbildung einer globalen biaxialen Textur unmöglich, da die über ein ReBCO-Wachstumsinsel gemittelten Schwankungsbreiten der in-plane-Orientierung und der out-of-plane-Orientierung außerordentlich groß werden. Auf derart unregelmäßigen ISD-Strukturen ist ein hinreichend gut orientiertes Wachstum von HTS-Schichten, in denen Stromdichten von mehr als 0.1 MA/cm^2 erreichbar sind, nicht möglich. Somit wird also eine Politur zur Oberflächeneinebnung technischer Substrate unumgänglich.

Die REM-Aufnahmen der Abbildung 3.56 zeigen die Oberflächenstruktur eines MgO-ISD-Films auf einer mechanisch polierten Metallfolie, wobei hier die Arbeitsrichtung der Polierscheibe nur in horizontaler Richtung verläuft (siehe Kapitel 3.2.4).

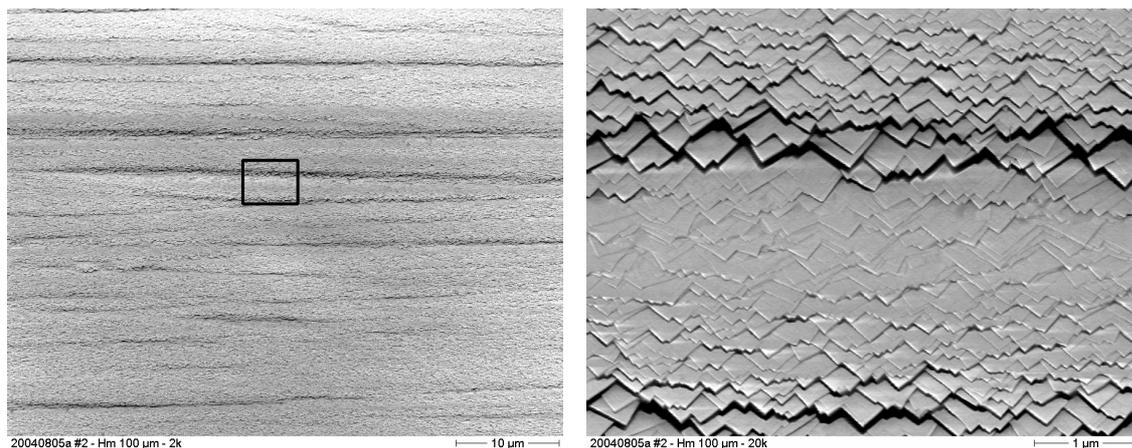


Abbildung 3.56: FE-REM-Aufnahme ISD-Wachstums auf einer gebürsteten Metallfolie; Werkstoff Hastelloy C 276; der markierte Ausschnitt im linken Teilbild ist auf der rechten Seite in 20k Vergrößerung dargestellt

Im Gegensatz zur unbehandelten Oberfläche von zuvor, werden alle Riefen, die senkrecht zur Bandrichtung verlaufen, durch die rein laterale Arbeitsrichtung entfernt. Jedoch entstehen neue Riefen die quer zur Riefenrichtung sehr starke Variationen des lokalen Depositionswinkels hervorrufen. Im rechten Teilbild ist ISD-Wachstum auf einer solchen Schleifriefe zu sehen. In der Bildmitte befindet sich gerade der Bereich, in dem der lokale Depositionswinkel fast gegen null geht. In diesem Bereich findet praktisch keine biaxiale Texturierung der ISD-Schicht statt, wodurch auch das spätere epitaktische HTS-Wachstum stark gestört wird.

Die supraleitende Stromdichte die quer zu einer solchen Riefe transportiert werden kann, ist damit um ein vielfaches geringer als die Stromdichte in paralleler Ausrichtung. Somit führt aber jeder noch so kleine Kratzer oder Riefe quer zur makroskopischen

Stromrichtung, praktisch zum Totalausfall des supraleitenden Stromtransports. Dies impliziert die zwingende Notwendigkeit eines Polierverfahrens, das eine riefenfreie und damit mikroskopisch plane, Oberfläche erzeugen kann.

Unter dem Begriff des elektrochemischen Glänzens, auch Elektropolitur genannt, versteht man einen Prozess, der unter Stromeinfluss in einem elektrisch leitfähigen Elektrolyten einen einglättenden Materialabtrag an einer metallischen Oberfläche erzeugen kann (siehe Kapitel 3.2.5). Die Elektropolitur bildet dabei im Prinzip keine spiegelnde Oberfläche, sondern erzeugt durch die sogenannte Mikroentgratung eine völlig kratzerfreie aber wellige Oberfläche. Diese besondere Oberflächenbeschaffenheit könnte man mit der Oberflächenstruktur einer Orangeschale vergleichen. Die typische Wellenlänge der Orangenhautstruktur liegt bei ungefähr $80\ \mu\text{m}$. Zwar kann man durch die ausgeprägte Welligkeit einer elektropolierten Metalloberfläche sein eigenes Spiegelbild nicht erkennen, jedoch ist diese Oberfläche vollkommen kratzerfrei und auf mikroskopischer Skala ausgesprochen eben.

In Abbildung 3.57 ist eine Lichtmikroskop- und eine REM-Aufnahme einer elektropolierten Hastelloy C 276 Bandprobe zu sehen.

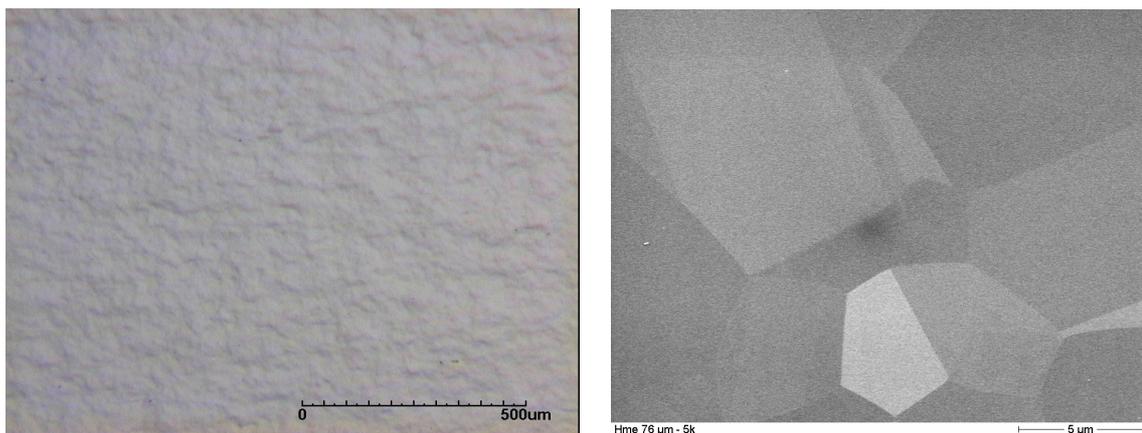


Abbildung 3.57: Lichtmikroskop- und FE-REM-Aufnahmen einer elektropolierten Bandoberfläche, Material Hastelloy C 276, in 50 und 5k Vergrößerung

Bis auf einige lokale Defekte durch Staubpartikel sind keinerlei Riefen zu erkennen. In der Lichtmikroskopaufnahme sieht man deutlich die zuvor erwähnte Orangenhaut. In der REM-Aufnahme kann man dagegen das Korngefüge des Metallbandes sehr gut erkennen, wobei der elektrochemische Materialabtrag über die Korngrenzen hinweg sehr homogen ist. Dies ist außerordentlich wichtig, da ein kornabhängiger Abtrag oder die Freilegung der Korngrenzen Gräben in der Oberfläche erzeugen würde.

Die Abbildung 3.58 zeigt das ISD-Beschichtungsergebnis auf einer solch elektropolierten Oberfläche. Die Aufnahme mit 2000-facher Vergrößerung auf der linken Seite sieht vollkommen defektfrei aus. Im rechten Detailbild sind die Treppenstufen einer sehr gut orientierten ISD-Schicht zu erkennen.

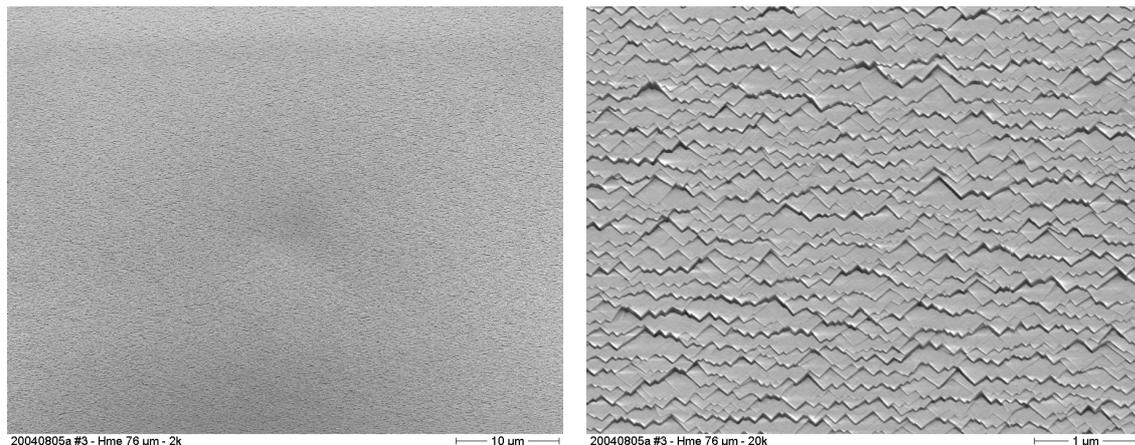


Abbildung 3.58: FE-REM-Aufnahme der typischen ISD-Struktur auf einer electropolierten Metallfolie, Werkstoff Hastelloy C 276, in 2k und 10k Vergrößerung

Das sichtbare Korngefüge der REM-Aufnahme wie es in Abbildung 3.57 zu sehen ist, bewirkt offensichtlich keinen negativen Einfluss auf das ISD-Wachstum auf den Korngrenzen. Somit kann die Elektropolitur hinreichend plane und kratzerfreie metallische Substrate erzeugen, auf denen die ISD-Schicht und damit auch die HTS-Schicht hervorragend aufwachsen können.

Ein wichtiges Kriterium stellt, neben einer planen Oberfläche, auch das Ankeimverhalten des MgO-Dampfes auf der Unterlage dar.

3.3.6 Ankeimbedingungen auf der Substratoberfläche

Für das erfolgreiche evolutionäre Wachstum müssen zu Beginn der Schichtenstehung praktisch alle Orientierungsrichtungen ankeimen können. Ist dies nicht der Fall, kann sich eine bestimmte Vorzugsorientierung durchsetzen und das ISD-Wachstum stark beeinflussen. In Abbildung 3.59 und Abbildung 3.60 ist eine speziell präparierte Probe zu sehen, auf der das MgO-ISD in lokal scharf begrenzten Bereichen unterschiedliche Orientierungen generiert. Dabei liegen die erkennbaren Strukturen offensichtlich genau auf den Körnern des Substrats. Die electropolierte Hastelloy C 276 Bandprobe wurde vor der ISD-Beschichtung in einer separaten Austauschammer in einem Hochvakuumrohrföfen unter einem Sauerstoffpartialdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar bei knapp 700°C für einige Minuten geglüht und durch schnelles Entfernen aus dem Ofen abgeschreckt. Die Probe wurde dann über einen Bandtransportmechanismus direkt in den Beschichtungsbereich der ISD-Anlage gezogen und umgehend beschichtet. Der Transport aus dem Ofen in den Beschichtungsbereich dauerte nur wenige Sekunden, wodurch die ISD-Beschichtung auf einer verhältnismäßig sauberen, wasserdampffreien Oberfläche erfolgte. Offensichtlich keimte die ISD-Schicht auf dieser, durch den Glühvorgang modifizierten, Oberfläche nicht überall willkürlich an, sondern konnte auf einigen Körnern eine bestimmte Vorzugsrichtung ausbilden. Hierdurch wächst dann das MgO auf den Substratkörnern in unterschiedliche Richtungen, wodurch sich auch die Größe der Schindelflächen ganz deutlich unterscheiden.

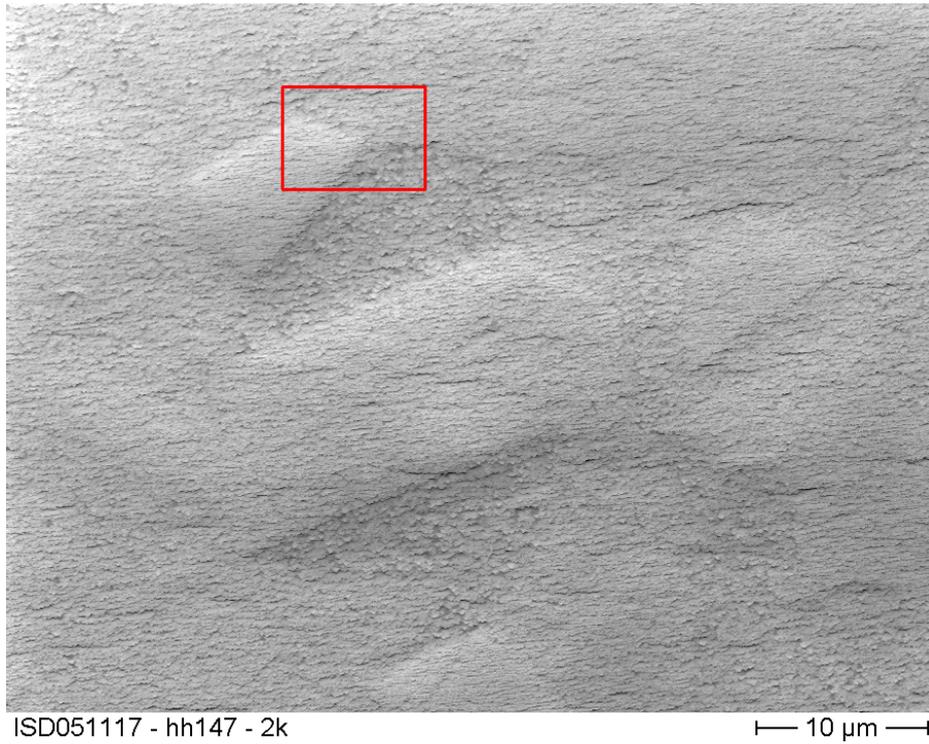


Abbildung 3.59: FE-REM-Aufnahme des ISD-Wachstum auf einer geglihten, elektropolierten Metallfolie, Werkstoff Hastelloy C 276; in 2k Vergrößerung

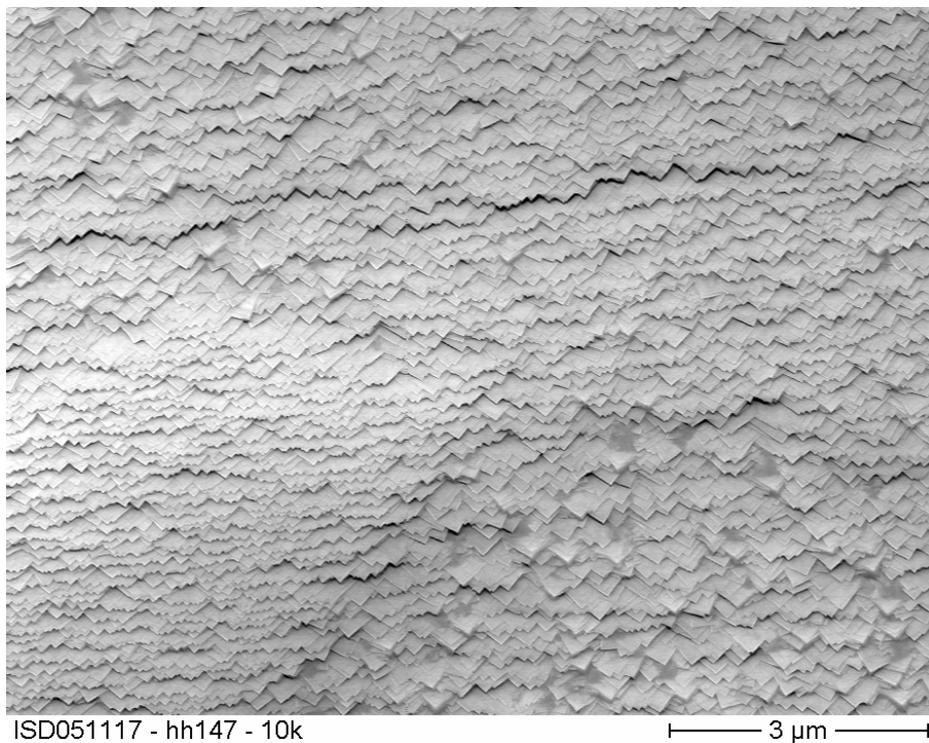


Abbildung 3.60: FE-REM-Aufnahme des ISD-Wachstum auf einer geglihten, elektropolierten Metallfolie, Werkstoff Hastelloy C 276; in 10k Vergrößerung

An den jeweiligen Korngrenzen des Substrats entstehen so in der ISD-Schicht erhebliche Orientierungsvariationen der in-plane als auch der out-of-plane Orientierung. Da die HTS-Schicht die lokale Textur der ISD-Schicht übernimmt, entstehen so viele Defekte in der HTS-Schicht. Dies reduziert die erreichbare Stromdichte erheblich.

3.3.7 Einfluss des Depositionswinkels

Für die Qualität der erreichbaren Textur ist die Wahl des Depositionswinkels von entscheidender Bedeutung. Erst durch das Schrägbedampfen kann sich überhaupt eine biaxiale Textur ausbilden. Bei senkrechter Deposition, also unter $\alpha = 0^\circ$, würden sich zwar auch diejenigen Säulen durchsetzen die am schnellsten wachsen, jedoch bildet sich nur eine uniaxiale Orientierung aus, da die Depositionsrichtung und die Substratnormale in diesem Falle genau in die gleiche Richtung zeigen. Damit ist keine Fläche zwischen beiden Richtungen definierbar. Mit einem von $\alpha = 0^\circ$ steigendem Depositionswinkel wird auch die aufgespannte Fläche, die für die [110]-Ausrichtung maßgebend ist, eindeutiger bestimmt. Dies ist der Grund, warum sich eine hinreichend gute in-plane-Orientierung erst ab einem Depositionswinkel von etwa 20° ausbilden kann. In Abbildung 3.61 ist die Texturausbildung als Funktion des Depositionswinkels α dargestellt.

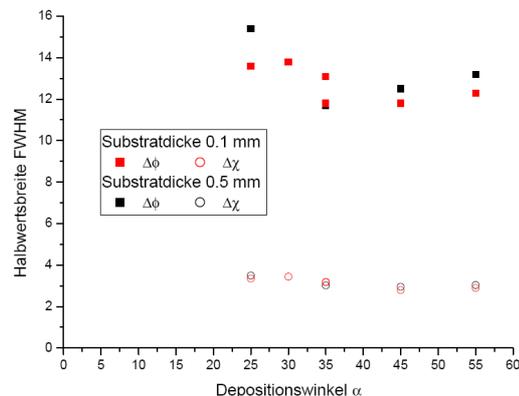


Abbildung 3.61: Halbwertsbreiten in Abhängigkeit des Depositionswinkels [38]

Während sich die Schwankungsbreite der in-plane-Orientierung mit steigendem Depositionswinkel deutlich verringert, hat dagegen der Depositionswinkel auf die out-of-plane-Orientierung nur einen geringen Einfluss. Die Halbwertsbreiten der in-plane-Orientierung verbessern sich bis zu einem Depositionswinkel von 40° . Bei Depositionswinkeln größer 40° reduziert sich die erzielbare Texturqualität wieder.

Neben der reinen Texturausbildung muss aber auch noch der Einfluss des Depositionswinkels auf die erreichbare kritische Stromdichte berücksichtigt werden. Mit steigendem Depositionswinkel kippen auch die Schindelflächen immer stärker aus der Substratebene heraus, wodurch sich die Stufenhöhen der Schindelflächen vergrößern. Dies hat zur Folge, dass der supraleitende Strom beim Übergang von einer Schindel zur

nächsten, immer längere Strecken über die c-Achse des ReBCO-Kristalls fließen muss. Da die kritische Stromdichte in c-Achsenrichtung aber deutlich kleiner ist als in den a/b-Ebenen, reduziert sich damit die erreichbare laterale Stromdichte. Berücksichtigt man zusätzlich die Auswirkungen der größeren Stufenhöhen zwischen den Schindelflächen, muss letztlich ein Kompromiss zwischen erreichbarer Texturqualität und maximaler Stromtragfähigkeit der HTS-Schicht gefunden werden.

Wird die ISD-Beschichtung nur auf einer, zum Dampfstrahl, verkippten Substratebene durchgeführt, verändert sich der Depositionswinkel positionsabhängig sehr deutlich. Um die Auswirkungen dieses Effektes auf die kritische Stromdichte reduzieren zu können, wurde ein spezieller Probenhalter für flächige Metallsubstrate entwickelt. In Abbildung 3.62 ist die Konstruktionszeichnung dieses neuen Probenhalters dargestellt.

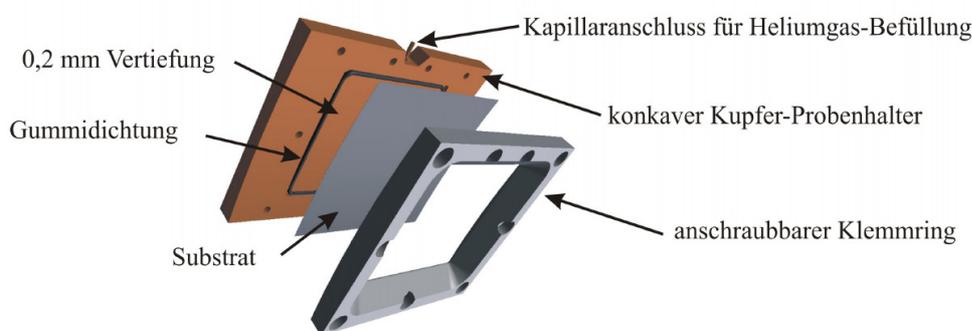


Abbildung 3.62: Konstruktionszeichnung des neuen Kaltkopfes aus Kupfer für die Beschichtung dünner Metallfolien; der Kaltkopf ist leicht zylinderförmig ausgebildet; der Depositionswinkel ist so über die Substratfläche fast konstant; die flächige Kühlung des Substrats wird über ein dünnes Gaspolster zwischen der Substratrückseite und dem Kaltkopf realisiert; die Gasdichtung zwischen dem Kühlgas und der Probenkammer wird über eine O-Ringdichtung hergestellt

Die Unterseite der Kaltfläche ist nun nicht mehr eben, sondern weist eine zylinderförmige Auswölbung auf. Dabei ist der Radius der Zylinderfläche gerade so gewählt, dass die Variation des Depositionswinkels nun mehr deutlich unter einem Grad beträgt.

Tabelle 3.12: XRD-Messwerte der ISD-Beschichtung $HGe20040524a$ auf einer $60 \times 60 \text{ mm}^2$ großen elektropolierten Hastelloy-Platte; $\alpha = 25^\circ$; $r = 15 \text{ nm/s}$ @ 10 sccm O_2 ; Substrat auf winkelkompensiertem Halter mit rückseitiger Gaskühlung $T < 40^\circ \text{C}$; f_{x-y} -Ablenkung = 100 Hz netzsynchronisiert; Schichtdicke $\approx 4 \mu\text{m}$

Messposition auf der Platte	$\beta [^\circ]$ MgO	$\Delta\varphi [^\circ]$ MgO	$\Delta\chi [^\circ]$ MgO
Ecke rechts oben	23.7	10.6	3.5
Mitte	23.0	9.9	3.3
Unten	23.9	10.0	3.4
Links	24.0	9.4	3.5

In der Tabelle 3.12 sind die XRD-Messwerte eines so hergestellten ISD-Films auf einer flächigen Hastelloyfolie aufgelistet. Die Gesamtabweichung der gemessenen Texturwinkel beträgt für die gesamte Fläche nur noch 1° . Die gemessenen in-plane Halbwertsbreiten von rund 10° belegen dabei die Qualität des rund $4\ \mu\text{m}$ dicken ISD-Puffers. Durch die Winkelkompensation ist es möglich auch großflächige Substrate mit einem einheitlichen Texturwinkel herzustellen. Aber neben dem Depositionswinkel ist vor allem die Substrattemperatur mit einer der wichtigsten Prozessparameter. Vor allem weil dieser Parameter unter Produktionsbedingungen nur schwer kontrollierbar ist. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf das ISD-Wachstum genauer untersucht.

3.3.8 Einfluss der Substrattemperatur

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass Substrattemperaturen über $150\ ^\circ\text{C}$ neue Orientierungen in der ISD-Schicht bei kleineren Texturwinkeln β erzeugen können. Und mit noch weiter ansteigender Substrattemperatur verschlechtert sich die Texturqualität noch einmal deutlich [38]. Bei Beschichtungstemperaturen von deutlich unter $0\ ^\circ\text{C}$ bildet sich auf der Substratoberfläche schnell ein dichter Wasserfilm, wodurch der MgO-ISD-Film nur außerordentlich schlecht haftet und sich dann spätestens nach der MgO-Deckschicht leicht vom Substrat ablösen lässt. Die besten Pufferschichten konnten bei Beschichtungstemperaturen zwischen $20\ ^\circ\text{C}$ und $80\ ^\circ\text{C}$ hergestellt werden. Dabei sollte sich die Substrattemperatur während des gesamten Schichtwachstums nur in diesem Temperaturintervall bewegen.

Betrachtet man die eingetragene Leistungsdichte beim ISD-Schichtwachstum, so werden sich vor allem sehr dünne Metallsubstrate, wie sie für die Bandleiterherstellung benötigt werden, schnell erwärmen. Nach Gleichung (3.6) ergibt sich mit der Wärmekapazität von Hastelloy C 276 $c_p = 0.43\ \text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ [53], deren Dichte $\rho = 8.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ und der Substratdicke $d = 0.06\ \text{cm}$, der maximal zulässigen Temperaturerhöhung $\Delta T = 60\ \text{K}$ und der Flächenleistungsdichte $P/A \approx 0.150\ \text{W}/\text{cm}^2$ für eine Aufdampfrate von $20\ \text{nm}/\text{s}$ eine Aufheizzeit:

$$\Delta t = 0.43 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 8.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0.06 \text{cm} \cdot 60 \text{K} \cdot \left(0.15 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right)^{-1} = 90 \text{s} \quad (3.20)$$

In dieser Zeit kann aber nur eine rund $1.8\ \mu\text{m}$ dicke ISD-Schicht aufgedampft werden. Für eine $5\ \mu\text{m}$ dicke ISD-Schicht würde die Substrattemperatur ohne Kühlung auf über 180°C ansteigen. Filme die unter solchen Temperaturbedingungen aufgedampft werden, benötigen bei vergleichbarer Aufdampfrate einen deutlich größeren Oxidationsdruck. Durch die Reduzierung der Aufdampfrate wird zwar der zeitliche Temperaturanstieg kleiner, jedoch erreicht ein ungekühltes Substrat fast die gleiche Endtemperatur, da die Wärmeabstrahlung bei Temperaturen unter $200\ ^\circ\text{C}$ sehr gering ist.

Neben der Substrattemperatur beeinflusst aber auch die Aufdampfrate selbst den notwendigen Oxidationsdruck für ein defektfreies ISD-Wachstum. So steigt der notwendi-

ge Oxidationsdruck offensichtlich mit der Aufdampfrate an. Um den Einfluss der sich während der Beschichtung stetig veränderten Substrattemperatur untersuchen zu können, wurden deshalb einige ISD-Beschichtungen bei großer Abscheiderate durchgeführt. Die ISD-Schichtstärke wurde dabei absichtlich klein gehalten, um die Substraterwärmung in dem zuvor berechneten Temperaturfenster von $\Delta T = 60$ K gewährleisten zu können.

In Abbildung 3.63 ist die Oberflächenstruktur eines solch dünnen Hochraten-ISD-Films dargestellt. Diese Beschichtung erfolgte auf einem ca. 30 °C kalten Substrat, welches sich vor der Beschichtung im thermischen Gleichgewicht mit der Probenkammer befindet.

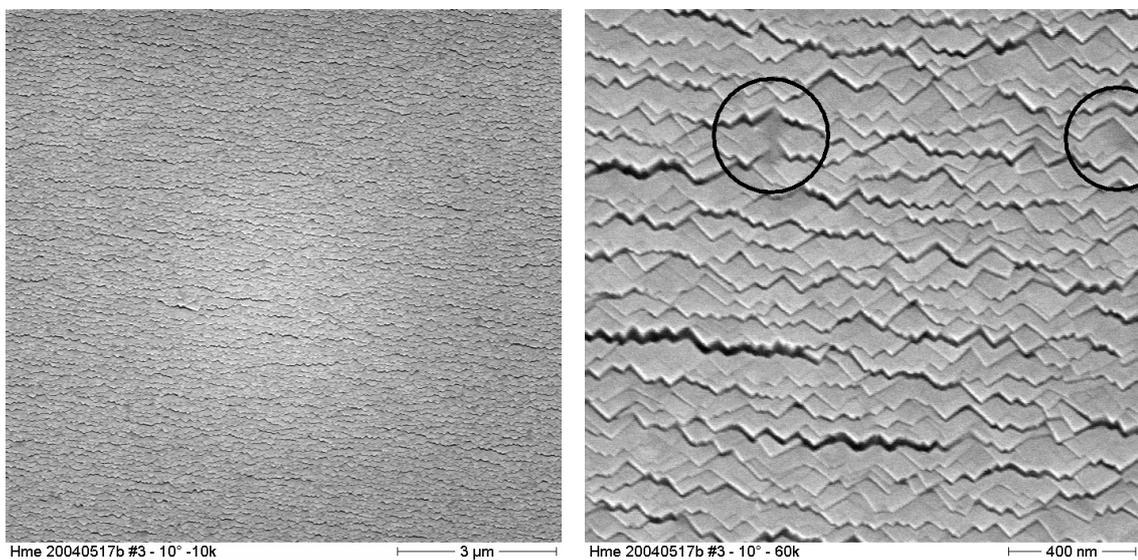


Abbildung 3.63: FE-REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur eines ca. 1.5 μm dünnen MgO-ISD-Film bei einer durchschnittlichen Aufdampfrate von 17 nm/s , 10 sccm O_2 auf einem ungekühlten dünnen Hastelloy-Band; die Kreise markieren Wachstumsdefekte; in $10k$ und $60k$ Vergrößerung

Das Substrat ist ein 10mm breites und 60 μm dünnes elektropoliertes Hastelloy-Band. Diese Bandprobe wurde ohne Wärmeankopplung an einen Kaltkopf beschichtet. So erhöht sich die Substrattemperatur bei einer angestrebten Rate von 20 nm/s nach Gleichung (3.20) kontinuierlich mit der Beschichtungszeit. Die ISD-Beschichtung wurde bereits nach dem Erreichen eines rund 1.5 μm dicken ISD-Films abgebrochen, um die zuvor errechnete Grenz-Schichtdicke von 1.8 μm nicht zu überschreiten. Mit dieser Maßnahme wird eine Substrattemperatur von über 80 °C nicht überschreiten. Die Auswirkungen der verhältnismäßig geringen Schichtdicke auf die Oberflächenstruktur werden im Vergleich zu den REM-Aufnahmen von ISD-Filmen mit Schichtdicken von 5 μm an den deutlich kleineren Strukturen erkennbar.

Trotz der geringen Schichtdicke ist die typische ISD-Oberflächenstruktur bereits deutlich ausgeprägt. Im Wesentlichen wird damit die theoretische Betrachtung der Substraterwärmung mit dieser Beschichtung bestätigt, abgesehen von vereinzelt Defekten, die

in der Vergrößerung des rechten Teilbilds zu sehen sind. Es ist also möglich, MgO-ISD-Filme auch bei größeren Raten als 10 nm/s herzustellen, solange das Substrat kalt genug ist. Da bisher die ISD-Schichten aber immer in einer durchgehenden Beschichtung hergestellt worden sind, begrenzte letztlich die Substrattemperatur am Ende der Beschichtung die mögliche Aufdampfrate. Allerdings stellt eine Aufdampfrate von 17 nm/s offensichtlich bereits die Obergrenze für das defektfreie ISD-Wachstum dar, da einige sichtbare Defekte bereits auf ein sauerstoffdefizitäres ISD-Wachstum hinweisen.

Um diesen Sachverhalt zu verifizieren, wurde der Versuch mit einer noch größeren Aufdampfrate wiederholt. Bei der Beschichtung, die in der Abbildung 3.64 zu sehen ist, wurde die Aufdampfrate von 17 mm/s auf rund 22 nm/s erhöht. Um den Temperaturanstieg des Substrats nicht zu verändern, wurde die Schichtdicke von 1.5 μm durch eine dementsprechend verkürzte Depositionsdauer gleich gehalten. Der Sauerstofffluss von 10 sccm blieb ebenfalls unverändert. Wie vorhergesagt, hat sich die Defektdichte mit steigender Rate deutlich vergrößert.

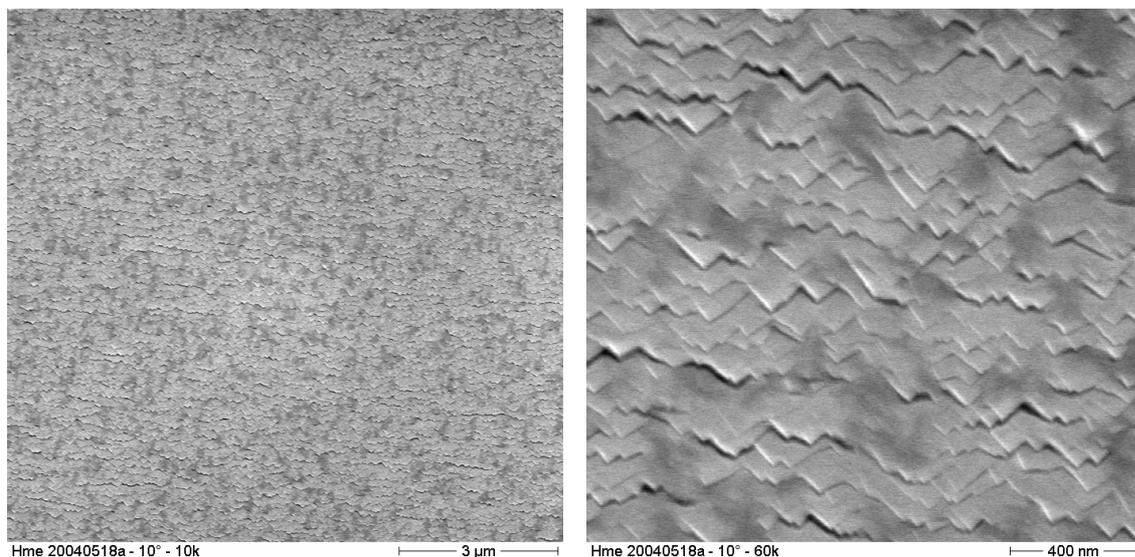


Abbildung 3.64: FE-REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur eines ca. 1.5 μm dünnen MgO-ISD-Film bei einer durchschnittlichen Aufdampfrate von 22 nm/s, 10 sccm O_2 auf einem ungekühlten dünnen Hastelloy-Band-Substrat mit deutlichen Wachstumsdefekten; in 10k und 60k Vergrößerung

Könnte dagegen der Temperaturanstieg des Substrats während der Deposition vermieden oder zumindest verringert werden, so müsste das ISD-Wachstum auch noch bei größeren Aufdampfraten defektfrei möglich sein. In Abbildung 3.65 ist die Oberfläche eines ISD-Films zu sehen, der im Prinzip unter vergleichbaren Beschichtungsbedingungen, also Filmdicke, Sauerstofffluss und Ankeimtemperatur, wie die der beiden vorangegangenen Filme, durchgeführt wurde. Der Hauptunterschied zu den vorhergegangenen Beschichtungen besteht dabei nur darin, dass dieser ISD-Film nicht in einem einzigen Beschichtungsdurchgang, sondern in insgesamt fünf Einzelbeschichtungen mit jeweils 300 nm Schichtdicke und jeweils dazwischen liegenden Kühlphasen hergestellt

wurde. In diesen mehrere Minuten dauernden Kühlpausen konnte sich das Substrat wieder deutlich abkühlen. Trotz der weiteren Erhöhung der Beschichtungsrate von 22 nm/s auf 25 nm/s weist die Oberfläche dieses Filmes überhaupt keine Defektbereiche mehr auf.

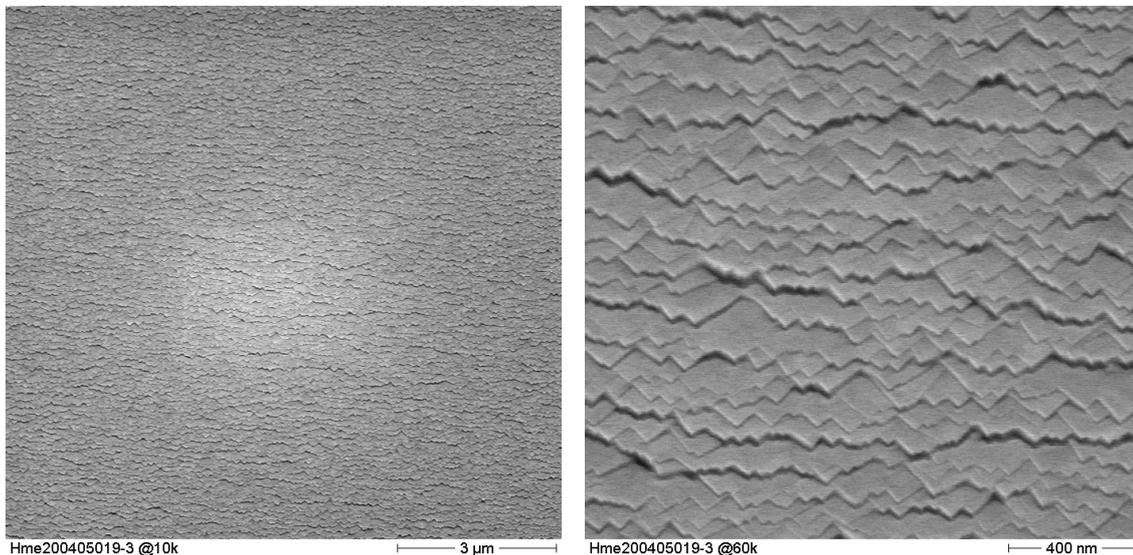


Abbildung 3.65: FE-REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur eines ca. 1,5 µm dünnen MgO-ISD-Film bei einer gepulsten Aufdampftrate von 25 nm/s; Herstellung in 5 aufeinander folgenden Einzelbeschichtungen mit jeweiliger Zwischenkühlung bei 10 sccm O₂ auf einem dünnen Hastelloy-Band-Substrat; in 10k und 60k Vergrößerung

Mit diesen Beschichtungen konnte eindeutig gezeigt werden, dass das MgO-ISD-Wachstum auf einem kalten Substrat auch bei deutlich größeren Aufdampfraten defektfrei durchführbar ist. Um die lästigen Zwischenkühlphasen zu vermeiden, muss das Substrat aber während der Beschichtung über einen Kaltkopf temperierbar sein.

Um diesen Effekt auch auf großflächigen Substraten ausnützen zu können, muss allerdings die gesamte Substratrückseite thermisch homogen an den Kaltkopf angekoppelt werden. Aufgrund der geringen Folienstärke von nur ca. 100 µm ist es technisch sehr schwierig bis praktisch unmöglich, so großflächige Substrate auf einem Kaltkopf aufzupressen. Aus diesem Grund wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt, der das Substrat über ein abgetrenntes Gaspolster thermisch an den Kaltkopf ankoppelt (siehe Kapitel 3.3.7 und Abbildung 3.62). Dazu wurde die Mitte des Probenhalters um zwei Zehntelmillimeter tiefer ausgefräst als die umliegende Dichtungsfläche. Zur Übertragung der auftretenden Kräfte wird das Substrat am Rand über eine massive Schraubklemme auf die O-Ringdichtung gedrückt. Nach dem Einbau des Halters in die Probenkammer wird zuerst zusammen mit der Probenkammer auch der dünne Spalt zwischen Substrat und der Kaltfläche über eine Kapillare evakuiert, damit das im Spalt expandierende Gaspolster das Substrat nicht auswölbt und zerstört. Vor der Beschichtung wird dann kontrolliert Heliumgas in den Kühlpalt eingelassen (siehe Abbildung 3.44).

Um die Deformationsbelastung des 6x6 cm² großen Substrats durch den einseitig wirkenden Gasdruck gering zu halten, wurde der Heliumgasdruck auf maximal 1 mbar eingestellt. Bei diesem Druck wirken Kräfte von nur

$$F_{\text{Substrat}} = A \cdot p_{\text{He}} = (0.06\text{m})^2 \cdot 100\text{Pa} = 0.36\text{N} \quad (3.21)$$

auf die Substratfläche ein. Bei Versuchen an Luft traten dagegen sichtbare Deformationen der polierten Metallfolien erst bei Überdrücken von mehr als 10 mbar auf. Dies ist wichtig, da der lokale Depositionswinkel durch das Gaspolster nicht beeinträchtigt werden soll. Bei dem oben genannten Druck von 1 mbar besitzt Helium eine mittlere freie Weglänge:

$$\lambda_{\text{He}}(p_{\text{He}} = 0.5\text{mbar}) = \frac{1.2 \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot \text{Pa}}{100 \cdot \text{Pa}} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{m} = 0.12\text{mm} \quad (3.22)$$

Für die oben beschriebene Anordnung mit einem Gasspalt von $D = 0.2\text{mm}$ ergibt sich für die Knudsenzahl:

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \approx \frac{\lambda}{D} = \frac{0.12\text{mm}}{0.2\text{mm}} = 0.6 \quad (3.23)$$

Damit befindet man sich bereits praktisch an der Grenze zur Knudsenströmung, die bei einer Knudsenzahl von $K_n < 0.5$ beginnt. In diesem Strömungsbereich beträgt die Wärmeleitung des Heliumgases rund ein Zehntel der Leitfähigkeit bei Kontinuumsströmung [88]. Mit der Wärmeleitfähigkeit von He und dem Abstand $D = 0.2\text{mm}$ ergibt sich so eine flächenbezogene Kühlleistung von rund:

$$\frac{P}{A} \approx 0.1 \cdot 0.15 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{2 \cdot 10^{-4} \text{m}} = 75 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \quad (3.24)$$

Bei einer Aufdampfrate von 15 nm/s und der damit verbundenen Leistungsdichte von ca. 0.15 W/cm² (siehe Kapitel 3.3.2.3) folgt eine Temperaturdifferenz zwischen Kaltkopf und Substrat von:

$$\Delta T \approx \frac{0.15 \cdot 10^4}{75} \text{K} = 20\text{K} \quad (3.25)$$

Somit wird durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Heliumgaspolsters eine hinreichende thermische Ankopplung erzeugt, so dass das Substrat während der Beschichtung bei einer Kaltkopftemperatur von 20 °C nicht über 40 °C erwärmt wird. Aufgrund der niedrigen Substrattemperatur konnte die Abscheiderate ohne Qualitätseinbusen bei gleichem Sauerstofffluss um 50% von 10 nm/s auf 15 nm/s erhöht werden (siehe Tabelle 3.12).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der minimal notwendige Sauerstofffluss, nicht nur durch die Aufdampfrate, sondern eben auch noch durch die Substrattemperatur bestimmt wird. Da nun aber in einem Vakuumbeschichtungsverfahren, wie bereits im letzten Teil des Kapitels 3.3.1 dargelegt, kein beliebig hoher Sauerstofffluss zur Verfügung steht, kann mit einer permanenten Kühlung des Substrats bei gleichem Sauerstofffluss

mit einer deutlich höheren Aufdampftrate gearbeitet werden. Dabei muss der zur Verfügung stehende Sauerstofffluss jedoch so effizient wie möglich genutzt werden.

Durch die konsequente Weiterentwicklung der Substratpräparationen und der MgO-Verdampfungsstechnik in der ISD-Versuchsanlage konnte die ISD-Textur deutlich verbessert werden. Hierdurch ist es reproduzierbar gelungen, ISD-Schichten mit ausgezeichneten Texturen mit in-plane Halbwertbreiten von unter 10° herzustellen. Durch die permanente Kühlung des Substrates wurde es zusätzlich möglich, qualitativ hochwertige ISD-Filme auch für deutlich größere Aufdampfraten von bis zu 15 nm/s mit in-plane Halbwertbreiten von 10° zu erzeugen. Auf ISD-Filmen dieser Qualität ist es möglich kritische Stromdichten von über 2 MA/cm² zu erreichen. Im Ergebnis konnte so neben der eigentlichen ISD-Qualitäts-Verbesserung auch die notwendige Beschichtungszeit von anfänglich rund 35 Minuten auf nur noch rund 5 min reduziert werden.

Mit den aus diesen Vorstudien gewonnen Erkenntnissen wurde bei Theva ein neues ISD-Pilotbeschichtungssystem entwickelt und in Betrieb genommen, das den Zugang zur HTS-Bandleiterherstellung ermöglicht.

4 Bandbeschichtung in der ISD-Pilotanlage

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des MgO-ISD-Beschichtungsverfahrens auf langen Metallbändern behandelt. Für die Beschichtung langer Metallbänder wurde bei Theva eine ISD-Beschichtungsanlage aufgebaut, die nun im Folgenden kurz beschrieben wird.

4.1 Anlagenkonzept der ISD-Pilotanlage

Für die ISD-Beschichtung elektropolierter Metallbänder wurde zunächst, zeitgleich mit dem Umbau der ISD-Versuchsanlage, am Lehrstuhl eine bestehende Vakuumbeschichtungsanlage modifiziert und in Betrieb genommen [90], [40]. In dieser Anlage konnte die erfolgreiche ISD-Beschichtung auf Hastelloy-Bändern mit Längen von bis zu 50 m demonstriert werden. Die zuverlässige Beschichtung so langer Bänder war allerdings nur eingeschränkt möglich, da im Laufe der mehrstündigen MgO-Beschichtung vermehrt Probleme auftraten, die vor allem mit der MgO-Quelle, aber auch mit dem Bandtransportsystem zusammen hängen.

Bei dem verwendeten Elektronenstrahlverdampfer führt die fortschreitende Verschmutzung der hochspannungsführenden Bauteile, die sich aufgrund der Filamentblockanordnung räumlich nahe an der MgO-Quelle befinden, zu massiven Überschlägen. Über die niederohmige Ausgangskapazität der HV-Quelle können Überschläge Stromspitzen von einigen hundert Ampere erzeugen. Normalerweise kann das verwendete HV-Netzteil über eine elektronische Überschlagsüberwachung die Notabschaltung bei einem Überschlag vermeiden. Da aber nach einigen Beschichtungsstunden bereits mehrere Überschläge pro Minute, teilweise sogar im Sekundentakt, auftreten, ist es offensichtlich möglich, dass dieser elektronisch getriggerte Schutzmechanismus plötzlich versagt und es doch zur Notabschaltung kommt. Dies ist deshalb problematisch, da mit der Notabschaltung auch ein Leistungsautomat ausgelöst wird, der die gesamte HV-Versorgung spannungsfrei schaltet. Das System kann in diesem Zustand nicht wieder automatisch gestartet werden.

Des Weiteren war es mit der vorhandenen Steuerung nicht möglich, die beiden Ablenkungsfrequenzen des Elektronenstrahls in die x- und die y-Richtung mit einem über die Beschichtungszeit konstanten Wechselstrom zu synchronisieren. Dies hat zur Folge, dass sich Schwebungen in der Abrasterfigur ergeben, die für die Hochratenbeschichtung nicht tolerierbar sind. Deshalb wurde für die neue ISD-Pilotanlage bei Theva eine eigene HV-Versorgung samt Emissionsstromregelung mit einer netzsynchronisierten Ablenkung und einer rein passiven und damit eigensicheren Impulsstromunterdrückung entwickelt [91].

Neben der MgO-Quelle selbst stellt die fortschreitende MgO-Kontamination vor allem für die mechanisch angetriebenen Bauelemente in der Beschichtungskammer ein Prob-

lem dar. So wurde der Bandantrieb in der alten Beschichtungsanlage über Getriebezahnräder realisiert, die einen deutlich sichtbaren Metallabrieb erzeugen, was wiederum zu einer undefinierbaren Reibung und damit auch zu einer nicht steuerbaren Bandzugkraft führt. Deshalb wurde bei Theva durch konsequente Weiterentwicklung der bestehenden ISD-Beschichtungsanlage eine neue ISD-Pilotanlage aufgebaut, die als Zielsetzung die ISD-Beschichtung von Bändern mit über 100 m Länge ermöglichen sollte. Dabei wurde auf das modulare Konzept der ISD-Versuchsanlage mit getrennten Quellen- und Probenkammern zurückgegriffen. Zusätzlich wurde eine weitere Kammer, die sogenannten Austauschammer, hinzugefügt.

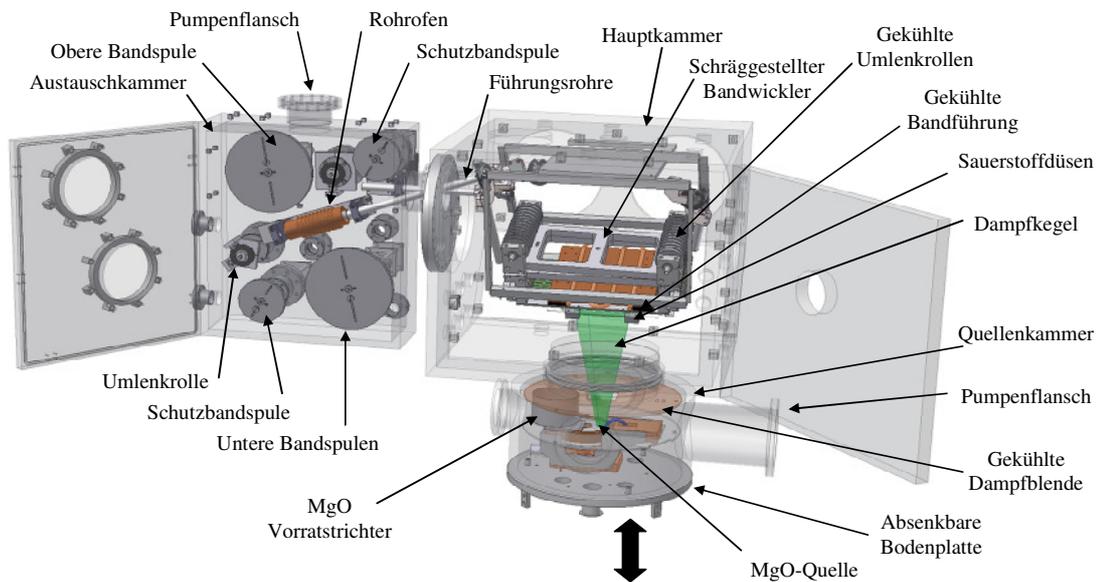


Abbildung 4.66: Konstruktionszeichnung des Drei-Kammer-Systems zur Herstellung von langen MgO-ISD-Bändern; die drei Kammern des Beschichtungssystems werden über insgesamt 5 Turbopumpen evakuiert

In Abbildung 4.66 ist die Konstruktionszeichnung dieses modularen Beschichtungssystems dargestellt, welches hier nur kurz erläutert wird.

4.1.1 Austauschammer

Links neben der Hauptkammer befindet sich die sogenannte Austauschammer. In ihr sind sämtliche Spulenkörper untergebracht. Da beim Aufwickeln des Bandes die beschichtete Bandseite auf die unpolierte und raue Bandrückseite gewickelt wird, muss zum Schutz der bereits beschichteten Oberflächen ein dünnes Kunststoffband aus z.B. PEEK und Polyimid eingewickelt werden. Hierfür stehen zwei kleine Spulenkörper in der Austauschammer zur Verfügung, die über externe Elektromotoren eine geringe Bandzugkraft erzeugen. Dabei wird das elektropolierte Hastelloyband von der unteren Spule abgewickelt und das darin enthaltene Schutzband auf einer kleineren Spule gespeichert. Bei der Beschichtung wird das Band auf der oberen Spule mit neuem Schutzband wieder aufgewickelt. Die Spulenkörper sind für Bandlängen von über 200 m aus-

gelegt. Über eine der beiden Umlenkrollen der Austauschammer wird über einen Encoder die Bandposition und daraus die aktuelle Geschwindigkeit gemessen und geregelt. Alle elektrischen Antriebe befinden sich bei diesem Anlagenkonzept außerhalb der Vakuumkammer und sind über besonders leichtgängige Ferrofluid-Drehdurchführungen über die Rückwand der Kammer mit den Spulenkörpern verbunden. Das zu beschichtende Band wird dabei über zwei Führungsrohre in die Hauptkammer ein- und wieder ausgeschleust. Diese beiden Rohre stellen die einzige Verbindung zwischen den beiden Kammern dar, wodurch sich in der Austauschammer selbst nach mehrjähriger Beschichtungszeit keinerlei Kontamination erkennen lässt. In der Mitte der Austauschammer befindet sich noch ein Rohrofen, in dem direkt vor der ISD-Beschichtung der Wasserfilm auf dem Hastelloyband beseitigt werden kann.

4.1.2 Hauptkammer

In der Hauptkammer befindet sich der zentral angeordnete Bandwickler, der um den Depositionswinkel α gegen die Dampfrichtung verkippt ist. Dabei sind sämtliche Umlenkrollen über die vier wassergekühlten Achsen ebenfalls gekühlt, wodurch sich der Bandwickler und damit auch die Bänder im Laufe der mehrstündigen Beschichtungszeit nicht aufheizen können. Das zu beschichtende Band wird dabei über eine spezielle Umlenkrollenkonstruktion von der Austauschammer in die oberste Bahn des Wicklers eingeführt (siehe Abbildung 4.67). Beim Durchlaufen der insgesamt 9 Beschichtungsbahnen des Wicklers wird die ISD-Schicht auf der Wicklerunterseite im Bereich zwischen den Sauerstoffdüsen hergestellt. In diesem Bereich werden die einzelnen Bahnen zusätzlich über eine gekühlte Anlauffläche plan gerichtet und auf Temperatur gehalten. Die Beschichtungslänge pro Bahn beträgt 10 cm. Von der untersten Bahn aus wird das Band dann wieder über die Umlenkrollenkonstruktion zurück in die Austauschammer geführt, wo es schließlich aufgewickelt wird. Zur partiellen Ratenkontrolle befindet sich in der Hauptkammer noch ein Schwingquarzmesskopf, sowie eine bewegliche Abschattungsblende, um den Dampfstrahl aus der Quellenkammer unterbrechen zu können.

4.1.3 Quellenkammer

In der Quellenkammer ist ein Elektronenstrahlverdampfer mit einem drehbaren Tiegel mit ca. 14 cm Durchmesser eingebaut. In diesem wassergekühlten Kupfertiegel befindet sich ein ca. zwei Zentimeter tiefes Bett aus MgO-Granulat mit einer Korngröße zwischen zwei und drei Millimetern, das über einen Vorratsbehälter kontinuierlich mit der Rotation des Tiegels befüllt wird. Der Vorratsbehälter fasst dabei rund 0.75 kg MgO-Granulat, mit dem mindestens 100 m ISD-Band hergestellt werden können.

Alle Einbauten in der Quellenkammer befinden sich auf einem absenkbaaren Vakuumflansch, der für die Wartung der Quelle unter der Anlage herausgezogen werden kann. Oberhalb des Verdampfers befindet sich noch eine wassergekühlte Dampfschutzblende deren Blendenausschnitt gerade so gewählt ist, dass der MgO-Dampf aus der Quellenkammer nur in den Beschichtungsbereich der Bänder auftrifft. Durch die gekühlte Ober-

fläche der Blende wird auch das metallische Magnesium aus der Quelle gebunden, wodurch diese zum Teil millimeterdicken Schichten eine tiefschwarze Farbe aufweisen.

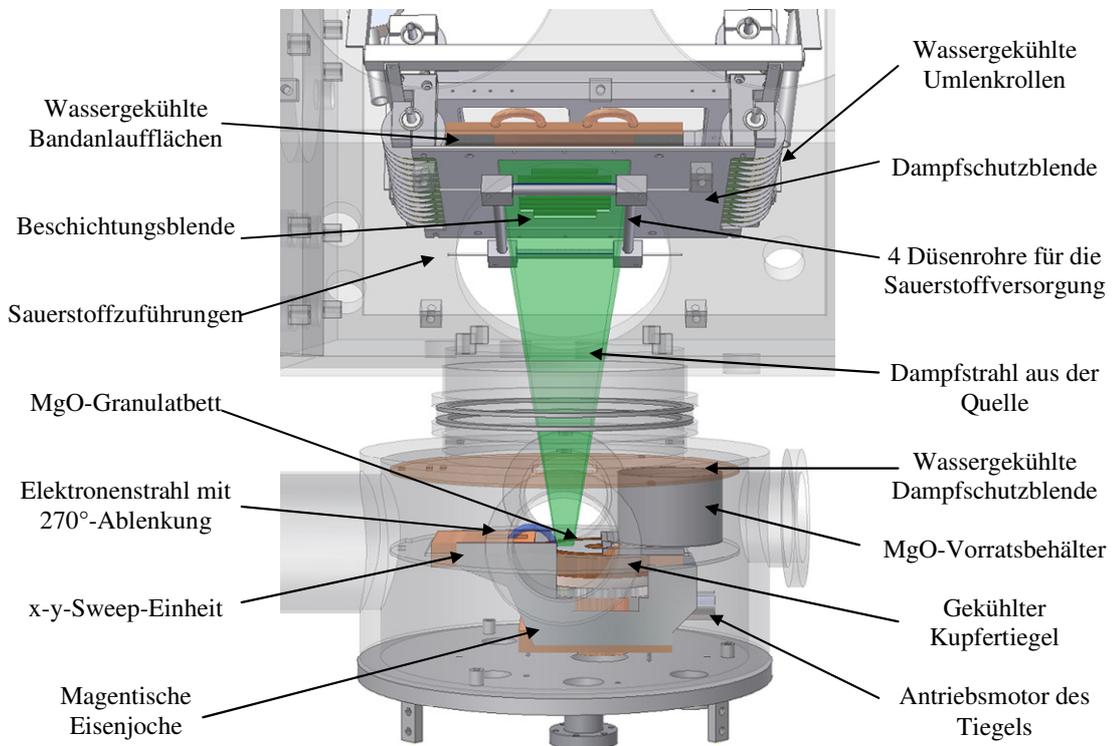


Abbildung 4.67: Konstruktionszeichnung des Aufdampf- und des Quellenbereichs

Durch diese räumliche Trennung der drei Funktionsbereiche Bandtransport, Bandbeschichtung und Dampfquelle, konnte die Kontamination und damit auch die notwendigen Rüst- und Pumpzeit der einzelnen Bereiche praktisch vollständig vermieden oder zu mindestens deutlich verringert werden. Zur Evakuierung des Anlagensystems muss durch den geringen Leitwert der Kammerankopplungen aber jeder Bereich für sich gepumpt werden. So wurden an den drei Kammerteilen insgesamt fünf Turbopumpen verbaut, die zusammen ein nominelles Saugvermögen von 4500 l/s aufweisen. Der gesamte Prozessablauf wird dabei über eine rechnerüberwachte Anlagensteuerung durchgeführt.

4.2 Vorversuche in der ISD-Pilotanlage

Fast alle Beschichtungsparameter, wie Aufdampfrate, Substrattemperatur, Sauerstoffdruck, Depositionswinkel, Beschichtungszeit und damit Schichtdicke, Hintergrunddruck, etc. sind zum Teil stark miteinander verknüpft. Wird ein Parameter wie z.B. die Aufdampfrate verdoppelt, kann dies eine umfangreiche Optimierung vieler anderer Parameter notwendig machen, um ein optimales ISD-Wachstum bei der nun vergrößerten Rate zu erreichen. Bei der Beschichtung langer Bänder stellt vor allem die beträchtliche Beschichtungszeit hohe Anforderungen an die Prozessstabilität. So dauert beispielsweise die ISD-Beschichtung eines 50 m langen Bandes bereits über 12 Stunden und es werden rund 0.4 kg MgO verdampft. Aufgrund der abgestrahlten Wärme der heißen

MgO-Quelle erwärmen sich so im Laufe der Zeit alle ungekühlten Bauelemente in der Beschichtungskammer. Zusätzlich findet durch das Verdampfen eine erhebliche Kontamination aller exponierten Oberflächen und damit auch der hochspannungsführenden Leitungen statt, wodurch vermehrt Überschläge an der Elektronenstrahlquelle auftreten. Aus diesem Grund stellt das Hauptziel dieser Untersuchungen die Entwicklung eines möglichst stabilen Prozessparametersatzes dar, der eine reproduzierbare ISD-Bandbeschichtung auf langen Bändern ermöglicht.

4.2.1 Haftungsvermittlungsverfahren

Für die meisten Einsatzzwecke, bei denen die HTS-Schicht durch Löt- oder Pressverbindungen elektrisch kontaktiert wird, muss die ISD-Schicht auf dem Bandsubstrat außerordentlich fest anhaften, da sonst die Funktionsschicht durch Rissbildung oder Ablösung zerstört wird. Da die Haftung vor allem von dem auf dem Band befindlichen Wasserfilm abhängt, muss dieser vollständig entfernt werden. Die ISD-Beschichtung findet zwar unter Hochvakuumbedingungen statt, jedoch wird die MgO-ISD-Schicht auf einem ungeheizten Substrat durchgeführt. Bei Zimmertemperatur verdampft dieser Wasserfilm nur bis auf einige, sehr gut gebundene Monolagen. Ohne Haftungsvermittlung können die zunächst noch gut haftenden MgO-ISD-Schichten aber nach dem MgO-Deckschichtprozess leicht vom Substrat abgelöst werden.

In Abbildung 4.68 ist eine ISD-Beschichtung auf einer elektropolierten Hastelloy-Folie zu sehen, die so ein Verhalten aufweist.

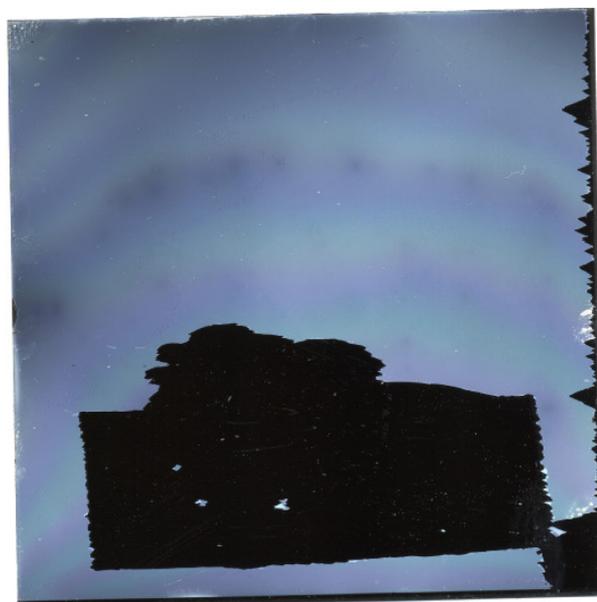


Abbildung 4.68: Fotografie eines Hastelloy-Substrats mit $80 \times 80 \text{ mm}^2$ Fläche; die bläulich schimmernde ISD-Schicht lässt sich ganz leicht von der elektropolierten Oberfläche in Form von Flitter ablösen; Größendarstellung 1:1

Diese Platte wurde nach der ISD-Beschichtung für die Deckschichtabscheidung unter Sauerstoffatmosphäre auf ca. 710 °C aufgeheizt. Durch die hohe Temperatur löst sich das in dieser Schicht enthaltene Wasser und ISD-Schicht verliert ihre Haftung auf dem Substrat. Der ISD-Film kann dann sehr leicht von der polierten Oberfläche abgelöst werden. Vom rechten Rand der Folie wurde ein kleiner Streifen des Substrats mit einer Schlagschere abgeschnitten. Durch die elastische Deformation beim Abschlagen löste sich der ISD-Film in Fransen so noch einige Millimeter weit vom Rand ab.

Aus diesem Grund muss vor der ISD-Beschichtung ein zusätzlicher Haftungsvermittlungsprozess durchgeführt werden. Das Entfernen des Wasserfilms kann dabei entweder durch einen einfachen Heizprozess, einem Glimmprozess oder durch eine zusätzliche Beschichtung mit einem hochreaktiven Metall erreicht werden.

4.2.1.1 Heizen

Dabei impliziert das Aufheizen des Substrats grundsätzlich eine sehr einfache Möglichkeit der Haftvermittlung. Dazu muss die Probenoberfläche von mindestens 400 °C erwärmt werden, um in hinreichend kurzer Zeit auch die stark gebundene letzte Monolage vollständig entfernen zu können. Bei der Beschichtung langer Bänder kann der Heizprozess vom Beschichtungsprozess räumlich verhältnismäßig einfach getrennt werden. Deshalb wurde in der Pilotanlage zu Beginn ein kleiner Rohrofen in die Austauschammer eingebaut, dessen Heizzone rund 10 cm lang ist (siehe Abbildung 4.66). Hiermit ist es möglich den Wasserfilm auf dem Band in-situ mit der laufenden ISD-Beschichtung zu entfernen. Die typische Bandgeschwindigkeit für die ISD-Beschichtung beträgt 5 m/h. Für das Durchfahren der 10 cm langen Heizzone benötigt das Band 72 s. In dieser Zeit muss das Band zuverlässig auf rund 400 °C aufgeheizt werden. Wie bereits in Kapitel 3.3.6 erwähnt, können jedoch höhere Temperaturen die Bandoberfläche nachhaltig schädigen und eine für den ISD-Prozess unbrauchbare Oberflächenstruktur ausbilden (siehe Abbildung 3.59 und Abbildung 3.60).

Da die Austauschammer mit der Hauptkammer verbunden ist, muss das Band im Hochvakuum erwärmt werden. Somit kann sich das Band ausschließlich durch die Wärmestrahlung aufheizen. Die elektropolierte Metalloberfläche hat aber nur einen sehr geringen Absorptionskoeffizienten von unter 0.15. Somit wärmt sich das Band nur sehr langsam auf. In Abbildung 4.69 sind einige theoretisch berechnete Aufheizkurven für 100 µm dicke Hastelloybänder bei unterschiedlichen Ofentemperaturen dargestellt. Die Zeitachse spiegelt gerade die Verweildauer des Bandes im Ofen wieder. Für jede Kurve ist die Temperatur des Rohrofens angegeben. Bei der Berechnung wird zusätzlich die sich mit der Temperatur verändernde Wärmekapazität des Bandes berücksichtigt.

Aus der Rechnung ist zu entnehmen, dass mit steigender Ofentemperatur die Zeit für das Erreichen der Gleichgewichtstemperatur deutlich abnimmt. Bei einer Ofentemperatur von 400 °C reicht die zur Verfügung stehende Prozesszeit aber nicht aus, um das Band ins Gleichgewicht zu bringen, bevor es den Ofen wieder verlässt. Deswegen

musste die Ofentemperatur ein wenig erhöht werden, um das Band auf knapp über 400 °C aufheizen zu können.

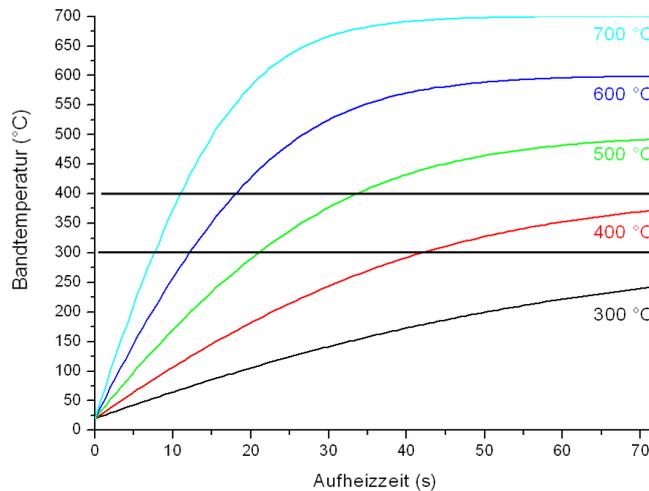


Abbildung 4.69: Errechnete Aufheizkurven für Hastelloybänder mit einer Banddicke von 100 µm beim Durchlaufen eines geschlossenen Schwarzhohlkörpers mit der rechts neben den Kurven angegebenen Gleichgewichtstemperatur; der angegebene Zeitmaßstab entspricht dabei der Durchlaufzeit des Bandes unter Beschichtungsbedingungen von 5 m/h bei einer effektiven Ofenlänge von 10 cm

Tritt bei der ISD-Beschichtung ein Fehler an der Verdampferquelle auf, der zur sofortigen Abschaltung des Bandtransportes führt, bleibt das Band im Rohrofen stehen. In der Zeitspanne bis zum Neustart der Beschichtung wird aber die Oberfläche des im Ofen ruhenden Bandstücks durch den immer vorhandenen Restgasdruck kontinuierlich oxidieren. Aus diesem Grund wurde dieses Haftungsvermittlungsverfahren nicht weiter verfolgt und nach Alternativen gesucht.

4.2.1.2 Plasmabehandlung

Aus dem zuvor genannten Grund wurden deswegen fast alle Bänder durch eine Plasmabehandlung gereinigt, bei der eine flächige Glimmentladung oberhalb der Bandebene des Wicklers in der Hauptkammer gezündet wurde. Als Glimmkatode kommt ein großflächiges Aluminiumblech mit 40x15 cm² zum Einsatz, in dessen rückseitigem Dunkelraum eine geerdete Metallhaube integriert ist. Hierdurch richtet sich die Glimmentladung nur in Richtung der Bänderebene. Das Glimmblech ist in einem Abstand von rund 5 cm über den Bändern angeordnet. Die Höhe des erzeugten Glimmplasmas über dem Glimmblech kann in einem großen Bereich über den vorhandenen Gasdruck in der Vakuumkammer beeinflusst werden. Bei Drücken von einigen 10⁻¹ mbar beträgt die Dicke des leuchtenden Plasmas über dem Glimmblech nur wenige Millimeter. Bei geringeren Drücken im Bereich von 3·10⁻² mbar kann die Stärke des Plasmas auf über 15 cm ausgeweitet werden. Hierdurch liegt die obere Bandebene des Wicklers bereits im sichtbaren Plasma. Mit der Reduzierung des Gasdruckes steigt aber auch die benötigte Glimmspannung von anfänglich 250 V auf über 700 V an. Hier ist dann eine Grenze erreicht,

wo die Glimmentladung spontan erlischt. Der Glimmstrom wird aus einer geerdeten Gleichstromquelle mit negativer Ausgangspolarität bereitgestellt und liegt bei 150 mA. Bei einem Glimmdruck $5 \cdot 10^{-2}$ mbar liegen dabei Spannungen zwischen 400 V und 600 V am Glimmblech an. Somit setzt das Plasma eine Leistung zwischen 60 W und 90 W um, was zur langsamen Erwärmung der direkten Umgebung der Glimmvorrichtung führt.

Aus allgemeiner Erfahrung benötigt ein O₂-Glimmprozess mindestens 30 Minuten, um eine hinreichende Oberflächenreinigung gewährleisten zu können [93], [94]. Die beim Glimmvorgang in das Substrat eingebrachte Heizleistung ist sehr gering, so dass sich das Substrat nur geringfügig erwärmt. Bei der Beschichtung langer Bänder muss das zu beschichtende Band für diesen Prozess einmal komplett durch die Anlage gefördert werden. Mit der notwendigen Prozesszeit von rund 30 min erhält man bei der gleichzeitigen Plasmabehandlung aller Bahnen im Wickler eine Bandgeschwindigkeit von bis zu 10 m/h. Dies hat zur Folge, dass alleine der Glimmprozess eines 50 m langen Bandes, inklusive der rund 12 m Schlaufenlänge im Wickler, mindestens 6 h Zeit benötigt. Ein solch langer Glimmvorgang führt aber zu prozesstechnischen Problemen, da sich im Laufe der Zeit sowohl das Glimmblech, als auch die unmittelbaren Einbauten erwärmen und damit zusätzlich Wasserdampf freigesetzt wird.

Bei dem notwendigen Glimmdruck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar müssen die Turbopumpen abgeschaltet werden. Die Kammern werden dann nur noch über die Vorpumpe evakuiert. Diese verfügt aber nicht über einen genügend kleinen Enddruck, so dass sich der Wasserdampfanteil im Glimmgas kontinuierlich erhöht. Dies ist eindeutig am Farbumschlag des leuchtenden Glimmplasmas zu erkennen. Zu Beginn des Prozesses hat das Plasma gassortenabhängig bei Sauerstoff eine bläuliche und für Argon eine grünliche Farbe. Nach mehreren Stunden verliert das Plasma diese brillante Farbe und tendiert zu einem gräulichen, farblosen Plasma. Dies hat dann Auswirkungen auf die erzeugbare ISD-Qualität. Durch die Verwendung einer LN₂-Kühlfalle im Vorpumpenkreis konnte dieser Verschmutzungseffekt vollständig unterdrückt werden.

Neben der Gasreinheit hat auch die Gasart einen wichtigen Einfluss. So wurde die Auswirkung auf das ISD-Wachstum bei Glimmprozessen in Argon, Sauerstoff und Mischungen aus diesen Gasen untersucht. Dabei wiesen einige Indizien daraufhin, dass sich durch die Verwendung von Argongas die ISD-Orientierung verbessern könnte. Jedoch ist ein Glimmprozess in einer sauberen Argonatmosphäre nur für kurze Zeit stabil. Nach einigen Minuten hat sich die Oxidschicht der Aluminiumplatte, zumindest lokal, abgetragen. An einigen lokalen Stellen des Glimmblechs treten dann schlagartig hell leuchtende Plasmakeulen mit intensiver türkiser Farbe auf. Nach kurzer Zeit entstehen in der Umgebung dieser Plasmaausbrüche heftige Überschläge an den Isolatoren. An diesen Stellen wurde metallisches Aluminium gesputtert, da die Isolatoren des Glimmblechs, die sich in der Nähe solcher Punktquellen befinden, metallisiert worden sind.

Um die Oxidschicht des Aluminiumbleches während der gesamten Beschichtung aufrecht erhalten zu können, wird dem Argongas ein geringer Anteil Sauerstoffgas beige-mischt. Dieser geringe Sauerstoffanteil hat offensichtlich noch keinen negativen Ein-fluss auf das folgende ISD-Wachstum. Zusammen mit der LN₂-Kühlfalle an der Vor-pumpenseite konnte so ein über viele Stunden stabiler Glimmprozess entwickelt wer-den, der für die spätere ISD-Beschichtung eine deutlich bessere Oberfläche erzeugen kann, als es mit reinem Sauerstoffgas möglich ist.

In Abbildung 4.70 sind die Texturqualitäten von 50 ISD-Beschichtungen mit unter-schiedlicher Haftungsvermittlung aufgelistet. Dabei stellt jeder einzelne Punkt einen repräsentativen Wert für die out-of-plane und die in-plane Halbwertsbreite einer konti-nuierlichen ISD-Beschichtung auf einem langen Metallband dar. ISD-Schichten hoher Qualität liegen in dieser Darstellung bei kleinen Halbwertsbreiten, also links unten im Diagramm. ISD-Schichten geringerer Qualität kommen dagegen rechts oben zu liegen. Die Datenpunkte ordnen sich näherungsweise auf einer Geraden an. Die besten ISD-Resultate konnten auf Bändern erzeugt werden, die zuvor in einem Argon- oder Ar-gon/Sauerstoff-Glimmplasma behandelt worden sind.

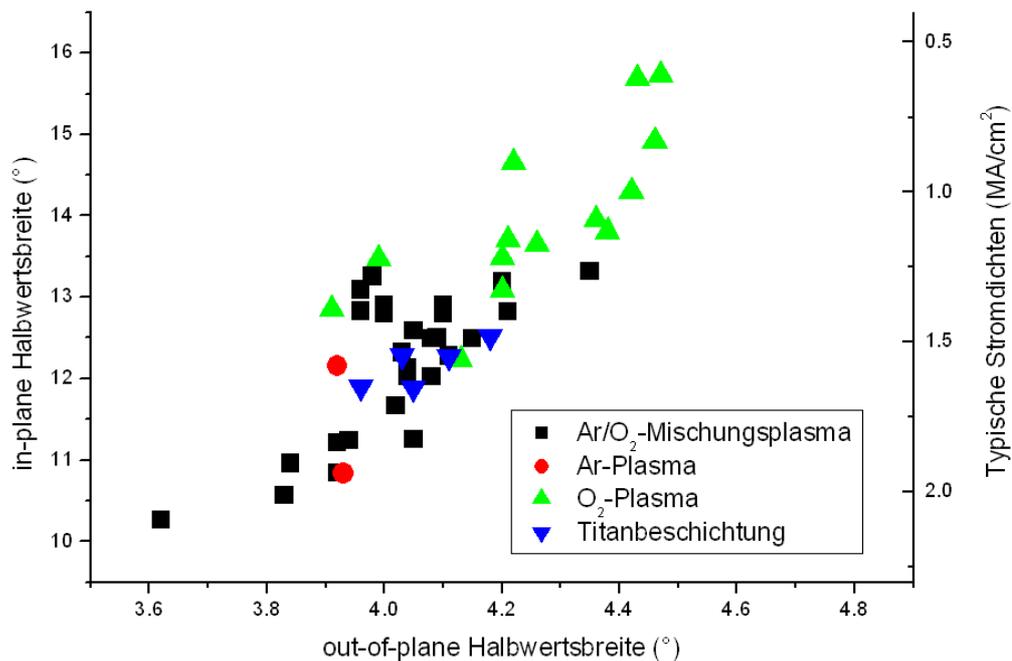


Abbildung 4.70: Vergleich unterschiedlicher Haftungsvermittlungen die durch Glimmen oder durch eine Beschichtung hergestellt wurden; jeder Datenpunkt stellt dabei eine kontinuierliche ISD-Beschichtung auf einem elektropolierten Metallband dar; die auf den Achsen angegebenen Werte spiegeln die Orientierungsqualität der einzelnen Beschichtungen wieder; je kleiner beide Werte, um so besser ist die Schichtqualität; auf der rechten Hilfs-skala sind die erreichbaren kritischen Stromdichten auf solchen Bändern angegeben

Bei einer Behandlung in einem reinen Sauerstoffplasma steigt die Halbwertsbreite der ISD-Orientierung im Mittel um 2°. Diese Qualitätseinbuße macht sich in der erreichba-

ren supraleitenden Stromdichte deutlich bemerkbar. Um kritische Stromdichten von größer als 2 MA/cm^2 zu erreichen, sind in-plane Halbwertsbreiten von unter 12° notwendig, die praktisch nur in einem Argon- und Argon/Sauerstoff-Glimmplasma erreicht wurden. In der Mitte der Gruppierung liegen noch einige Datenpunkte, bei denen die Haftvermittlung nicht durch einen Glimmprozess hergestellt, sondern als Haftungsvermittler eine Zwischenschicht aus hochreaktivem Metall abgeschieden wurde.

4.2.1.3 Beschichtungen mit hochreaktiven Metallen

Bei diesem Verfahren wird die Haftungsvermittlung durch eine ex-situ Beschichtung aus einem hochreaktiven Metall hergestellt. Die Beschichtung der Haftvermittlung erfolgt bei Zimmertemperatur. Beim Aufheizen auf die Deckschichttemperatur reagiert die noch nicht vollständig oxidierte Reaktivmetallschicht mit der MgO- und der Oxidschicht des Metallsubstrats. Dieser Effekt wird beim sogenannten reaktiven Löten mit titanhaltigen Hartloten bei der Verbindung von keramischen und metallischen Bauelementen, wie z.B. elektrisch isolierten HV-Durchführungen, benutzt. Dabei wurden Beschichtungen aus Cer, Chrom, Yttrium und Titan untersucht. Neben Cer und Titan weisen leider alle anderen Beschichtungen unter den Deckschichtbedingungen ein sehr inhomogenes Oxidationsverhalten des Metallsubstrats auf, welches aus unterschiedlichen Gründen nicht erwünscht ist. Die Cer-Beschichtungen wurden in einer Drehtelleranlage mittels Schiffchenverdampfer hergestellt. Die Titanbeschichtung erfolgte dagegen mittels Elektronenstrahlverdampfer. Die Schichtstärken betragen nur wenige Nanometer, so dass dieser Prozess mit hoher Durchlaufgeschwindigkeit durchgeführt werden konnte. Auf die so behandelten Oberflächen wurde dann die ISD-Schicht direkt, ohne vorherige Glimmbehandlung oder Heizprozess, aufgebracht.

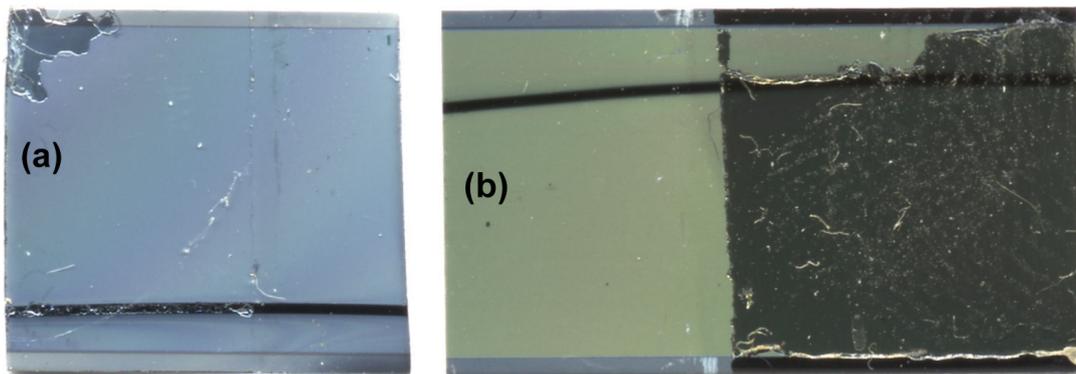


Abbildung 4.71: Fotografie zweier ISD-Bandproben die auf einer Cer-Haftvermittlungsschicht hergestellt wurden; bei der Probe (a) wurde ein Abziehtest mit einem stark haftenden Klebeband durchgeführt; in der linken oberen Ecke sind noch Rückstände der Kleberschicht zu erkennen; um die Proben über die gesamte Bandbreite mit einem ISD-Film beschichten zu können, wurde dieser mit einem dünnen Draht auf einem Probenhalter fixiert; dieser Draht hinterließ die dunklen, horizontal verlaufenden Linien auf den Bandproben

Da diese dünnen Schichten sauerstoffdurchlässig sind, kann das Metallsubstrat unter den Aufdampfbedingungen der MgO-Deckschicht weiterhin oxidieren. In Abbildung

4.71 sind zwei 10mm breite Bandproben dargestellt, von denen das linke Teilbild (a) ein Bandstück mit einer ISD-Beschichtung auf einer Cer-Zwischenschicht zeigt.

Die ISD-Schicht haftet sehr gut auf dem Substrat. An der linken oberen Ecke sind noch Rückstände von einem einfachen Haftungstest mit einem gut haftenden Klebeband zu erkennen. Auf dem rechten Teilbild (b) ist ein wie vor beschriebenes Bandstück gezeigt, das für ca. 30 min bei 720 °C in einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-2} mbar oxidiert wurde. Deutlich ist die Oxidation des Metallsubstrats durch die gelbe Anlassfarbe zu erkennen.

Auf der rechten Seite dieser Probe wurde analog wie zuvor beschrieben ein Haftungstest durchgeführt. Dabei hat sich die Klebeschicht beim Abziehen des Klebebandes auf den ISD-Film übertragen. Aber am unteren Rand der Probe, der prozessbedingt nicht mit Cer beschichtet worden ist, konnte die ISD-Schicht vollständig entfernt werden. Dies ist an der dunklen Farbe des Bandrandes zu erkennen, da hier die polierte Oberfläche aufgrund der abgezogenen ISD-Schicht kein Streulicht aussendet. Durch die Verwendung einer dünnen metallischen Schicht aus Cer oder Titan ist es also möglich, die Haftung zwischen der ISD-Schicht und dem Metallsubstrat trotz der erheblichen Oxidation dieser Grenzfläche beim MgO-Deckschichtprozess aufrecht zu erhalten.

In Abbildung 4.70 sind die Messwerte der in-plane und out-of-plane Halbwertsbreiten so hergestellter ISD-Puffer aufgelistet. Die erreichbare Pufferqualität wird durch den zusätzlichen Beschichtungsprozess nur geringfügig beeinflusst. Die Haftung der ISD-Filme ist aber sehr gut.

4.2.2 Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Oxidationsdruck

Für die ISD-Beschichtung von 10 mm breiten Bändern steht in der Hauptkammer ein Bandwickler zur Verfügung, in dem 9 parallel geführte Bahnen jeweils auf einer Länge von 100 mm gleichzeitig beschichtet werden. Da sich die Bahnen untereinander nicht berühren dürfen, sind diese mit einem Bandabstand von jeweils 3.5 mm angeordnet. Dies ergibt eine Gesamtbeschichtungsfläche von $100 \times 125 \text{ mm}^2$. Um die ballistische Ausbreitung des MgO-Dampfes gewährleisten zu können, ist ein Vakuumdruck von unter 10^{-4} mbar notwendig. Aus der installierten Pumpensaugleistung der Hauptkammer folgt ein maximal zulässiger Sauerstofffluss von 25 sccm. Wie in Kapitel 3.3.4 gezeigt, muss die Sauerstoffversorgung einer so großen Beschichtungsfläche zuerst optimiert werden. In der Abbildung 4.72 ist die Berechnung der Druckverteilung auf einer $160 \times 160 \text{ mm}^2$ großen Fläche dargestellt.

Die tatsächliche Beschichtungsfläche von $100 \times 125 \text{ mm}^2$ ist in der 2-D-Darstellung mit dünnen Linien eingezeichnet. Der Gesamtfluss aus den Düsen beträgt 25 sccm. Insgesamt wurden in dieser Anordnung 50 Düsen berechnet, die die Beschichtungsfläche umschließen. Die jeweiligen Positionen der Düsen sind in der 2-D-Darstellung mit kleinen Kreisen angedeutet. Die gegenüberstehenden Düsenreihen sind dabei jeweils um

56° in Richtung zur Bildmitte verkippt. Der Abstand der Düsen zur Substratebene beträgt 35 mm.

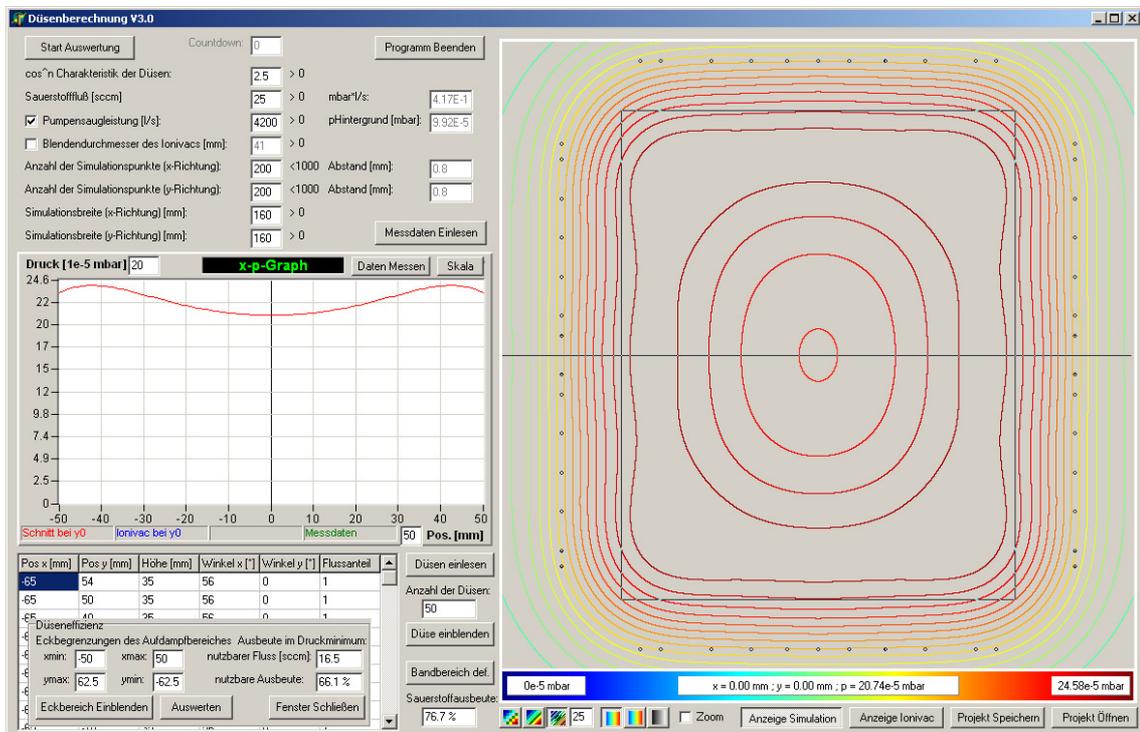


Abbildung 4.72: Berechnete Sauerstoffdruckverteilung in einer Höhenliniendarstellung für eine Beschichtungsfläche von 100x125 mm²; der Sauerstofffluss durch alle 50 Düsen beträgt 25 sccm; der Hintergrund wurde aber bei der Berechnung berücksichtigt; die 9 ISD-Bahnen verlaufen horizontal; die Höhenlinien geben die Druckabstufungen in 4%-Schritten an

Durch iterative Veränderung der Düsenanordnung konnte die Druckvariation innerhalb der Beschichtungsfläche von maximal $\pm 10\%$ reduziert werden, wobei die Optimierung der nutzbaren Sauerstoff-Ausbeute vorrangig ist. Der Druck in der Flächenmitte ist mit $2.1 \cdot 10^{-4}$ mbar ungefähr doppelt so groß wie der Vakuumdruck mit $9.9 \cdot 10^{-5}$ mbar, aber deutlich kleiner als die $3 \cdot 10^{-4}$ mbar in der ISD-Versuchsanlage. Die nutzbare Ausbeute dieser Berechnung beträgt aber selbst nach der Optimierung nur rund 33%.

Um den Einfluss des Sauerstoffdrucks mit dieser Düsenanordnung auf das ISD-Wachstum bewerten zu können, wurden in der ISD-Pilotanlage einige Beschichtungen durchgeführt, bei denen das im Wickler befindliche Hastelloyband statisch, also ruhend, beschichtet wurde. Da die Beschichtungszone durch Blenden begrenzt wird, wird auf jeder der insgesamt 9 Bahnen des Wicklers nur ein 10 cm langer Bandabschnitt mit einer ISD-Schicht versehen. Die Schlaufenlänge des Wicklers beträgt pro Bahn 113 cm. Somit ist es möglich, nach jeder statischen Beschichtung das Band um ca. 13 cm weitertransportieren, um wieder einen neuen Beschichtungsbereich auf dem Bandsubstrat zu erhalten. Insgesamt können mit dieser Methode acht aufeinanderfolgende statische Be-

schichtungen pro Bandschleife hergestellt werden, bis der erste Depositionsbereich wieder in den Beschichtungsbereich der nachfolgenden Bahn einläuft.

Um eine zuverlässige und aussagekräftige Bewertung der Versuchsreihen vornehmen zu können, wurden die so gepufferten Bandabschnitte am Stück in einem dynamischen MgO-Deckschicht- und HTS-Herstellungprozess weiterbeschichtet. Anschließend konnte so die kritische Stromdichte der einzelnen ISD-Beschichtungsbereiche gemessen werden. In der Graphik der Abbildung 4.73 sind die kritischen Stromdichten von insgesamt 32 statischen ISD-Beschichtungen aufgelistet. Diese Beschichtungen wurden auf vier aufeinander folgenden Bandstücken mit jeweils 8 statischen Beschichtungen hergestellt. Dabei wurde der anfängliche Sauerstofffluss von 10 sccm nach jedem Bandstück um weitere 5 sccm erhöht. Auf den jeweils 8 Beschichtungszonen pro Bandstück wurde die Aufdampfprate schrittweise von 2.0 nm/s auf 10 nm/s vergrößert.

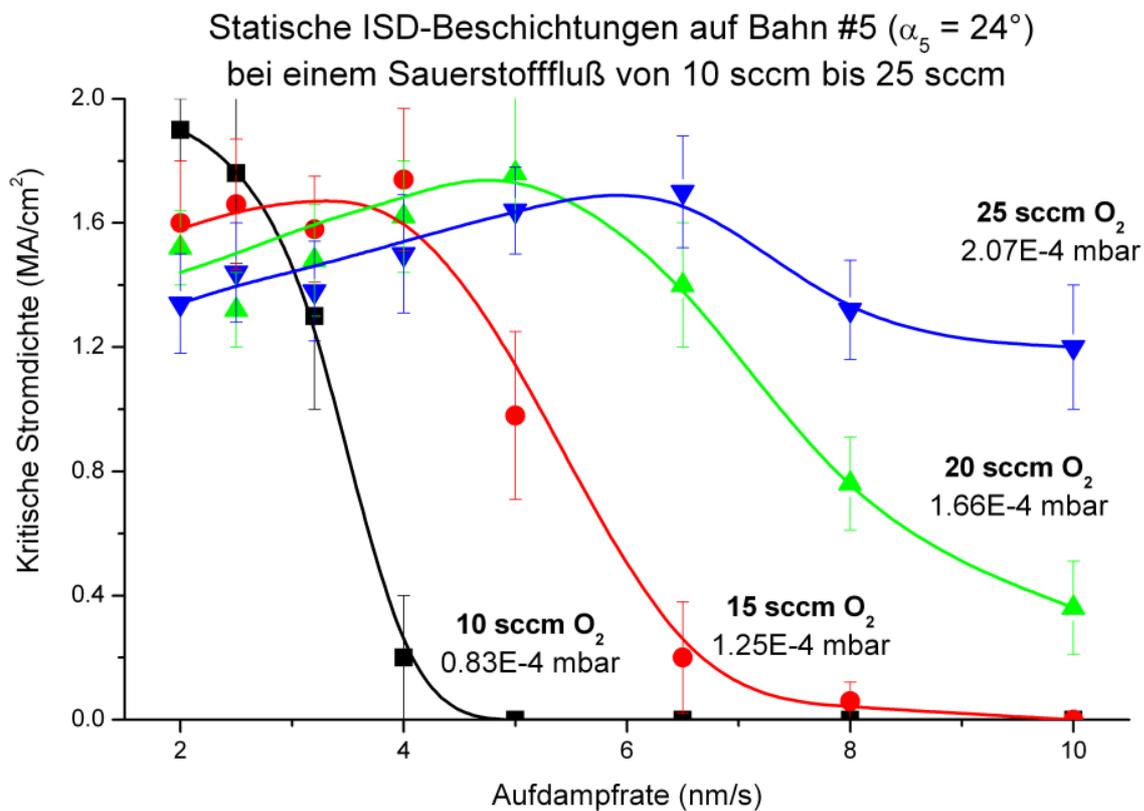


Abbildung 4.73: Statische ISD-Beschichtungen in der ISD-Pilotanlage auf der Bahn #5; die Beschichtungslänge dieser Bahn beträgt 10 cm; die Bahn hat einen Depositionswinkel $\alpha_5 = 24^\circ$; die insgesamt 32 Einzelbeschichtungen wurden auf ruhendem Band hergestellt; anschließend wurden alle Bandstücke mit einer MgO-Deckschicht und einer 500 nm DyBCO-Schicht versehen; die Fehlerbalken geben die über die Bandlänge gemessene Variation der kritischen Stromdichte der Bandabschnitte an; neben dem Sauerstofffluß ist noch der berechnete Oxidationsdruck angegeben

Sämtliche Beschichtungen dieser Serie erfolgten dabei auf der Bandschleife der fünften also der mittleren, der insgesamt neun Bahnen. Bei dieser Bandposition erfolgten die

statischen ISD-Beschichtungen bei einem Depositionswinkel $\alpha_5 = 24^\circ$. Für jede dieser vier Beschichtungsgruppen (Bandstücke) wurde eine gleichfarbige Trendlinie an die Messwerte angepasst. Diese Trendlinien sind mit dem jeweiligen Sauerstofffluss und dem aus der Rechnung ermitteltem effektiven Oxidationsdruck beschriftet. Die mit einer 500 nm DyBCO-Schicht versehenen Bänder wurden anschließend im TapeSTAR vermessen (siehe Kapitel 2.3.8). Die Fehlerbalken geben die über die ISD-Beschichtungslänge gemessene Variation der kritischen Stromdichte an.

Der Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die erreichbare kritische Stromdichte ist dabei erheblich. So können ISD-Filme ohne j_c -Degradation bei einem Fluss von 10 sccm nur mit Aufdampfraten unter 2.0 nm/s hergestellt werden. Bereits bei einer Rate von 2.5 nm/s ist eine deutliche Reduzierung der Stromdichte erkennbar. Mit einer schrittweisen Erhöhung des Flusses verschiebt sich das Maximum der kritischen Stromdichte hin zu größeren Aufdampfraten. Wobei sich die Flankensteilheit bei größerem Oxidationsdruck für größere Aufdampfraten deutlich abschwächt. Offensichtlich wächst also dieses ratenabhängige Maximum proportional mit dem effektiv wirksamen Oxidationsdruck an.

Im Graphen der Abbildung 4.74 sind diese vier ratenabhängigen Maxima gegen den Oxidationsdruck aufgetragen.

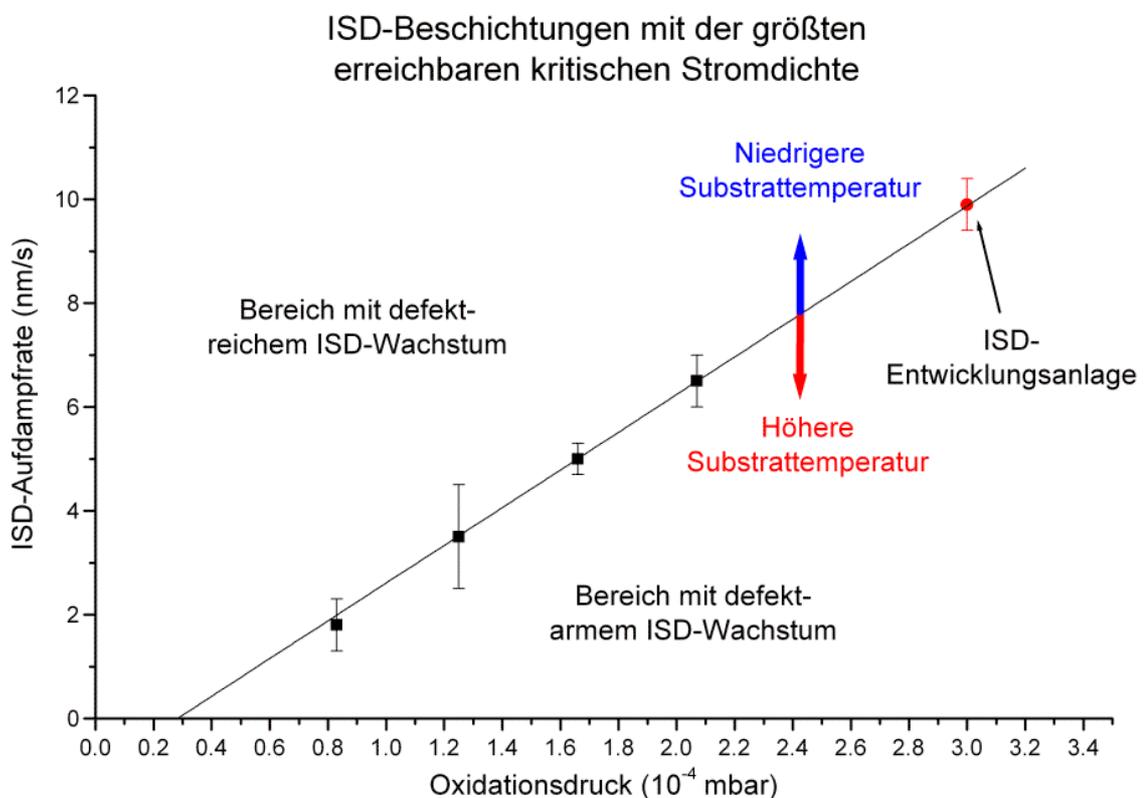


Abbildung 4.74: ISD-Wachstumsverhalten in Abhängigkeit des Oxidationsdruckes und der Aufdampfrate; die Linie trennt die Bereiche des defektarmen und des defektreichen ISD-Wachstums, wobei diese Grenzlinie für nicht aktiv gekühlte Substrate gilt; für andere Substrattemperaturen variiert diese Grenzlinie wie in der Graphik dargestellt

Zusätzlich wurde noch die Position des Maximums von ungekühlten Bandsubstraten aus der ISD-Versuchsanlage eingezeichnet, da in dieser Anlage ein vergleichsweise großer Oxidationsdruck erzeugt werden kann. Wie bereits vermutet, kommen diese Grenzwerte tatsächlich auf einer Geraden zu liegen. Diese Linie stellt also den Bereich des optimalen ISD-Wachstums bei einem bestimmten Oxidationsdruck dar. Vor allem oberhalb dieser Grenzlinie sinkt die erreichbare kritische Stromdichte schnell ab, da sich starke Fehlorientierungen durch Defektakkumulationen in der ISD-Schicht ausbilden. Aber auch unterhalb der Grenzlinie reduziert sich die erreichbare kritische Stromdichte wieder. Da die Aufdampfrate prozesstechnisch nur bis auf $\pm 15\%$ stabilisiert werden kann, muss somit bei der Auslegung der Beschichtungsbedingungen darauf geachtet werden, einen möglichst eigensicheren, also unempfindlichen, Beschichtungsprozess anzustreben.

Da die Substrate während dieser Beschichtungsreihe nicht gekühlt wurden, erwärmten sie sich während des Beschichtungsprozesses. Wie bereits in Kapitel 3.3.8 erwähnt, können aber auf dauerhaft niedriger Substrattemperatur auch noch bei deutlich größeren Aufdampfungen defektarme ISD-Schichten erzeugt werden. Somit verschiebt sich diese Grenzlinie bei festem Oxidationsdruck für niedrigere Substrattemperaturen hin zu höheren Aufdampfungen und umgekehrt. Weiterhin kann aus der Extrapolation der Daten entnommen werden, dass auch bei sehr geringen Raten ein bestimmter Mindestoxidationsdruck von $> 3 \cdot 10^{-5}$ mbar für das epitaktische Wachstum von MgO notwendig ist.

Da bei diesen Beschichtungen nur die fünfte Bahn und damit nur der Depositionswinkel $\alpha_5 = 24^\circ$ untersucht werden konnte, wurden analog weitere statische Beschichtungen durchgeführt, bei denen nun alle neun Bahnen des Wicklers genutzt werden.

4.2.3 Einfluss des Depositionswinkels auf die kritische Stromdichte

Beim Durchlaufen des Bandes durch den Bandwickler verändert sich während der ISD-Beschichtung mit jedem Bahnwechsel auch der Depositionswinkel, da die Bänder im Wickler eine plane Ebene bilden. Dabei muss aber auf jeder Bahn ein defektarmes ISD-Wachstum erreicht werden, um eine hohe supraleitende Stromdichte erzielen zu können. In Abbildung 4.75 sind die kritischen Stromdichten einer weiteren statischen Beschichtungsreihe dargestellt, die bei einem festem Sauerstofffluss von 20 sccm hergestellt wurden. Dieser Fluss generiert einen Oxidationsdruck von rund $1.7 \cdot 10^{-4}$ mbar und liefert über den untersuchten Ratenbereich von 2.0 nm/s bis 10 nm/s supraleitende Bänder (siehe Abbildung 4.73).

Der Wickler weist denselben Verkippungswinkel $\alpha_5 = 24^\circ$ auf. Anstelle der fünften Bahn sind nun aber alle 9 Bahnen des Wicklers belegt. So wird das Band auf der obersten Bahn #1 bei einem Depositionswinkel von $\alpha_1 = 30.9^\circ$ beschichtet. Auf dieser Bahn läuft das Band auch bei einer kontinuierlichen Beschichtung in den Bandwickler ein. Mit jedem Hub in die nächst tiefer liegende Bahn reduziert sich dieser Winkel, so dass bei der Bahn #5 ein Winkel von $\alpha_5 = 24^\circ$ und auf der Bahn #9 ein Winkel von $\alpha_9 = 16.3^\circ$ vorliegt. Die MgO-Deckschicht-, die HTS-Beschichtung und die Auswer-

Die Ermittlung des kritischen Stromes erfolgte analog wie bei der statischen Beschichtung von zuvor. Die gleichfarbigen Trendlinien wurden diesmal an die j_c -Werte einer Beschichtungsreihe mit konstanter Aufdampfrate angepasst. Neben den Trendlinien sind die jeweiligen Aufdampfraten angegeben.

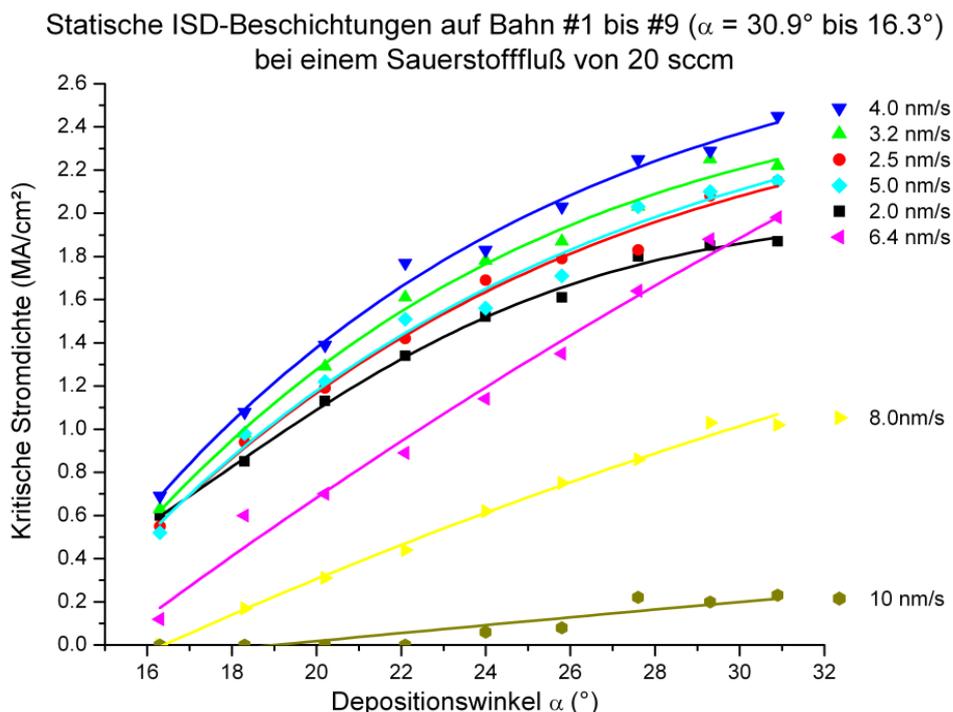


Abbildung 4.75: Kritische Stromdichten aus 72 statischen Beschichtungen die auf allen 9 Bahnen des Bandwicklers hergestellt wurden; der Sauerstofffluss betrug 20 sccm; die insgesamt 8 Aufdampfraten entsprechen denen aus Abbildung 4.73; die Messwerte der Bandproben sind dabei gegen die Depositionswinkel jeder einzelnen Bahn aufgetragen

Aus den Daten lassen sich zwei Tendenzen ablesen. Zum einen steigt die kritische Stromdichte unabhängig vom Depositionswinkel zunächst mit steigender Rate an, um dann bei 4 nm/s ihr Maximum zu erreichen. Danach sinken die kritischen Stromwerte mit weiter steigender Aufdampfrate wieder deutlich ab. Dieses Ergebnis ist dabei mit den Erkenntnissen aus der vorhergehenden Beschichtung vollkommen konsistent. Zum anderen steigt aber die kritische Stromdichte noch zusätzlich mit dem Depositionswinkel an. Dabei zeigen alle untersuchten Beschichtungsraten dieses Verhalten. Ein Sättigungseffekt des Werteanstiegs ist selbst beim größten Depositionswinkel $\alpha_1 = 30.9^\circ$ nicht erkennbar. Dies legt den Schluss nahe, dass eine stärkere Verkippung des Wicklers auch ein besseres ISD-Wachstum über den gesamten Beschichtungsbereich ermöglichen könnte.

Aus diesem Grund wurde das Beschichtungsexperiment mit einem größeren Kippwinkel des Bandwicklers wiederholt. Die Messergebnisse dieser Beschichtung sind im Graphen der Abbildung 4.76 zu sehen. Die stärkere Verkippung des Bandwicklers vergrößert

die Depositionswinkel der einzelnen Bahnen auf $\alpha_1 = 38.5^\circ$, $\alpha_5 = 32^\circ$ und $\alpha_9 = 24.5^\circ$. Die Ergebnisse bestätigen den Anstieg der kritischen Stromdichte mit steigender Rate, um dann ebenfalls ab 4 nm/s wieder abzusinken. Im Gegensatz zum vorausgegangenen Versuch erhöht sich die kritische Stromstärke für Aufdampfraten bis 5 nm/s bei Depositionswinkeln von größer 34° aber nur noch gering.

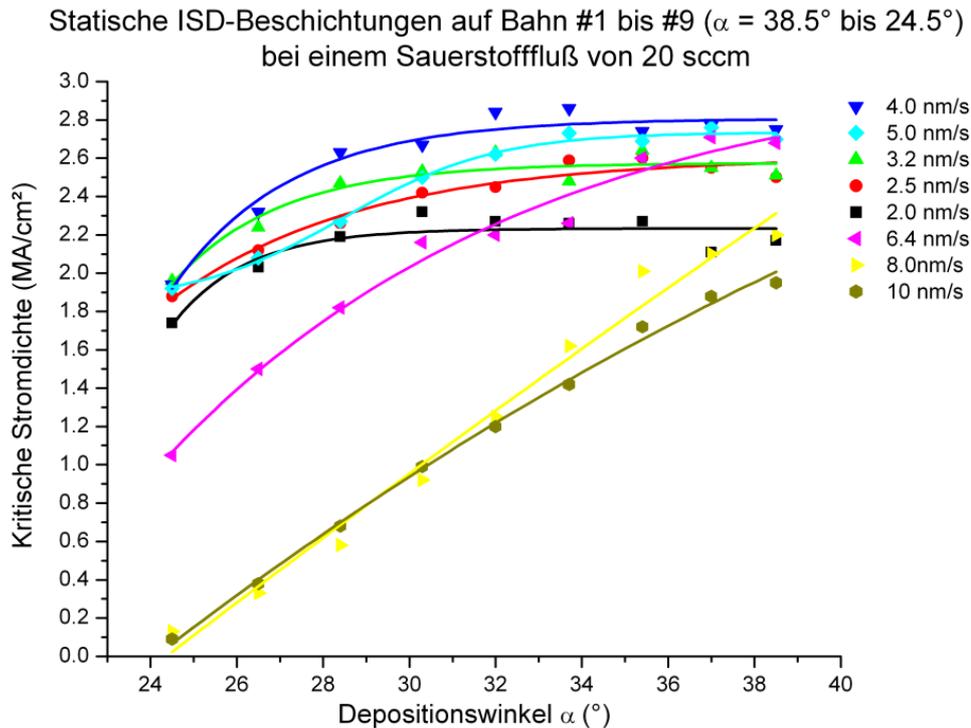


Abbildung 4.76: Statische Beschichtungsserie analog zu Abbildung 4.75; kritische Stromdichten aus 72 statischen Beschichtungen, jedoch bei größeren Kippwinkeln

Lediglich die kritischen Stromstärken der drei Beschichtungen mit sehr großer Aufdampfrate von über 5 nm/s steigen noch kontinuierlich an. Dies deutet darauf hin, dass das ISD-Wachstum bei großen Depositionswinkeln auch noch bei sehr hohen Aufdampfraten möglich wäre. Jedoch ist die erreichbare absolute kritische Stromdichte deutlich geringer als bei vergleichsweise niedrigeren Raten. Betrachtet man die erreichten Stromdichten von knapp 3 MA/cm^2 , so ermöglichte die Optimierung der Sauerstoffversorgung sowie den Verbesserungen des Elektronstrahlverdampfers die Herstellung exzellenter ISD-Schichten. Neben den statischen Versuchen wurden aber hauptsächlich lange Bänder beschichtet.

4.3 Beschichtung langer Bänder

Für die Beschichtung langer Bänder ist vor allem die Langzeitstabilität des Beschichtungsprozesses und aller damit verbundener Prozessparameter wichtig. Mit den kontinuierlichen ISD-Bandbeschichtungen in der ISD-Pilotanlage wurden im Zeitraum dieser Arbeit über 100 Beschichtungsprozesse mit Längen von bis zu 50 m durchgeführt. Bei

diesen Beschichtungen wurden so mehrere Kilometer elektropoliertes Hastelloyband für die Herstellung von HTS-Bandleitern beschichtet. Da das maßgebliche Qualitätskriterium die erreichbare kritische Stromdichte der HTS-Schicht darstellt, wurden praktisch alle ISD-Bänder für die Entwicklung der einzelnen Prozessschritte der HTS-Bandleiterherstellung mit einer dünnen HTS-Schicht versehen, um die kritische Stromdichte messen zu können. Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über den Herstellungsablauf langer HTS-Bänder.

4.3.1 Prozessablauf zur Herstellung langer HTS-Bandleiter

Der Gesamtherstellungsprozess einschließlich der Charakterisierung der kritischen Stromdichte, wie er zum Schluss bei Theva durchgeführt wurde, kann grob in neun aufeinander folgende Einzelprozesse unterteilt werden [92]. Zusätzlich müssen je nach Verwendungszweck des Bandleiters noch weitere Prozessschritte, wie z.B. das Längsteilen oder die Isolierung des Bandleiters durchgeführt werden, auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird. Der Herstellungsprozess startet zu Beginn mit der Präparation des Bandleitersubstrats.

4.3.1.1 Substratpräparation

Für die kontinuierliche Beschichtung wurden ausschließlich Metallfolien aus Hastelloy C 276 verwendet (siehe Tabelle 3.4). Wie in Kapitel 3.2.3 ausgeführt, kann durch einen zusätzlichen Kaltwalzschritt die mechanische Zugfestigkeit von Hastelloy deutlich verbessert werden. Neben unbehandeltem, also weichgeglühtem, Material wurden auch einige so glattgewalzte Bänder beschichtet.

Vor der Elektropolitur muss das 10mm breite Ausgangsband zuerst mechanisch vorpoliert und gereinigt werden. Dies wurde auf Aderlängen von bis 300 m kontinuierlich durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.4.2). Durch das Glattwalzen werden die Bänder sehr wellig und müssen deshalb vor der Elektropolitur unbedingt gerichtet werden. Aus Platzgründen konnten nur Bänder mit einer Länge von maximal 40 m Länge von Hand gestreckt werden.

Für die anschließende Elektropolitur wurde dann aus zum Teil mehreren Einzelbändern mittels Punktschweißung ein bis zu 240m langes Prozessband zusammengestellt. Zwischen den einzelnen Bandstücken wurde jeweils ein ca. 4 langes Zugband eingefügt, um jedes Einzelband unmittelbar nach der Politur auf eine eigene Rolle aufwickeln zu können. Die Politur erfolgte bei einer Prozessgeschwindigkeit von 30 m/h (siehe Kapitel 3.2.5.3). Zusammen mit der mehrstündigen Vor- und Nachbereitung der Anlage benötigt ein Poliervorgang eines 240 m langen Bandes rund 14 Stunden. Beim Aufwickeln des Bandes wird zwischen die Bandlagen ein dünnes Polypropylen-Schutzband eingewickelt, um feinste Kratzer auf der elektropolierten Oberfläche zu vermeiden.

Die Prozesskontrolle erfolgte in-situ mittels Streulichtmethode über einen Halbleiterlaser. Dabei emittiert ein gut poliertes Band praktisch überhaupt kein Streulicht (siehe

Kapitel 2.3.2). Zur Kontrolle der Bandreinigung und der homogenen Oxidschichtbildung nach der Politur wurden kurze Bandabschnitte von ca. 40 cm Länge mit einem Gasbrenner an Luft geglüht. Die Homogenität der sich dabei entwickelnden Anlassfarben gibt einen eindeutigen Aufschluss über die erzielte Bandreinigung. Neben der Existenz von Trockenflecken und Spülsuren muss das Korngefüge durch das Glühen gleichmäßig oxidiert sein.

4.3.1.2 Haftungsvermittlung

Im nächsten Schritt können bis zu 300 m lange, electropolierte Bänder mit ca. 15 m Zugband in die Austauschammer der ISD-Anlage eingebaut werden (siehe Kapitel 4.1.1). Durch Pumpen über Nacht wird der für den Haftungsvermittlungsprozess notwendige Startdruck von kleiner $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. In einem ersten Durchlauf wird dann die gesamte Bandlänge durch den Bandwickler transportiert, um die Bandoberfläche durch eine Plasmabehandlung in einer Mischatmosphäre aus Argon und Sauerstoff bei einem Druck von rund $5 \cdot 10^{-2}$ mbar zu reinigen (siehe Kapitel 4.2.1.2). Die Bandvorschubgeschwindigkeit beträgt dabei 10 m/h.

4.3.1.3 MgO-ISD-Beschichtung

Durch weiteres Pumpen über Nacht wird dann der Startdruck kleiner $2 \cdot 10^{-7}$ mbar für den MgO-ISD-Prozess erreicht. Zu Beginn muss die MgO-Quelle langsam angefahren werden. Nach dem Erreichen der Verdampfungsleistung muss für weitere 30 Minuten MgO aus dem MgO-Granulat-Bett verdampft werden, um die Quellenkammer und das MgO-Granulat-Bett ins thermische Gleichgewicht zu bringen. In dieser Zeit wird zusätzlich das Prozessgas Sauerstoff stufenweise eingelassen, um anschließend die Aufdampftrate über einen Schwingquarz einregeln zu können.

Die MgO-ISD-Beschichtung erfolgt dann bei einem Bandvorschub von 5 m/h. Die ISD-Prozessdauer eines 50m langen Bandes beträgt rund 14 Stunden. Danach wird die Kammer mit Sauerstoff geflutet, um das beschichtete Band aus der Austauschammer entnehmen zu können. Die Haupt- und Quellenkammern verbleiben so kontaminationsfrei. Zur Prozesskontrolle werden nach der Beschichtung von den Bandenden Kurzproben mittels REM-Aufnahmen und XRD-Messungen untersucht. Dabei werden vor allem die erreichte Schichtdicke, die Oberflächenbeschaffenheit der ISD-Schicht und die Texturausbildung der in-plane und der out-of-plane Orientierung zur Qualitätsbeurteilung herangezogen.

4.3.1.4 MgO-Deckschicht

Die MgO-Deckschicht und die HTS-Funktionsschicht wurden bei Theva in einer weiteren Vakuumbeschichtungsanlage von Dr. Christian Hoffmann hergestellt [35]. In dieser Anlage konnten die ISD-Bänder mit einer Gesamtlänge von maximal 45 m mit MgO oder ReBCO beschichtet werden. Die rund 300 nm dünne MgO-Deckschicht wird bei

einer Abscheiderate von ca. 0.2 nm/s und einem Bandvorschub von 4 m/h aufgedampft. Die Bandtemperatur beträgt ca. 700 °C.

4.3.1.5 HTS-Beschichtungen

Bei geringfügig niedrigerer Temperatur von 680 °C wurde dann bei 8 m/h die erste dünne ReBCO-Schicht, die sogenannten Keimschicht, abgeschieden. Die folgende, ca. 1 µm dünne ReBCO-Schicht wurde bei rund fünffacher Aufdampftrate und bei gleichem Bandvorschub durchgeführt. Je nach gewünschter Dicke der HTS-Funktionsschicht konnte dieser Vorgang mehrmals wiederholt werden.

4.3.1.6 Metallisierung

Nach der HTS-Beschichtung wurden die Bänder in einer weiteren Vakuumbeschichtungsanlage von Jörg Handke metallisiert und anschließend mit Sauerstoff beladen [16]. Zur Metallisierung wurde Silber mittels Drahtnachführung aus einem kleinen Wolframtiegel verdampft. Die Silberdicke betrug nominell 1 µm.

4.3.1.7 Sauerstoffbeladung

Direkt nach der Metallisierung wurde die Vakuumkammer mit Sauerstoff auf ca. 800 mbar geflutet und das HTS-Band durch einen Rohrofen mit unterschiedlich heißen Zonen gezogen, um den HTS-Dünnschicht auf dem Band mit Sauerstoff zu beladen. Die Bandvorschubgeschwindigkeit betrug 30 m/h [16].

4.3.1.8 Charakterisierung des Bandleiters

Nach der Beladung des Supraleiters kann nun erstmals die kritische Stromdichte des Bandes im TapeStar vermessen werden (siehe Kapitel 2.3.8). Das eigentliche Hauptziel der Bandleiterentwicklung ist es, supraleitende Bänder mit großer Stromtragfähigkeit zu erzeugen. Aus diesem Grund ist letztendlich die Messung der ortsauflösenden kritischen Stromdichte unumgänglich. Trotz intensiver Forschung ist es nicht gelungen, die nach jedem Einzelprozess erzeugten Schichten, wie z.B. die ISD-Schicht, schon vorab zerstörungsfrei über die gesamte Bandlänge charakterisieren zu können. Da aber drei der insgesamt fünf Vakuumbeschichtungsprozesse, die MgO-Deckschicht, die ReBCO-Keimschicht und schließlich die ReBCO-Dickschicht, zwingend epitaktisch auf der Vorgängerschicht aufwachsen müssen, um ein über die gesamte Bandlänge supraleitendes Band zu erhalten, stellt die Messung im TapeStar die einzige Möglichkeit der Charakterisierung dar. Aus diesem Grund wurden speziell präparierte Bandzusammenstellungen beschichtet, um mögliche Einflüsse der einzelnen Herstellungsprozesse isoliert bewerten zu können. Eine solche Beschichtung zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Elektropolitur wird im folgenden Kapitel beschrieben.

4.3.2 Prozesskontrolle der Substratpräparation

Ziel dieser Untersuchung war es, die Stabilität des Elektropoliturprozesses durch den direkten Vergleich mehrere Polierchargen bewerten zu können, die über einen Zeitraum von rund einem Jahr hergestellt wurden. In Abbildung 4.77 ist die Hallsonden-Messung einer HTS-Bandbeschichtung auf insgesamt acht aneinander geschweißten Hastelloy-Bändern aus unterschiedlichen Elektropolierchargen zu sehen. Diese acht Hastelloy-Bänder wurden nach der Politur zu einem rund 11 m langem Band zusammengefügt und am Stück in den Bandbeschichtungsanlagen mit einer ISD-Schicht und anschließend einer rund $2.5\ \mu\text{m}$ dicken HTS-Schicht versehen. Aufgrund der feinen Auflösung dieses Messsystems können in der graphischen Darstellung nicht alle Datenpunkte dargestellt werden. Die beiden Linien in blauer und roter Farbe stellen deshalb die Einhüllenden der tatsächlichen Messwerte dar (siehe Kapitel 2.3.8).

An den sieben Verbindungsstellen der einzelnen Bänder wird durch das Zusammenschweißen ein rund 2 cm bis 5 cm langer Bereich um die Bandnähte mechanisch stark verkratzt. An diesen Fügungen kann deshalb kein supraleitender Abschirmstrom fließen. Der magnetische Fluss dringt an diesen Bereichen bis in die Bandmitte ein, wodurch der berechnete kritische Strom auf 0 A absinkt. Diese Stellen sind im Graphen durch die Einbrüche der unteren Einhüllenden (blauen Linie) deutlich zu erkennen und mit (a) bis (g) nummeriert.

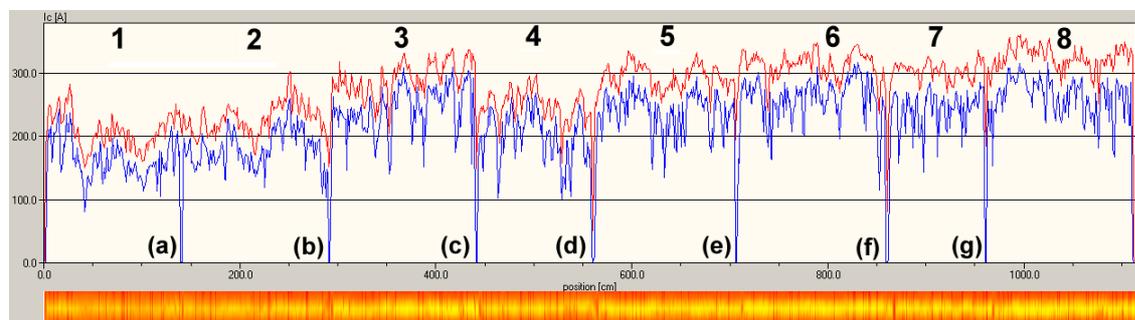


Abbildung 4.77: Hallsonden-Messung einer HTS-Beschichtung, die auf insgesamt 8 aneinander geschweißten ISD-Bändern hergestellt wurde; die ISD-Beschichtung erfolgte dabei auf unterschiedlich polierten Bands substraten; an den Schweißnähten bricht der kritische Strom auf 0 ein

Da der Verlauf des gemessenen kritischen Stromes I_c als Ergebnis die Summe aller in den Einzelprozessen auftretenden Schwankungen darstellt, kann zur relativen Qualitätsbewertung der Polierchargen nur der direkte Übergang zwischen zwei benachbarten Bandproben herangezogen werden. Selbst die kontinuierliche I_c -Drift von links nach rechts kann nicht eindeutig einer Politurcharge zugeordnet werden. Betrachtet man unter diesen Voraussetzungen den Übergang (a) zwischen dem ersten beiden Bandabschnitten der Abbildung 4.78, so ist unter Vernachlässigung der Fügung sowohl in der oberen Einhüllenden (rote Linie) als auch in der unteren Einhüllenden (blaue Linie) kein Sprung im gemessenen Strom erkennbar.

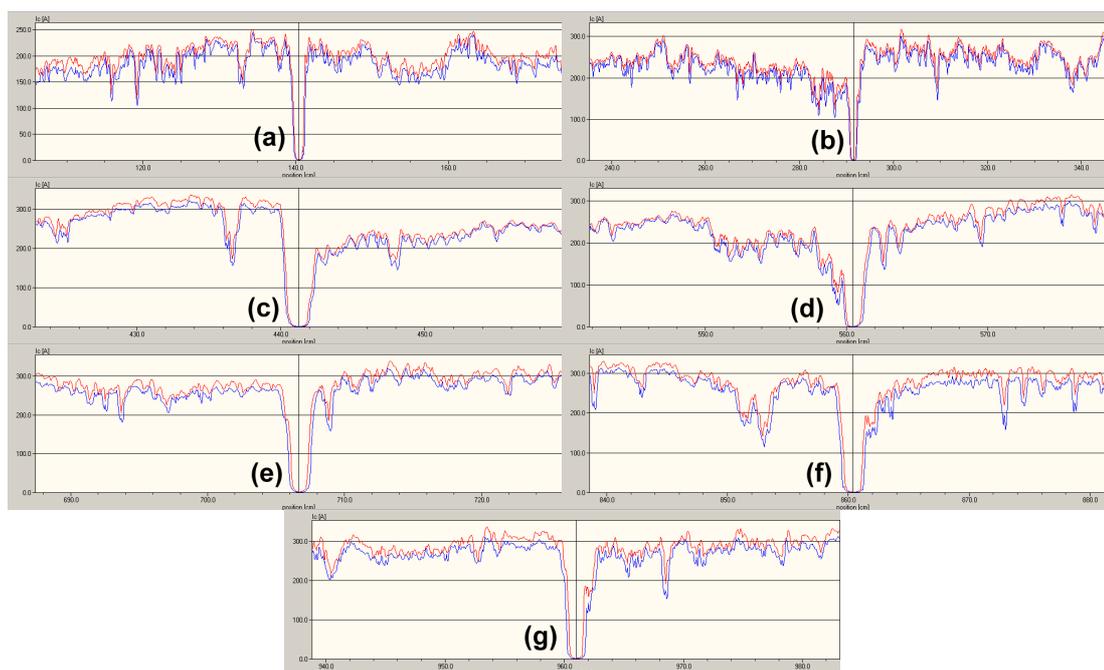


Abbildung 4.78: Ausschnittsvergrößerungen der insgesamt 7 Übergänge zwischen den einzelnen Bändern aus Abbildung 4.77; mit analoger Nummerierung

Ganz in Gegensatz dazu, gibt es einen deutlich messbaren Sprung am Übergang (b) zur nächsten Bandprobe. An diesem Übergang steigt der kritische Strom von rund 170 A sprunghaft auf über 250 A an. Beim Übergang (c) sinkt dann der kritische Strom von 300 A wieder auf 200 A ab. Am Übergang (d) ist kein eindeutiger Sprung erkennbar, da der linke Bereich des Übergangs durch die Fügung der beiden Bänder noch einige Zentimeter weit beschädigt wurde. Der Übergang findet im Mittel bei einem kritischen Strom von 200 A statt. Allerdings ist das mittlere Niveau dieser beiden Bänder stark unterschiedlich. An den weiteren drei Übergängen (e), (f) und (g) sind analog zum Übergang (d) keine eindeutigen Sprünge im kritischen Strom sichtbar. Auch der gemessene kritische Strom dieser vier Bänder liegt auf einem vergleichbaren Niveau.

In der Tabelle 4.13 sind die Polier- und XRD-Daten für die jeweiligen Bandstücke aufgelistet. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die einzelnen Bänder nur durch die Politur. Alle Bänder stammen aus derselben Foliencharge und wurden unter gleichen Bedingungen mechanisch vorpoliert. Die Elektropolitur wurde bei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen zwischen 40 °C und 55 °C und bei Polierströmen von 35 A bzw. 60 A durchgeführt. Der angestrebte Materialabtrag von rund 10 µm wird über die Verweildauer im Elektrolyten, also die Vorschubgeschwindigkeit des Bandes, gesteuert. Bei niedrigerer Elektrolyttemperatur besitzt der Elektrolyt eine geringere elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund reduziert sich der mögliche Polierstrom. Um den geforderten Materialabtrag aufrechterhalten zu können, muss deshalb auch die Vorschubgeschwindigkeit reduziert werden.

Tabelle 4.13: In der Tabelle sind die wichtigsten Elektropolitur-Daten (Elektrolyttemperatur, Polierstrom und Bandgeschwindigkeit) und die XRD-Messwerte der ISD-Schichten der 8 Bandstücke aufgelistet; ISD-Schichtdicke = 3.3 μm ; MgO-Deckschichtdicke = 300 nm; DyBCO-Schichtdicke = 2.5 μm

Band	$T_{\text{Politur}} [^{\circ}\text{C}]$	$I_{\text{Politur}} [\text{A}]$	$v_{\text{Politur}} [\text{m/h}]$	$\beta [^{\circ}]$ MgO	$\Delta\phi [^{\circ}]$ MgO	$\Delta\chi [^{\circ}]$ MgO
1	40	35	20	24	14.4	4.5
2	40	35	20	22	14.2	4.3
3	40	35	20	23	13.2	4.2
4	40	35	20	23	13.2	4.2
5	50	60	30	23	12.8	4.0
6	55	60	33	23	12.8	4.0
7	50	60	30	23	12.9	4.1
8	50	60	30	23	12.9	4.0

Vergleicht man die Ergebnisse der Textur aus der Tabelle 4.13, so kann der tendenzielle Anstieg des kritischen Stromes über die Bandzusammenstellung mit der Verbesserung der in-plane-Textur erklärt werden. Nur das Band 4 folgt dieser Tendenz nicht und weist einen geringeren kritischen Strom auf. Dieses Band zeigt einige optisch matte Stellen im ISD-Film. In Abbildung 4.79 sind REM-Aufnahmen der ISD-Oberfläche in diesen Bereichen zu sehen.

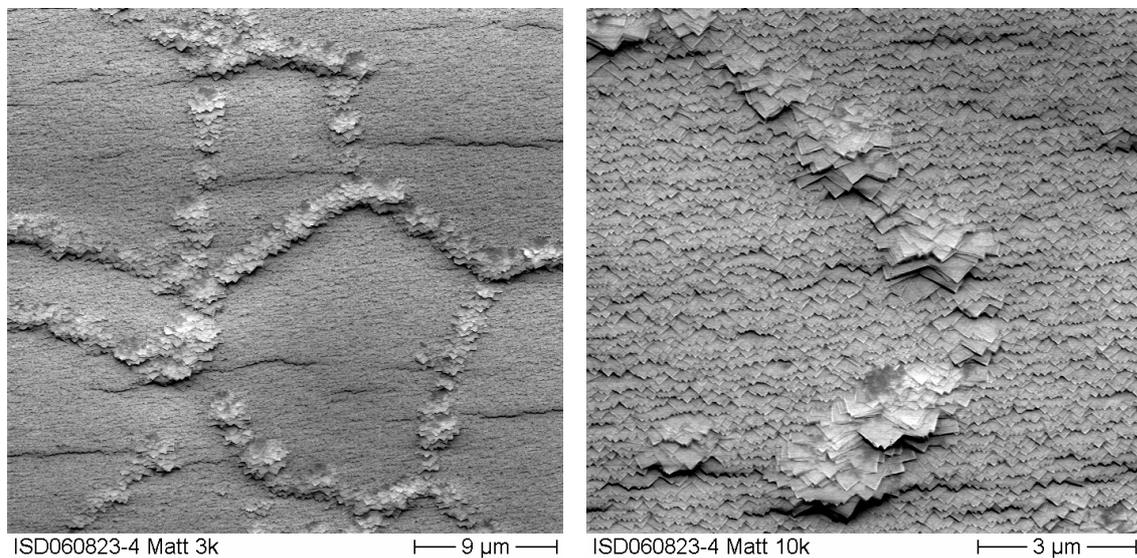


Abbildung 4.79: FE-REM-Aufnahmen der ISD-Oberflächen des Bandstück 4, das an einigen Stellen eine leicht matte Oberfläche aufweist

Auf den Korngrenzen des Metallbandes wachsen so zum Teil starke Fehlorientierungen in der ISD-Schicht, die offensichtlich durch Korngrenzendekorationen nach der Reinigung beim Elektropoliturprozess entstanden sind. Innerhalb der Körner findet dagegen ein ungestörtes ISD-Wachstum statt. Die XRD-Messung mittelt über eine Fläche von einigen Quadratmillimetern.

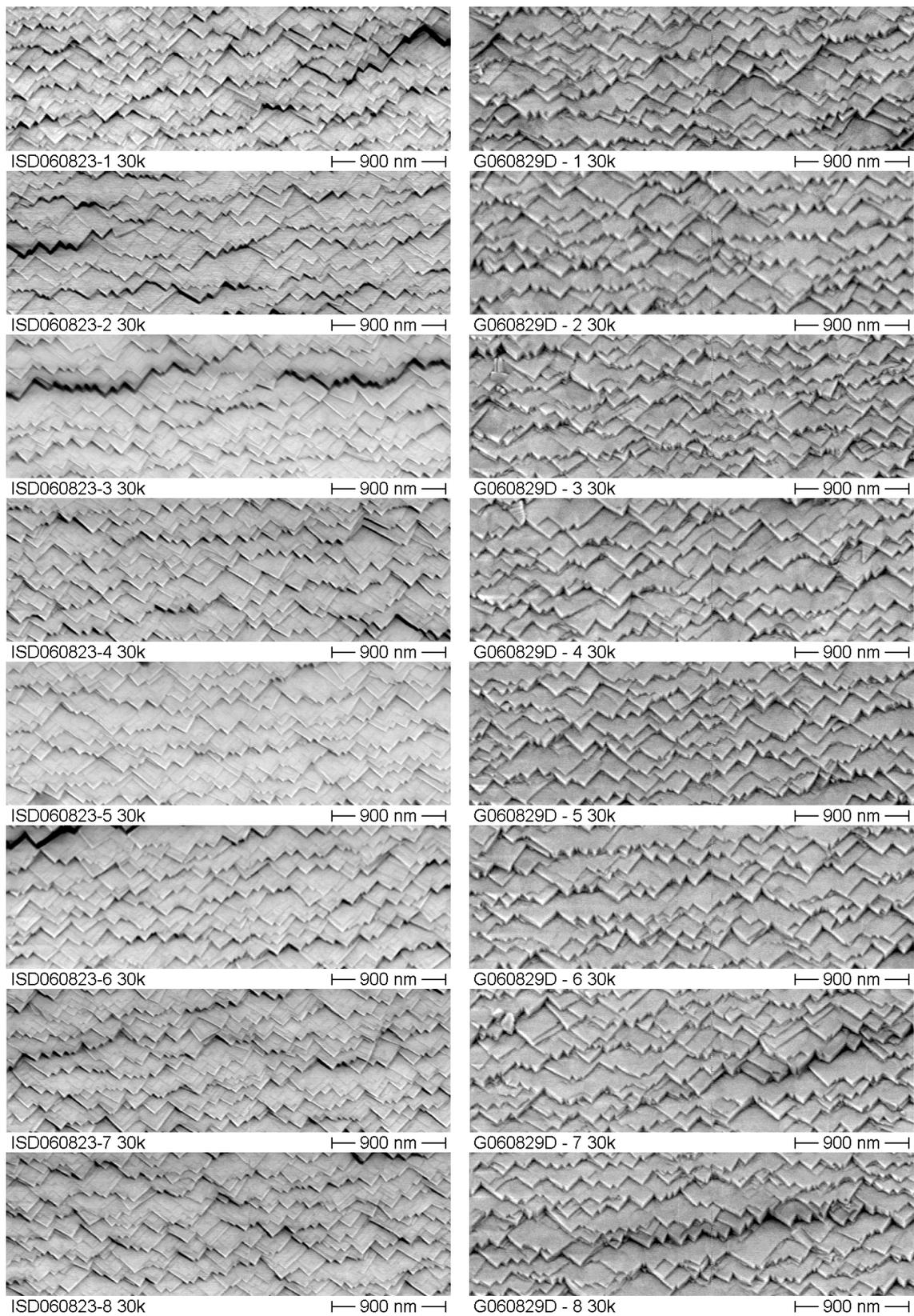


Abbildung 4.80: FE-REM-Aufnahmen der ISD-Oberflächen (linke Bilderreihe) und der MgO-Deckschicht-Oberflächen (rechte Bilderreihe) der 8 Bandstücke

Die Messung des kritischen Stromes kann aber bereits durch einen einzigen Kratzer deutlich reduziert werden, da nur der laterale Stromfluss entlang des Bandleiters betrachtet wird. Die Fehlorientierungen im ISD stellen aber eine, für den lateralen supraleitenden Strom, unüberwindbare Barriere dar, da diese das epitaktische HTS-Wachstum unterdrücken. Dies könnte somit eine Erklärung der Diskrepanz zwischen den XRD-Messwerten und dem gemessenen kritischen Stromes sein.

In den REM-Aufnahmen der Abbildung 4.80 sind jeweils links die ISD-Oberflächen und rechts die dazugehörigen MgO-Deckschicht-Oberflächen dieser 8 Bänder zusammengestellt. Die ISD-Schichten zeigen bei allen untersuchten Kurzproben der 8 Bänder, bis auf lokale Stellen im Bandes 4, vergleichbare Strukturen mit einer sehr geringen Defektdichte. Die Deckschichtaufnahmen der rechten Bilderreihe zeigen dagegen bei fast allen Bildern ein nicht optimales MgO-Deckschichtwachstum. So sind noch viele kleine Unterstrukturen und teilweise erhebliches Fehlwachstum auf den Schindelflächen erkennbar. Auf solchen Deckschichten kann kein optimales HTS-Wachstum generiert werden (zum Vergleich siehe Deckschicht in Abbildung 2.3). Die damit erreichbaren Stromdichten liegen im Bereich von rund 1 MA/cm².

In Abbildung 4.81 sind REM-Bruchkantenaufnahmen dargestellt. Im Teilbild (a) ist die ISD-Schicht direkt nach deren Herstellung und im Teilbild (b) die HTS-Schicht samt Metallisierungsschicht zu sehen. Die ISD-Filmdicke beträgt 3.2 µm und die HTS-Schichtdicke rund 2.5 µm. Für die Metallisierung des Bandes wurde eine 0.5 µm dünne Silberschicht abgeschieden. Die deutlich erkennbare MgO-Deckschicht im rechten Teilbild besitzt eine Dicke von 300 nm.

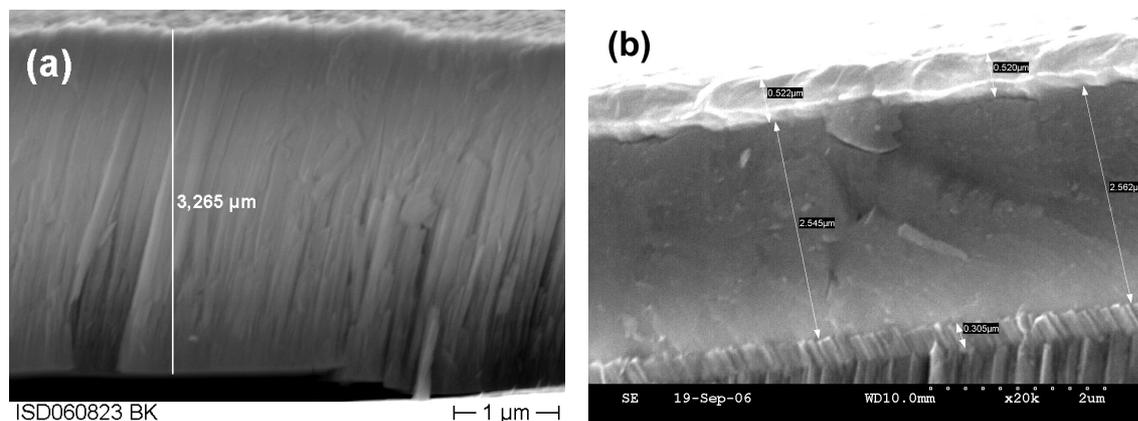


Abbildung 4.81: FE-REM-Aufnahmen (a) der ISD-Bruchkante und (b) der HTS-Schicht; die ISD-Schicht hat eine Dicke von 3.2 µm; die MgO-Deckschichtstärke beträgt 300 nm; DyBCO-Schichtstärke beträgt 2.5 µm

Mit der HTS-Schichtdicke von 2.5 µm und der Bandbreite von 10 mm ergeben sich kritische Stromdichten im Bereich von 0.8 MA/cm² für das erste Band, bis über 1.3 MA/cm² für die letzten Bänder. Diese Werte sind unter Berücksichtigung des nicht optimalen MgO-Deckschicht-Wachstums im Rahmen des Möglichen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Elektropolitur in einem weiten Parameterbereich vergleichbare Polituren erzeugen kann. Jedoch muss die Reinigung der Bänder mit besonderer Sorgfalt geschehen, da bereits kleinste Verunreinigungen beim folgenden ISD-Wachstum zu Fehlwachstum und damit zu erheblichen Einbußen im Transportstrom führen. Betrachtet man zusätzlich die kurzweilige Variation des zusammengefügteten Bandes, müssen auch noch alle anderen Prozesse, vor allem der MgO-Deckschichtprozess isoliert optimiert werden, um die Homogenität der erzeugten Schichten deutlich verbessern zu können. Um eine Bewertung der Langzeitstabilität des MgO-ISD-Prozesses vornehmen zu können, wurden deshalb in der Entwicklungsphase regelmäßig Röntgenstrukturanalysen an ISD-Schichten durchgeführt. Im nächsten Kapitel werden so exemplarisch die Röntgenstrukturergebnisse eines rund 40 m langen ISD-Bandes beschrieben.

4.3.3 Röntgenstrukturanalysen von kontinuierlichen ISD-Beschichtungen

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität des ISD-Beschichtungsverfahrens wurde während der Entwicklungsphase die Qualität der erzeugten ISD-Textur auf langen Bändern mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) gemessen. Da die XRD-Untersuchung nur an Kleinproben vorgenommen werden kann, mussten aus den Bändern jeweils viele kurze Abschnitte extrahiert werden. Da aber hierdurch die Bänder für jede weitere HTS-Beschichtung irreversibel zerstört werden, konnten nur die Bandenden untersucht werden. Die XRD-Messungen eines solch behandelten Bandes sind in Abbildung 4.82 zu sehen. Für die Untersuchung wurde jeweils ein rund 1.3 m langer Bandabschnitt vom Bandanfang und vom Bandende abgeschnitten und in mehrere Kleinproben zerteilt.

In der Graphik sind auf der linken Skala die Messwerte für den Texturwinkel und auf der rechten Skala die Messwerte der beiden Halbwertsbreiten, der in-plane und der out-of-plane Orientierung, gegen die Bandlänge aufgetragen. Zusätzlich sind gleichfarbige, waagerechte Hilfslinien eingezeichnet, um die Tendenz der Messwerte leichter erkennen zu können. Betrachtet man die Variationen im Texturwinkel β , so fällt auf, dass sich dieser zwischen Beginn und Ende des Bandes im Mittel leicht verkleinert. Am Bandanfang hat die ISD-Schicht einen mittleren Texturwinkel von knapp über 24° . Zum Bandende hin sinkt dieser im Mittel auf knapp unter 24° ab. Angesichts der Schwankungen direkt benachbarter Messpunkte ist die über einen Meter gemittelte Abweichung aber vollkommen vernachlässigbar. Ebenso verhält es sich bei den Halbwertsbreiten. Die gemittelte in-plane Halbwertsbreite ändert sich kaum und ist mit 14° am Anfang und 13.5° am Bandende praktisch konstant. Die out-of-plane Orientierung bleibt mit rund 4° über die gesamte Messstrecke unverändert.

Die Beschichtung eines 40 m langen Bandes dauert in etwa 12 Stunden. In dieser Zeit verändern sich die Temperaturen der ungekühlten Einbauten in der Kammer erheblich. So werden diese durch die fortschreitende Beschichtung messbar erwärmt. Da der Bandwickler und damit auch die kontinuierlich bewegten Bänder über ein Kühlgerät auf konstanter Temperatur von 20°C gehalten werden, ändert sich an der so wichtigen Be-

schichtungstemperatur dagegen nichts. Durch diese Modifikation wurde es möglich, auch über einen so langen Zeitraum hinreichend gleichbleibende Beschichtungsergebnisse erzielen zu können.

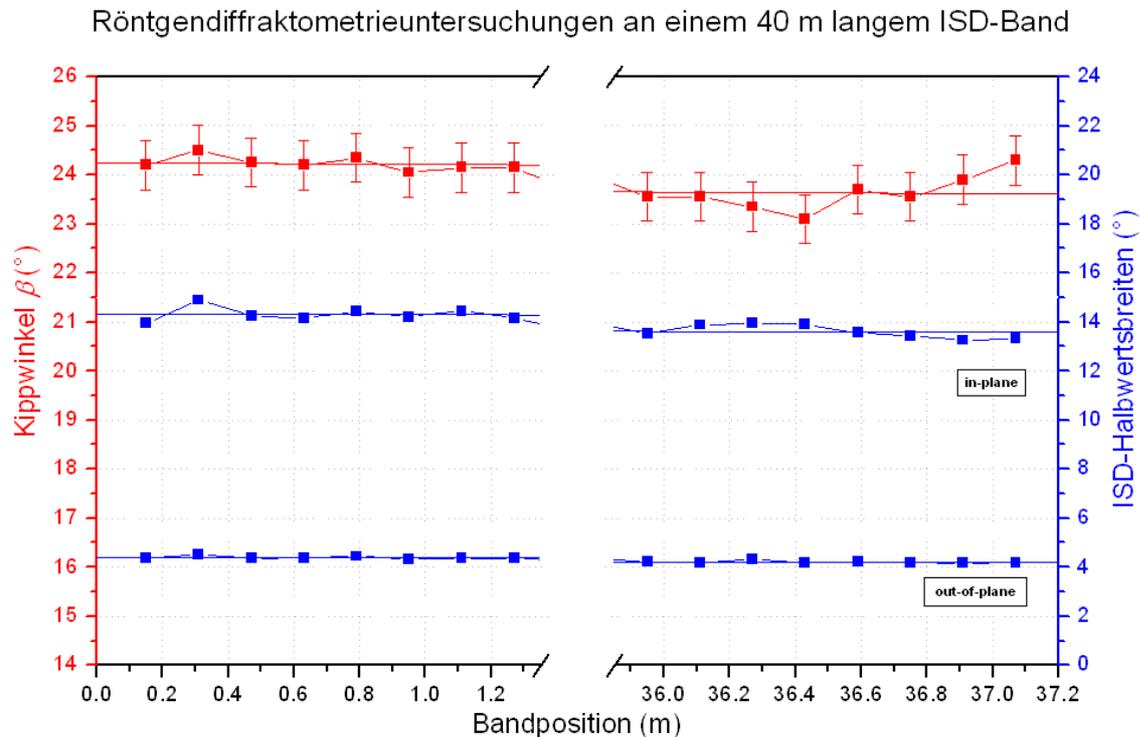


Abbildung 4.82: XRD-Untersuchungen des Kippwinkels β und der Texturqualität eines knapp 40 m langen ISD-Bandes, hergestellt am 8.6.2006 bei Theva; dieses Band wurde in reinem Sauerstoff geglimmt; die ISD-Schichtdicke beträgt $3.2 \mu\text{m}$; der Sauerstofffluss beträgt 20 sccm ; die Aufdampfrate liegt im Mittel bei 4 nm/s ; die Verkippung der mittleren Bahn des Bandwicklers beträgt 24° ; die Bandvorschubgeschwindigkeit beträgt 5 m/h

Da die Haftvermittlung dieses ISD-Bandes noch durch einen Glimmprozess in reiner Sauerstoffatmosphäre hergestellt wurde, liegen die erzielten in-plane Halbwertsbreiten von 14° im Mittelbereich aller so prozessierten ISD-Beschichtungen (siehe Abbildung 4.70). Die erreichbare kritische Stromdichte auf einer Pufferschicht dieser Qualität liegt dabei zwischen 0.75 MA/cm^2 und 1.5 MA/cm^2 .

4.3.4 Einfluss von Einzeldefekten auf die Stromtragfähigkeit

In Abbildung 4.83 ist die Hall-Messung eines rund 12 m HTS-Bandes dargestellt, dass einen Transportstrom von rund 100 A/cm aufweist. Der tatsächlich mögliche Transportstrom wird dabei vom absoluten Minimum des kritischen Stromes über die gesamte Bandlänge bestimmt. Wie man in der Darstellung sehen kann, schwankt der gemessene kritische Strom bei diesem Band sehr stark. So werden z.B. Stromwerte von über 300 A/cm gemessen, wobei dieser dann innerhalb weniger Zentimeter auf bis zu 100 A/cm absinkt. Bei genauerer Betrachtung der Flussverteilung in der Falschfarbendarstellung unterhalb des I_c -Graphen ist erkennbar, dass offensichtlich an mehreren

Stellen der Bandmitte kein supraleitender Abschirmstrom fließen kann. Die Bereiche mit heller (gelber) Farbe sind fast vollständig flussfrei, während in den dunklen (roten) Bereichen eine erhebliche Flussdichte vorliegt. Bei diesem Band sind in der Bandmitte immer wieder Bereiche mit sehr hoher Flussdichte vorhanden.

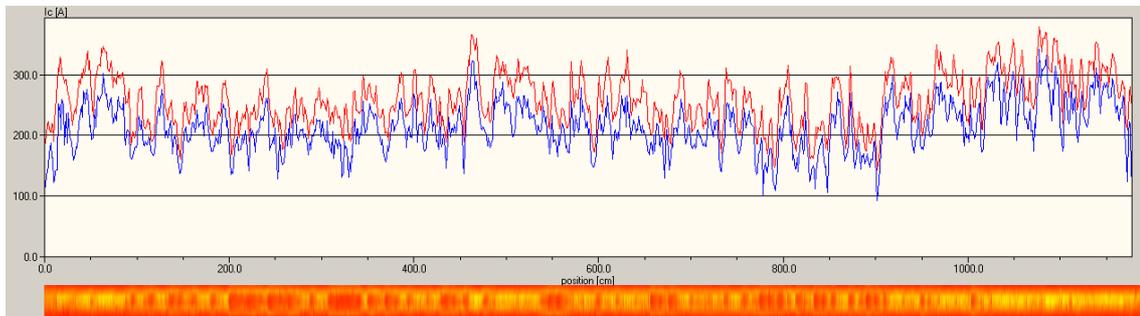


Abbildung 4.83: Hallsonden-Messung eines rund 12 m langen HTS-Bandleiters, dessen ISD-Beschichtung am 24.2.2005 hergestellt wurde

Die Ursache für diese Defekte ist in lokalen Rissbildungen der spröden ISD-, MgO-Deck- und der HTS-Schicht zu finden, die durch Vereinreinigungen an den Umlenkrollen des Bandwicklers entstanden sind. Da die Umlenkrollen anfänglich aus Gründen der besseren Wärmeleitfähigkeit aus Aluminium gefertigt wurden, konnte sich so im Laufe der Zeit Flitter aus der Beschichtungsanlage auf den Laufflächen der Umlenkrollen akkumulieren und in die, im Vergleich zum Hastelloyband verhältnismäßig weiche Oberfläche, einarbeiten. Diese deutlich spürbaren Verschmutzungen erzeugten beim Bandtransport kleine Dellen im Bandsubstrat, wodurch die bereits auf dem Band befindlichen Schichten Risse ausbildeten.

Durch diese Risse gelangte dann beim Deckschichtprozess ungehindert Sauerstoff an die Bandoberfläche, wodurch diese unter der ISD-Schicht makroskopisch weiter oxidierten. So entstanden aus winzigen Rissen im Laufe der MgO-Deck- und HTS-Beschichtung Millimeter große Schichtaufwölbungen, auf denen kein geordnetes HTS-Wachstum mehr möglich war. Durch die Verwendung von Umlenkrollen aus Edelstahl konnte dieses mechanische Problem vollständig beseitigt werden, da sich nun in die Edelstahloberfläche kein Flitter mehr einarbeiten kann. So können die Rollen bei jedem Wartungszyklus leicht gereinigt werden. Neben diesen mechanisch bedingten Defekten hat aber vor allem die zweite MgO-Schicht, die sogenannte MgO-Deckschicht, einen erheblichen Einfluss auf das HTS-Wachstum.

4.3.5 Einfluss der MgO-Deckschicht auf das HTS-Wachstum

In Abbildung 4.84 ist mit 43 m eines der längsten am Stück durchprozessierten Bänder dargestellt. Wie bereits bei den vorherigen Messungen weist dieses 10 mm breite Band an einigen Stellen einen sehr großen kritischen Strom von fast 400 A auf. Jedoch führen die I_c -Schwankungen über den Großteil des Bandes zum praktischen Totalausfall in der

Stromtragfähigkeit. So weist das Band nur in einem Bereich von rund 6 m Länge einen Transportstrom von 200 A auf.

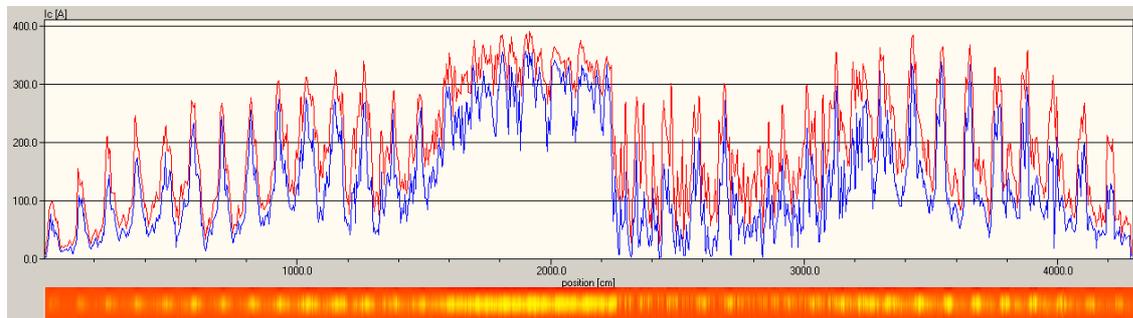


Abbildung 4.84: Hallsonden-Messung eines 43 m langen HTS-Bandleiters mit einer ISD-Beschichtung vom 10.1.2006

Die Ursachen für die Schwankungen liegen vor allem in der erreichbaren Qualität der MgO-Deckschicht begründet. Diese reagiert sehr empfindlich auf kleinste Variationen in der Beschichtungstemperatur und analog zum ISD-Prozess auch auf den temperaturabhängigen Oxidationsdruck. Vergleicht man die Wellenlänge der I_c -Schwankungen mit der Schlaufenlänge der insgesamt 15 Bahnen des Bandwicklers der HTS-Beschichtungsanlage, so stimmen diese genau überein. Aus diesem Grund wurden die Beschichtungsparameter der MgO-Deckschicht in statischen Beschichtungsversuchen solange verändert, bis auf der gesamten 200x200 mm² großen Beschichtungsfläche defektfreie MgO-Deckschichten abgeschieden werden konnten.

Dabei stellte sich heraus, dass entgegen dem HTS-Wachstum der notwendige Oxidationsdruck nicht periodisch über eine Sauerstoffdose, sondern kontinuierlich während der Beschichtung angeboten sein muss. Das Sauerstoffgas wurde deshalb nicht mehr über die Dose, sondern direkt in den Hintergrund eingeleitet. Mit der Vergrößerung des Oxidationsdruckes auf rund $2 \cdot 10^{-4}$ mbar konnte zusätzlich die Beschichtungstemperatur auf rund 710 °C erhöht werden, wodurch sich noch bessere MgO-Oberflächen erzeugen ließen. Mit diesen Prozessmodifikationen wurde es möglich, auch auf längeren Bandabschnitten homogene Stromdichten zu erreichen.

4.3.6 Erreichbare kritische Stromdichten auf ISD-Bändern

In Abbildung 4.85 ist die Hallsonden-Messung eines 13,5 m langen Bandes mit diesen veränderten MgO-Deckschichtparametern dargestellt. Die kritische Stromdichte des HTS-Bandleiters ist deutlich homogener und erreicht mit bis zu 500 A/cm auch die höchsten kritischen Ströme aller Beschichtungen.

Dieses Band weist einen Transportstrom von 200 A/cm über die gesamte Bandlänge auf. Über die ersten beiden Drittel der Bandlänge beträgt der gemessene Transportstrom sogar über 350 A/cm. Die Stromwerte gelten dabei für LN₂-Temperatur im Eigenfeld und wurden bei einer Flussdichte von 35 mT gemessen. Die DyBCO-Schicht dieses Bandes ist rund 2,5 µm dick. Damit ergibt sich eine kritische Stromdichte von 0,8

MA/cm² für das Minimum und bis zu 2.0 MA/cm² für das Maximum der kritischen Stromdichte.



Abbildung 4.85: Hallsonden-Messung eines rund 13.5 m langen HTS-Bandleiters, dessen ISD-Beschichtung am 24.5.2006 durchgeführt worden ist

4.3.7 Ausblick

Durch die Weiterentwicklung der Substratpräparation und des MgO-ISD-Verfahrens konnte gezeigt werden, dass HTS-Bandleiter der 2. Generation mit Längen von bis zu 50 m realisiert werden können. Legt man für eine kommerzielle Herstellung von HTS-Bandleitern eine Jahresproduktion von mindestens 200 km Band zu Grunde¹, so muss die Prozessgeschwindigkeit für jeden der fünf Vakuumbeschichtungsprozesse mindestens 50 m/h betragen.

Die Verfahrensprozesse der Elektropolitur, der Metallisierung, sowie der Sauerstoffbeladung der HTS-Schicht, konnten bereits in den Pilotanlagen mit Prozessgeschwindigkeiten von mehr als 30 m/h demonstriert werden. Jedoch sind Prozessgeschwindigkeiten der Pilotanlagen für den MgO-ISD-Prozess, sowie die der MgO-Deckschicht und der ReBCO-Schicht mit Prozessgeschwindigkeiten von 5 m/h für eine kommerzielle und damit kostendeckende Bandleiterproduktion noch viel zu gering. Die einfache Skalierung der Aufdampffläche durch in Reihe geschaltete Beschichtungseinheiten wäre dabei im Prinzip denkbar. Jedoch muss im selben Umfang der Flächenskalierung muss auch die Saugleistung der Hochvakuumumpfen vergrößert werden. Dies stellt einen erheblichen Kostenfaktor dar, der keine kostendeckende Produktion ermöglicht.

Deswegen muss in Zukunft vor allem die Weiterentwicklung der Effizienz der Beschichtungsverfahren im Vordergrund stehen. Im Bereich der HTS-Beschichtung konnte bereits ein Hochraten-Beschichtungsprozess demonstriert werden, der die oben genannte Prozessgeschwindigkeit auch ohne Vergrößerung der Aufdampffläche erzeugen kann [19]. Hierfür muss aber eine neue, wesentlich schnellere Sauerstoffdose für die Beschichtung von Bändern entwickelt werden.

¹ 200 km Band pro Jahr stellt dabei die Untergrenze für eine kommerziell sinnvolle Produktionstechnik dar. Dies kann aus dem angestrebten Preis pro Meter HTS-Band von nur wenigen Euro leicht nachvollzogen werden.

Für die Abscheidung der MgO-ISD-Schicht und der MgO-Deckschicht sind dagegen neue Konzepte notwendig. Aus den in der dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen über die druckabhängige Aufdampftrate der ISD-Schicht kann eine ISD-Beschichtung ganz ohne Sauerstoffdüsen abgeleitet werden, falls bereits der Vakuumdruck alleine zum Schichtwachstum ausreichend ist. Betrachtet man die typischen Oxidationsdrücke von rund $2 \cdot 10^{-4}$ mbar für Aufdampftraten von rund 5 nm/s, so muss aber auch der Abstand zwischen Quelle und Substrat auf rund 20 cm halbiert werden. Hierdurch sinkt bei unverändertem Raumwinkel die nutzbare Beschichtungsfläche auf nur noch ein Viertel ab. Im selben Rahmen reduziert sich auch die Prozessgeschwindigkeit pro Quelle von derzeit 5 m/h auf nur noch rund 1.2 m/h.

Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass die Skalierung der Fläche nicht mehr an die Saugleistung des Pumpensystems gekoppelt ist, da nun kein Druckgradient zwischen der Substratoberfläche und dem Vakuum aufrecht erhalten werden muss. Durch die spezielle Modifikation der Bandführung des Wicklers, die die positionsabhängige Winkeländerung der Depositionsrichtung im Bandwickler vermeidet, besteht zusätzlich die Möglichkeit den nutzbaren Raumwinkel, also die Beschichtungsfläche pro Quelle, deutlich zu vergrößern. Für eine Prozessgeschwindigkeit von 50 m/h sind damit fünf direkt in Reihe geschaltete Quellen unter einem einzigen Bandwickler ausreichend.

Analog zum Anlagensystem der ISD-Beschichtung kann das Konzept mit Modifikationen auch für die MgO-Deckschicht zum Einsatz kommen. Auch hier muss der Sauerstoffdruck im Hintergrund rund $2 \cdot 10^{-4}$ mbar betragen. Die spezielle Bandführung im Wickler kompensiert dabei ebenfalls die auftretenden positionsabhängigen Winkeländerungen, allerdings nun unter senkrechtem Einfallswinkel. Die für die Deckschicht benötigte Bandtemperatur kann wie bisher zuverlässig über einen Infrarot-Lampenheizer erfolgen. Die Vorheizzone muss aufgrund der größeren Bandgeschwindigkeit durch einen geschlossenen Gleichgewichtsheizer erweitert werden.

Unter Einbindung dieser modifizierten Anlagenkonzepte können für alle Prozessschritte Verfahrenstechniken etabliert werden, die den Zugang zu einer kommerziellen Bandleiterproduktion mit hinreichend großer Prozessstabilität und Schichtqualität ermöglichen.

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der ISD-Pufferbeschichtung auf technischen Substraten und der dafür notwendigen Substratpräparation. Für die Herstellung langer Bandleiter eignen sich besonders korrosionsbeständige Stahl- und Nickelbasis-Legierungen. Untersucht wurden die chemische und physikalische Eignung einfacher Edelstähle mit einem Nickelgehalt von rund 10% und Speziallegierungen auf Nickelbasis, wie Hastelloy C 276 oder Inconel 718. Diese Legierungen weisen in Folienform je nach Vorbehandlung sehr große Zugfestigkeiten auf.

Die Bandleiter mit den größten kritischen Strömen konnten auf Hastelloy C 276 hergestellt werden. Die 0.2%-Dehngrenzen dieser Legierung liegt im Bereich von 300 MPa für geglühte und bis zu 1200 MPa für gehärtete Folien. Zur Bewertung der mechanischen Belastbarkeit der Bandsubstrate unter Einsatzbedingungen wurden in Zugversuchen die Spannungs-Dehnungsdiagramme unterschiedlich präparierter HTS-Bandleiter bei 77 K gemessen. Die Elastizitätsgrenze von Hastelloy C 276 kann durch einen Glühprozess mit schneller Abkühlung nahe an die 0.2%-Dehngrenze herangeführt werden. Jedoch setzt beim Erreichen dieser Dehngrenze unvermittelt die sogenannte Lüdersdehnung ein. Diese inhomogene Dehnung des Metallgefüges führt zur sofortigen Zerstörung der HTS-Funktionsschicht. Durch eine 25%ige Kaltverformung kann der Elastizitätsbereich von rund 600 MPa auf über 1000 MPa angehoben werden. Dies entspricht einer relativen Längenänderung von 0.5%.

Neben den mechanischen Eigenschaften hat Hastelloy C 276 im Bereich von 20 °C bis 700 °C auch die am besten angepasste Wärmeausdehnung von $14.7 \cdot 10^{-6}/K$ im Vergleich zum MgO mit ca. $11 \cdot 10^{-6}/K$ und YBCO mit $14 \cdot 10^{-6}/K$. Normaler Edelstahl (1.4301) hat mit $19.0 \cdot 10^{-6}/K$ eine deutlich größere Wärmeausdehnung. Zusätzlich hat Hastelloy C 267 mit den höchsten elektrischen Widerstand aller Fe-Ni-Cr-Legierungen. Dies ist besonders bei Anwendungen wichtig, bei denen der Bandleiter einen möglichst großen Shunt-Widerstand aufweisen muss.

Zur Präparation der technischen Substrate wurden unterschiedliche Verfahren zur Oberflächeneinebnung untersucht. Galvanisch abgeschiedene Glanznickelbeschichtungen liefern eine glänzende Oberfläche, jedoch ist Haftung auf der hochwarmfesten Legierung Inconel 718 und auf der korrosionsbeständigen Legierung Hastelloy C 276 sehr inhomogen, da diese Legierungen über extrem gut passivierte Oberflächen verfügen, die sich für die Nickelabscheidung nur sehr schwer aktivieren lassen. Zur Einebnung werden Nickelschichten von mindestens 20 µm benötigt. Diese Schichten sind bereits stark magnetisch, was zur Vergrößerung der AC-Verluste von Bandleitern führen kann.

Durch die Glasierung von AIO-Keramiken konnten hinreichend plane Substrate erzeugt werden. Um einen völlig glatte Glasierung erzeugen zu können, muss aber die Glasierungsschichtstärke mindestens 100 µm betragen. Das ISD-Wachstum auf glasierten

Keramiken weist keine Fehlorientierungen auf. Jedoch ist aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Glas eine Glasierung dünner Metallbändern nicht möglich. Beim Abkühlen entstehen starke Zugspannungen im Metallband, wodurch sich dieses aufwölbt. Durch AlO- und TiO-Sol-Gel-Beschichtungen können deutlich dünnere Einebnungsschichten erzeugen werden. Die Schichtdicke pro Beschichtungsvorgang ist dabei auf maximal 300 nm beschränkt, da sich sonst beim Trocknen Risse in der Sol-Gel-Schicht ausbilden. Vollkommen unbehandelte technische Substrate können mit einer rund 300 nm dünnen Schicht nicht hinreichend eingeebnet werden. Bei mehrfacher Sol-Gel-Beschichtung entsteht durch die prozessbedingte Defektallokation eine erhebliche Defektdichte. Das erreichbare ISD-Wachstum auf dickeren SO-Gel-Schichten ist daher ungeeignet.

Durch Glanzwalzen mit hochglanzpolierten Hartmetallwalzen wird die Oberflächenrauheit deutlich verbessert. Der Rauheitswert Rz_i verringert sich auf rund ein zehntel des Rauheitswertes des Ausgangsmaterials. Die für das ISD-Wachstum wichtige Abweichung des lokalen Depositionswinkels zur globalen Substratnormalen ist mit rund 7° noch deutlich zu groß. Durch die Kaltverformung bei Glanzwalzen wird aber die Elastizitätsgrenze von rund 600 MPa auf über 1000 MPa erhöht. Durch eine kontinuierliche mechanische Politur wird die Abweichung der Winkelvariationen auf 5.5° quer und rund 2° längs zur Polierrichtung reduziert. Jedoch bleiben einzelne Kratzer zurück, auf denen kein epitaktisches Wachstum der HTS-Schicht möglich ist.

Eine elektrochemische Politur liefert mit Abstand den besten mikroskopischen Einglätzungseffekt auf metallischen Substraten. Für die kontinuierliche Politur langer Bänder wurden zwei Elektropolieranlagen mit unterschiedlicher Stromeinspeisetechnik aufgebaut. Durch die Entwicklung einer elektrolytischen Stromeinspeisung über die unpolierte Bandrückseite konnten Bändern aus Hastelloy C 276 mit Längen von bis 240 m reproduzierbar mit Winkelvariationen kleiner 1° erzeugt werden. In Verbindung mit glanzgewalzten und mechanisch polierten Bändern konnte der notwendige Materialabtrag der Elektropolitur auf unter $10 \mu\text{m}$ reduziert werden. In den beiden Polieranlagen wurden so für die Bandleiterentwicklung mehrere Kilometer Metallband poliert.

Einen wesentlichen Einfluss auf das ISD-Wachstum besitzt die MgO-Quelle. Unter Berücksichtigung der Energiebilanz beim MgO-Hochraten-Verdampfen mittels Elektronenstrahl, kann nur ein geringer Teil des MgO-Dampfes in atomarer und ionisierter Form freigesetzt werden. Bei Aufdampfraten von ca. 20 nm/s wird rund ein Drittel der Elektronenstrahlleistung für die Sublimation molekularen Dampfes benötigt. Ein weiteres Drittel geht durch Wärmeabstrahlung der heißen Quelle verloren. Nur das letzte Drittel der Strahlleistung wird über die Emission von Sekundärelektronen und durch die Anregung des Plasmas über der Quelle umgesetzt. Unter Berücksichtigung der hohen Energieniveaus angeregter Zustände, kann nur ein kleiner Anteil des Dampfes aus atomarem und ionisierten Magnesium und Sauerstoff bestehen.

Für das epitaktische MgO-Wachstum haben Ratenschwankungen einen erheblichen negativen Einfluss. Unter Berücksichtigung der Auskühlzeit der Quelle, muss die Grundmode der Ablenkfigur des Elektronenstrahls mit mehr als 100 Hz betrieben werden, um Ratenschwankungen permanent kleiner $\pm 15\%$ gewährleisten zu können. Für die Beschichtung langer Bändern wurde ein neuer Elektronenstrahlverdampfer mit spezieller Strahlablenkung entwickelt.

Für jede Aufdampfrate und Substrattemperatur ist ein bestimmter Oxidationsdruck am Substrat notwendig. Variation von $\pm 20\%$ des optimalen Druckes führen bereits zu deutlich messbaren Verlusten in der erreichbaren kritischen Stromdichte. Dabei existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Aufdampfrate und dem Oxidationsdruck bei Substrattemperaturen von unter 50°C . Die optimale Aufdampfrate erhöht sich bei konstantem Oxidationsdruck für kältere Substrate deutlich. Durch Optimierung des Oxidationsdrucks konnten auf gekühlten Substraten noch defektfreie ISD-Schichten bei rund 10-fach vergrößerter Abscheiderate von 25 nm/s epitaktisch gewachsen werden. Für ISD-Schichtdicken zwischen $2.5\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$ konnten so in-plane Halbwertsbreiten von unter 8° und out-of-plane Halbwertsbreiten von unter 2.9° erreicht werden. Sowohl geringere, als auch größere Schichtdicken führen zu einer deutlichen Reduktion der erreichbaren kritischen Stromdichte.

Die Haftungsvermittlung durch Heizen oder durch die Beschichtung mit hoch reaktiven Metallen liefert die höchsten Haftkräfte der ISD-Schicht auf Metallbändern. Durch Heizen wächst der ISD-Puffer aber nicht homogen. Die Struktur der ISD-Oberfläche dekoriert die Kornstruktur der Bandoberfläche. Durch die Beschichtung mit reaktiven Metallen wie Titan oder Cer vergrößert sich die in-plane-Orientierung der ISD-Textur typischer Weise um rund 2° . Durch diese negativen Einflüsse auf das ISD-Wachstum reduziert sich die erreichbare kritische Stromdichte bereits zu stark. Nur durch Glimmen der Bänder in einem Gasgemisch aus Argon und Sauerstoff konnten die besten supraleitende Ergebnisse erzeugt werden. Die größten kritischen Stromdichten von bis zu 3 MA/cm^2 der HTS-Funktionsschichten werden dabei auf ISD-Puffern mit Depositionswinkeln zwischen 32° und 34° erreicht.

Durch Optimierung der Wachstumsparameter bei der kontinuierlichen Beschichtung auf bewegten Bandsubstraten, konnten so qualitativ hochwertige ISD-Pufferschichten auf Längen von bis 50 m erzeugt werden. Die erreichbaren Transportstromdichten langer Bänder liegen dabei zwischen 1 MA/cm^2 und 2 MA/cm^2 für HTS-Schichten mit bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ Dicke. Auf kurzen Bandstücken von rund 10 cm Länge konnten sogar kritische Stromdichten von bis zu 3 MA/cm^2 erzeugt werden. Da HTS-Filme von einigen μm Dicke auf ISD-Puffer-Schichten nur eine sehr geringe Degradation der erzielbaren Stromdichte aufweisen, konnten auf 10 mm breiten Bändern kritische Ströme zwischen 400 A und 500 A realisiert werden.

Durch die konsequente Weiterentwicklung der Substratpräparation und des MgO-ISD-Verfahrens ist es gelungen, ein weiteres Beschichtungsverfahren zur Herstellung biaxial

texturierter Pufferschichten auf langen Metallbändern für die Bandleiterherstellung zu etablieren. In Verbindung mit der Weiterentwicklung der HTS-Dünnschichtherstellung auf langen Bändern konnte so ein rein physikalischer Bandleiterherstellungsprozess etabliert werden, der mit nur zwei Pufferschichten aus Magnesiumoxid eine sehr einfache und damit kostengünstige Schichtarchitektur aufweist. Die erreichbaren Transportströme wurden dabei soweit verbessert, dass die erzeugten Bandleiter der 2. Generation nun auch in vielfältigen Anwendungsgebieten einsetzbar sind. Dabei ist das hier entwickelte Verfahren für die großtechnische Herstellung von HTS-Bandleitern mit Längen von mehreren Kilometern skalierbar.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Bendnorz, J. G., Mueller, K. A.: *Possible high T_c superconductivity in the barium-lanthanum-copper-oxygen system*. Z. Phys. B, Vol. 64 (1986), 189
- [2] H. Kinder, P. Berberich, W. Prusseit, S. Rieder-Zecha, R. Semerad and B. Utz, *YBCO Film Deposition on very large areas up to 20x20 cm²*, Physica C vol. 282-287, (1997) 107
- [3] D. Dimos, P. Chaudhari und J. Mannhart, "Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇ bicrystals", Physical Review B (Condensed Matter), Band 41, S. 4038, 1990
- [4] Goyal Amit.: *Method of forming biaxially textured alloy substrates and devices thereon*, United States Patent 5964966, erteilt 1999
- [5] Budai, John D.: *High T_c YBCO superconductor deposited on biaxially textured Ni substrate*, United States Patent 5968877, erteilt 1999
- [6] Fujikura LTD, JP: *Process For Preparing Polycrystalline Thin Film, Process For Preparing Oxide Superconductor, And Apparatus Therefor*, WO001998017846, erteilt 2004
- [7] Arendt, Paul N.: *High temperature superconducting thick films*, United States Patent 5872080, erteilt 1999
- [8] P. Komarek, *Hochstromanwendung der Supraleitung*, Stuttgart: Teubner, 1995
- [9] Oswald, B; Best, K.-J.; Maier, T.; Soell, M; Freyhardt, H. C.: *Conceptual design of a SC HTS linear motor*. Supercond. Sci. Technol., 17 (2004), 445-449
- [10] Gouge, M. J.; Lue, J. W.; Demko, J. A.; Duckworth, R. C.; Fischer, P. W.; Daumling, M.; Lindsay, D. T.; Roden, M. L.; Tolbert, J. C.: *Testing of a 1-m HTS Cable Made from YBCO Tapes*. Presented at CEC-ICMC, Anchorage (2003)
- [11] R. A. Hawsey, "Overview of the U.S. Department of Energy Superconductivity Program for Electric Power", Mat. Res. Soc, Band 689, S. E6.1.1, 2002
- [12] H.-W. Neumüller, W. Schmidt, H. Kinder, H. Freyhardt, B. Stritzker, R. Wördenweber und V. Kirchhoff, "Large area deposition of YBCO thick films for applications in resistive fault current limiting devices", Journal of Alloys and Compounds, Band 251, S. 366, 1997

- [13] A. Heinrich, *Aktives und passives Schalten von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, 2001.
- [14] Che'Rose, S.: *Schaltversuche an $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Dünnschichten auf technischen Substraten*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2002)
- [15] Hiebl, A., *Untersuchung des HF-induzierten Schaltvorgangs bei Hochtemperatursupraleitern*. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, 2004.
- [16] Handke; J., Dissertation (in Vorbereitung), Technische Universität München, Fakultät für Physik, (2008)
- [17] Bauer, M.: *Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschicht auf technischen Substraten*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (1998)
- [18] Kinder H., Bauer M., Schwachulla J.: *Multilayered Material, Process And Device For Producing A Multilayered Material*, European Patent EP0909340, erteilt 2003
- [19] Numssen, K; Kinder, H.: *Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht*, DE000010248962, erteilt 2007
- [20] Kinder, H.: *Vorrichtung und Verfahren zum Aufdampfen eines Hochtemperatursupraleiters im Vakuum mit kontinuierlicher Materialnachführung*, EP000001558782, erteilt 2006
- [21] S.M. Sorley, R.P. Champion und P.J. King, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 158 (1991), 249
- [22] Zheng, D. N.; Campbell, A. M.; Johnson, J. D.; Cooper, J. R.; Blunt, F. J.; Porch, A.; Freeman, P. A.: *Magnetic susceptibilities, critical fields, and critical currents of Co- and Zn-doped $YBa_2Cu_3O_7$* . Phys. Rev. B, 49 (1994), 1417–1426
- [23] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75. Auflage, CRC Press, Boca Raton, USA 1994
- [24] Hilgenkamp, H.; Mannhardt, J.: *Grain Boundaries in High-Tc Superconductors*. Rev. of Mod. Phys., 74 (2002), 485
- [25] Gross, R.; Mayer, B.: *Transport processes and noise in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ grain boundary junctions*. Physica C, Vol. 180 (1991), 235-242

-
- [26] K. Yvon, M. François, *Crystal structures of high-Tc oxides*, Z.Phys.B-Condensed Matter 76 (1989), 413-444
- [27] Goyal, A. et al.: *High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of $YBa_2Cu_3O_x$ Thick Films on Biaxially Textured Metals*. In: *Applied Physics Letters*, 69, S. 1795-1797, (1996)
- [28] de Boer, B.; Reger, N.; Fernandez G.-R., L.; Eickemeyer J.; Holzapfel, B.; Schultz, L.; Prusseit, W.; Berberich, P.: *Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and YBCO film growth*. Physica C, 351 No. 1 (2001), 38 – 41
- [29] American Superconductor Corporation, *344 Superconductors, Stainless steel-stabilized second generation HTS wire*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter http://www.amsc.com/products/htswire/documents/WFS_344SS_0807_A4_FN_L.pdf
- [30] R. Bormann, J. Nölting, *Stability limits of the perovskite structure in the Y-Ba-Cu-O system*, Appl. Phys. Lett. 54 (1989), 2148
- [31] J. Wiesmann, *Wachstum von biaxial texturierten YSZ-Dünnschichten mittels ionenstrahlunterstützter Deposition*, Dissertation, der Georg-August-Universität Göttingen 1998
- [32] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno und Y. Ikeno, "In-plane aligned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates", *Applied Physics Letters*, 60, 769, 1992.
- [33] J. Dzick, S. Sievers, J. Hoffmann, F. García-Moreno, A. Usoskin, H.C. Freyhardt, *YSZ buffer layer on large metallic tapes*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 167, Vol. 1, (1999) 443
- [34] Usoskin, A.; Freyhardt, H.C.; Issaev, A.; Dzick, J.; Knoke, J.; Oomen, M.P.; Leghissa, M.; Neumueller, H.-W.: *Large area YBCO-coated stainless steel tapes with high critical currents*. IEEE Trans. Appl. Supercond., 13 No. 2 (2003), 2452 – 2457
- [35] Hoffmann, Ch.: *YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr großen Flächen*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2003)
- [36] C. Wang, K. Do, M. Beasley, T. Geballe und R. Hammond: *Deposition of in-plane textured MgO on amorphous Si_3N_4 substrates by ion-beam-assisted deposition and comparisons with ion-beam-assisted deposited yttria-stabilized-zirconia*, Appl. Phys. Lett. 71, 2955 (1997)

- [37] Superpower, *2G HTS Wire*, [online] (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.superpower-inc.com/index.php?p=16>
- [38] Metzger, R.: *Biaxial texturierte Pufferschicht für das epitaktische Wachstum von Hochtemperatur-Supraleitern auf technischen Substraten*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2003)
- [39] Balachandran, U; Ma, B.; Li, M.; Fischer, B. L.; Koritala, R. E.; Miller, D. J.; Dorris, S. E.: *Development of coated conductors by inclined substrate deposition*. Physica C, Vol. 392-396 (2003), 806-814
- [40] Lümekemann, Ad.: *Herstellungsverfahren für lange Supraleiterbänder der 2. Generation*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2005)
- [41] Y. Yamada et al.: *Present status and perspective of IBAD and PLD system in SRL and self-epitaxy in PLD-CeO₂ on IBAD seed layer*, Physica C 392-396, pp.777 (2003)
- [42] Hitachi Ltd., Tokyo, Japan, *Instruction manual for model S-4000 field emission scanning electron microscope*, 1988. Part. No. 589-810-1.
- [43] S. Alexander et al., *An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever*, J. Appl. Phys. 65 (1), 164-167 (1989)
- [44] L. Bergmann und C. Schaefer, *Festkörper*, Band 6 von *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Berlin: Walter de Gruyter, 1992.
- [45] THEVA Dünnschichttechnik GmbH, *CryoScan, HTS - film quality assessment*, [online] (04.2008), erhältlich im Internet unter http://www.theva.com/downloads/en/Datasheet_CS.pdf
- [46] THEVA Dünnschichttechnik GmbH, *Tapestar, Coated conductor quality assessment*, [online] (04.2008), erhältlich im Internet unter http://www.theva.com/downloads/en/Datasheet_TS.pdf
- [47] S. Furtner, R. Nemetschek, R. Semerad, G. Sigl, W. Prusseit, *Reel-to-reel critical current measurement of coated conductors*, Supercond.Sci.Technol. vol. 17, pp. 281-284, 2004
- [48] C. Bean, "Magnetization of high field superconductors", *Reviews of Modern Physics*, Band 36,S. 31, 1964.
- [49] R. Tharmann, "Entwicklung eines kontinuierlichen, kontaktlosen Verfahrens zur Charakterisierung langer HTSL-Bandleiter durch Hall-Sondenmessung", Diplomarbeit, Technische Universität München.

-
- [50] Semerad, R.: *Großflächige Dünnschichten aus $YBa_2Cu_3O_x$ und homologen Verbindungen Herstellung, Charakterisierung und Anwendung*, Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (1999)
- [51] CrysTec GmbH, *Sapphire for Research and Development*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.crystec.de/daten/al2o3.pdf>
- [52] W. Prusseit, R. Nemetschek, C. Hoffmann, G. Sigl, A. Lümke, H. Kinder, *ISD process development for coated conductors*, Presented at ISS 2004, Niigata, Japan, t.b.p. in Physica C
- [53] Haynes International, Inc., *HASTELLOY® C-276® alloy*, [online] (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.haynesintl.com/pdf/h2002.pdf>
- [54] ThyssenKrupp VDM GmbH, *Nicrofer® 5716 hMoW - alloy C-276, Material Data Sheet No. 4015, May 2002 Edition*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter http://www.thyssenkrupp-vdm-foreast.com/media/down_datasheets/ni5716e.pdf
- [55] ATI Allegheny Rodney, *Technical Data, BLUE SHEET, Allegheny Ludlum Corporation u Pittsburgh, PA, Nickel-Base Alloy, Allegheny Ludlum, AL 276™, (UNS Designation N10276)*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.alleghenytechnologies.com/Ludlum/Documents/al276.pdf>
- [56] ATI Allegheny Rodney, *Technical Data, BLUE SHEET, Allegheny Ludlum Altemp^R 718 Alloy Nickel-Base Superalloy (UNS Designation N07718)*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.alleghenytechnologies.com/Ludlum/Documents/al718.pdf>
- [57] Sugano, Osamura, Prusseit, Semerad, Itoh and Kiyoshi, *Tensile fracture behaviour of RE-123 coated conductors induced by discontinuous yielding in Hastelloy C-276 substrate*, Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) S344–S350
- [58] CrysTec GmbH, *MgO for Research and Development*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.crystec.de/daten/mgo.pdf>
- [59] Jorgensen, Beno, Hinks, Soderholm, Volin, Hitterman, Grace, Schuller, Segre, Zhang and Kleefisch, *Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Phys. Rev. B, 36 (1987) 3608
- [60] Hashimoto, Fueki, Kishi, Azumi and Koinuma, *Thermal Expansion Coefficients of High- T_c Superconductors*, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) pp. L214–L216

- [61] Kawashima, Yamada and Hirabayashi, *Critical thickness and effective thermal expansion coefficient of YBCO crystalline film*, Physica. C. Superconductivity ISSN 0921-4534, 1998, vol. 306, n°1-2, pp. 114-118
- [62] Yamada, Kawashima, Wen, Niiori and Hirabayashi, *Evaluation of Thermal Expansion Coefficient of Twinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Film for Prediction of Crack Formation on Various Substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) pp. 1111-1115
- [63] KORTH KRISTALLE GMBH, *MAGNESIUMOXID*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.korth.de/de/503728952d091450d/503728952d0b60b39.htm>
- [64] Kyocera International, Inc., *SINGLE CRYSTALSAPPHIRE*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://americas.kyocera.com/kicc/pdf/Kyocera%20Sapphire.pdf>
- [65] Goodfellow GmbH, *Saphir Al_2O_3 99,9*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialInfo.csp?MATID=AL66&result=1>
- [66] Tateho Chemical Industries Co.,Ltd., *Single-Crystal Magnesia*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://www.tateho.co.jp/e/products/products2.html>
- [67] FRIATEC Aktiengesellschaft, *Oxidkeramik – ein Werkstoff für extreme Anforderungen*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter http://www.friatec.de/content/Germany/friatec_neu/Technische_Keramik/Downloads/Fachartikel/35/A.Heitmann_Oxidkeramik_de.pdf
- [68] Verband der Keramischen Industrie e.V., *Brevier, Technische Keramik*, ISBN 3-924158-36-3, Verlag Hans Carl
- [69] M Zeisberger et al, *Measurement of the thermal expansion of melt-textured YBCO using optical fibre grating sensors*, 2005 Supercond. Sci. Technol. 18 S202-S205
- [70] F. Baudenbacher, *Oberflächenmorphologie und Wachstumsmodus epitaktischer $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filme*, Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Physik, 1996.
- [71] Prusseit, We.: *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filme auf Halbleiterbasis*, Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (1994)

-
- [72] Thieme, Fleshler, Buczek, Jowett, Fritzemeier, Arendt, Foltyn, Coulter, Willis, *Axial strain dependence at 77 K of the critical current of thick YBaCuO films on Ni-alloy substrates with IBAD buffer layers*, Applied Superconductivity, IEEE Transactions on Volume 9, Issue 2, Jun 1999 Page(s):1494 - 1497
- [73] M. Sugano, K. Osamura, W. Prusseit, R. Semerad, T. Kuroda, K. Itoh, and T. Kiyoshi, *Reversible Strain Dependence of Critical Current in 100 A Class Coated Conductors*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity Vol. 15, No. 2, June 2005
- [74] Irgmaier, Kl.: *Mikrowellen-Charakterisierung von Hochtemperatursupraleitern*, Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, (2002)
- [75] W. Prusseit, R. Semerad, K. Irgmaier and G. Sigl, *Optimized double sided Dy-Ba₂Cu₃O₇-thin films for RF applications*, Physica C: Superconductivity, Volumes 392-396, Part 2, October 2003, Pages 1225-1228
- [76] W Goldacker, R Nast, G Kotzyba, S I Schlachter, A Frank, B Ringsdorf, C Schmidt, P Komarek, *High current DyBCO- ROEBEL Assembled Coated Conductor (RACC)*, Journal of Physics: Conference Series 43 (2006) 901–904
- [77] Antje Frank, Reinhard Heller, Wilfried Goldacker, Andrea Kling, Curt Schmidt, *Roebel Assembled Coated Conductor Cables (RACC): Ac-Losses and Current Carrying Potential*, Journal of Physics: Conference Series 97 (2008) 012147
- [78] C. Hoffmann, TUM, E10, persönliche Mitteilung
- [79] B. Utz, Siemens AG, persönliche Mitteilung
- [80] B. Felde, A. Mehner, F. Hoffmann, P. Mayr, *Microstructure of alumina coatings deposited by sol-gel process*; EUROMAT 99, Volume 11: Surface Engineering. Dimigen, H. (Hrsg.). Wiley-VCH, Weinheim, (2000) 123-126.
- [81] Zilbauer Th., S.: *ReBCO-Dünnschichten auf technischen Metallsubstraten für Hochfrequenz-Anwendungen*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2004)
- [82] M Sugano, Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Messreport über Zugversuche an glattgewalzten Proben, 2006
- [83] Wöhler Brush Tech GmbH, *Superfinish mit High Temperature (HiT) Brushes*, [online] (04.2008), erhältlich im Internet unter <http://bt.woehler.de/de/Superfinish.htm>

- [84] POLIGRAT GmbH, Chemische und Elektrochemische Oberflächentechnik, Valentin-Linhof-Strasse, München
- [85] Metakem GmbH, *Mischoxid(MOX)-beschichtete Anoden*, [online], (04.2008), erhältlich im Internet unter http://www.metakem.com/pdf/Anoden/Deutsch/MOX_Anoden.pdf
- [86] Elektronenstrahlverdampfer Typ EV1-8, FA. AP&T, Nürtingen
- [87] P. Berberich, B. Utz, W. Prusseit und H. Kinder, "Homogeneous high quality $YBa_2Cu_3O_7$ films on 3" and 4" substrates", *Physica C*, Band 219, S. 497, 1994.
- [88] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W.: *Handbuch Vakuumtechnik*, 7. Auflage, Braunschweig/Wiesbaden; Friedr. Vieweg&Sohn, (2000)
- [89] J. Barker und D. Auerbach, "Gas-surface interactions and dynamics; thermal energy atomic and molecular beam studies", *Surface Science Reports*, Band 4, S. 1, 1984.
- [90] Handke, J.: *Herstellung langer ReBCO-Bandleiter mit ISD-Puffer*, Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit (2004)
- [91] Theva GmbH, Smart E-VaporatorsTM, [online], erhältlich im Internet unter http://www.theva.com/downloads/de/Datenblatt_E-Kanone.pdf
- [92] W. Prusseit, C. Hoffmann, R. Nemetschek, G. Sigl, J. Handke, A. Lümke, H. Kinder, *Long length coated conductor fabrication by inclined substrate deposition and evaporation*, *Journal of Physics: Conference Series* 43 (2006) 215–218
- [93] P. Berberich, TUM, E10, persönliche Mitteilung
- [94] R. Semerad, Theva GmbH, persönliche Mitteilung

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Anregungen und stetige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Helmut Kinder für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit durchführen zu können und für sein stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Weiterhin danke ich Dr. Paul Berberich, Dr. Kai Numssen und Dr. Robert Semerad für die unzähligen HTS-Beschichtungen am Lehrstuhl und bei Theva.

Meinen ehemaligen Diplomanden Herrn Thomas Zielbauer möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit und das großes Engagement bei der Entwicklung der ISD-Versuchsanlage danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt dem gesamten Bandbeschichtungsteam am Lehrstuhl, Dr. Markus Bauer, Dr. Ralf Metzger, Dr. Ulrich Schmatz und Dr. Andreas Lümke und bei Theva Dr. Ralf Nemetschek, Dr. Christian Hoffmann, Jörg Handke und Stefan Furtner für die hervorragende Zusammenarbeit.

Für die unentwegte Hilfe bei der Lösung elektronischer Probleme möchte ich mich bei Thomas Rapp und Thomas Neukel bedanken.

Ich bedanke mich auch ganz herzlich bei Roswita Hoppen für den reibungsfreien Ablauf aller Verwaltungsangelegenheiten.

Weiterhin möchte ich beim gesamten Werkstatt-Team des Lehrstuhles mit Heinz Singer, Stefan Lichtenauer, Hubert Derzbach und Herbert Hetzl für ihre tolle Zusammenarbeit bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Klaus Irgmaier und meiner Schwester für die Durchsicht meines Manuskripts bedanken.

Ein besonders herzlicher Dank gilt auch meinem Arbeitgeber Herrn Dr. Werner Prusseit der stets um das Gelingen meiner Arbeit bemüht war.

Schließlich möchte ich mich besonders herzlich bei meinen Eltern bedanken, die durch die selbstlose Förderung meiner Ausbildung die Anfertigung dieser Promotionsarbeit überhaupt erst ermöglicht haben.