

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6595

Wachstum von Zwischenschicht-
Mehrlagen auf Nickel zur Deposition von
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten

Uwe Wozniak

Institut für Festkörperphysik

Von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

Wachstum von Zwischenschicht- Mehrlagen auf Nickel zur Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - Schichten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Physik der Universität (TH)
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Uwe Wozniak
aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2001
Referent: Prof. Dr. H. Wühl
Korreferent: Prof. Dr. D. Gerthsen

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung des Einflusses der Zwischenschichten auf die Vererbung der biaxialen Textur auf die oberen Schichten, wurden Ni-RABiTS-Folien durch dünne Ni-Filme simuliert. Diese Filme wurden durch Aufdampfen auf (100)-orientierten STO-Substraten hergestellt. Auf diesen Filmen wurden die Mehrlagen YBCO//YSZ//CeO₂//Pd und YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd deponiert. Die Proben wurden durch XRD-, AFM- und RBS-Messungen charakterisiert. Die Transporteigenschaften von YBCO wurden induktiv und resistiv gemessen. Im Folgenden werden die aufgetretenen Probleme und deren Lösung beschrieben:

Wenn die keramischen Filme direkt auf Ni deponiert wurden, so störte die Bildung von (111)-NiO das Wachstum der keramischen Schicht. Um die NiO-Bildung zu verhindern, wurde eine Pd-Schicht auf Ni deponiert.

Es konnten sogar bei niedrigen Temperaturen (450°C) keine reine (001)-orientierte keramische Filme auf Pd//Ni-Bilagen gesputtert werden, weil eine Pd-Ni-Diffusion zur Bildung einer Pd-Ni-Legierung führte, die zu (111)-orientiertem NiO oxidierte. Hierauf deponierte Filme hatten einen Anteil von (111)-orientiertem NiO. Dadurch zeigten hierauf deponierte Oxidschichten ebenfalls eine unerwünschte (111)-Orientierung. Daher wurden die CeO₂-Schichten mit hohen Raten reaktiv auf Pd//Ni-Bilagen aufgedampft.

Sogar wenn die Pd-Ni-Schichten durch einen CeO₂-Film bedeckt waren, wurde eine Ni-Oxidation wahrscheinlich durch Mikrorisse in der CeO₂-Schicht ermöglicht. Die Ni-Oxidation führte zu Zunahme von Anzahl und Größe von Rissen, und zum Abplatzen großer Bereiche von CeO₂. Deswegen war es bei der YSZ-Deposition auf CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen am wichtigsten die Ni-Oxidation weitgehend zu verhindern. Dies führte zu folgenden Parametern: T_S=900°C; P_{Ar}=1 Pa; P_{RF}=200 W

Mit diesen Parametern konnten rissfreie und glatte (Ra_{rms}<20 nm) YSZ-Filme auf CeO₂//Pd//Ni-Trilagen hergestellt werden, die ausschließlich in der gewünschten Orientierung und mit einer minimalen Mosaikbreiten von 2,4° (aus der Ebene) und 2,5° (in der Ebene) aufwuchsen. Hierauf deponierte YBCO//CeO₂-Bilagen zeigten die gleichen Mosaikbreiten wie YSZ und keine weitere Orientierung. Die induktiv gemessenen T_c-Kurven von YBCO zeigten zwar einen Beginn der Supraleitung bei 90 K, doch wurde bei 4 K ein Widerstand von 1,5 Ω gemessen. Dies kann mit Rissen innerhalb der YBCO-Schicht erklärt werden, welche sich während des Abkühlvorgangs gebildet haben.

Growth of Buffer Multilayers on Nickel for Deposition of YBa₂Cu₃O_{7-d}-Layers

ABSTRACT

In order to investigate the influence of buffer layers on the transfer of the biaxial texture to the upper layers, Ni-RABiTS-foils were simulated by epitaxial Ni-films. These films were fabricated by evaporation onto (100)-orientated STO-substrates. Thereon the multilayers YBCO//YSZ//CeO₂//Pd and YBCO//CeO₂//YSZ//Pd were deposited. The samples were characterised by XRD-, AFM- and RBS-measurements. The transport properties were measured resistively and inductively. In the following, the occurred problems and their solutions are reported:

If the ceramic layers are deposited directly onto Ni, the formation of (111)-orientated NiO interfered the growth of the ceramic layers. In order to hinder the formation of NiO, a Pd-buffer layer was deposited onto Ni.

It was not possible to sputter exclusively (001)-orientated ceramic films onto Pd//Ni-bilayers, even at low temperatures as 450°C, because Pd-Ni-diffusion led to a formation of a Pd-Ni-alloy, which oxidised to (111)-orientated NiO. Thereon deposited layers exhibited an amount of undesired (111)-orientation. Because of this the CeO₂-layers were reactively evaporated onto Pd//Ni-layers with high deposition rates.

Even if the Pd-Ni-layers were covered by a CeO₂-layer, the observed formation of NiO was possible favoured by micro cracks in the CeO₂-film. The Ni-oxidation caused an increase of number and size of cracks in the CeO₂-layer and large areas of the CeO₂-layer could crack off. So the most important point for the YSZ-deposition onto CeO₂//Pd//Ni-multilayers, was to avoid the formation of NiO. This led to the following parameters:

$$T_s=900^\circ\text{C}; P_{\text{Ar}}=1 \text{ Pa}; P_{\text{RF}}=200 \text{ W}$$

With these parameters it was possible to obtain these YSZ-films crack free and smooth ($R_{\text{rms}} < 20 \text{ nm}$), which grew exclusively in the desired orientation with a minimum mosaic spreads of $\Delta\omega < 2.4^\circ$ (out of plane) and $\Delta\phi < 2.5^\circ$ (in plane). YBCO//CeO₂-bilayers deposited onto these films showed the same mosaic spreads as YSZ and no other orientations. The inductively measured T_c -curves of YBCO showed namely an onset at 90 K, but a resistance of 1,5 Ω was measured even at low temperatures as 4 K. This can be explained by cracks within the YBCO-layer which have been formed during the cooling down process.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. GRUNDLAGEN	5
2.1. Filmwachstum	5
2.1.1. Adsorption, Diffusion, Desorption	5
2.1.2. Temperatur und Ratenabhängigkeit des Schichtwachstums	8
2.1.3. Clusterbildung	10
2.1.4. Zusammenhang zwischen Gitterfehlpassung und mechanischen Spannungen	11
2.2. Chemische Reaktionen zwischen Prozess- bzw. Restgas und Film	14
2.3. Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.....	17
2.4. Eigenschaften der verwendeten Dielektrika	18
2.4.1. r-Saphir Al_2O_3	19
2.4.2. Strontiumtitanat SrTiO_3 (STO)	19
2.4.3. Lanthanaluminat LaAlO_3 (LAAL)	19
2.4.4. Cerdioxid CeO_2	20
2.4.5. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)	21
2.5. Eigenschaften verwendeter Metalle	22
2.5.1. Nickel und Nickeloxid	22
2.5.2. Palladium und Palladiumoxid	24
2.6. RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrates)	26
3. EXPERIMENTELLE METHODEN	27
3.1. Schichtherstellung	27
3.1.1. Aufdampfen.....	27
3.1.2. Kathodenzerstäubung (Sputtern)	29
3.2. Charakterisierung der Schichten	30
3.2.1. Messung der Transporteigenschaften.....	31
3.2.2. Bestimmung der Epitaxie durch Röntgenbeugung (XRD)	32
3.2.3. Die Bestimmung der Morphologie mit dem Kraftmikroskop (AFM)	36
3.2.4. Charakterisierung von Schichten mit Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS) ..	36

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 38

4.1. Optimierung und Charakterisierung von YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni – und YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni – Mehrlagen auf STO-Substraten 38

4.1.1. Deposition epitaktischer Nickel-Schichten auf keramischen Einkristallen	39
4.1.1.1 Herstellung von Nickel-Schichten durch Sputtern.....	39
4.1.1.2 Aufdampfen von Nickel-Schichten.....	39
4.1.1.3 Abhängigkeit der Epitaxie vom Substratmaterial	40
4.1.1.4 Temperatur- und Ratenabhängigkeit der Epitaxie und Rauigkeit	41
4.1.1.5 Dickenvariation bei Nickel-Schichten	46
4.1.2. Deposition epitaktischer Palladium-Schichten auf Nickel-Schichten (Pd//Ni)	47
4.1.3. Interdiffusionsvorgänge zwischen Palladium und Nickel	49
4.1.4. Deposition epitaktischer CeO ₂ -Schichten auf Palladium//Nickel-Bilagen (CeO ₂ //Pd//Ni)	55
4.1.4.1 Voruntersuchungen zum Verständnis des CeO ₂ -Schichtwachstums auf Pd//Ni-Bilagen.....	56
4.1.4.2 Reaktives Aufdampfen von Cer in Sauerstoffatmosphäre.....	61
4.1.4.3 Aufdampfen von Cer aus Wolfram-Schiffchen	63
4.1.4.4 Reaktives Verdampfen von Cer mit einer Elektronenstrahlkanone	68
4.1.4.5 Reaktives Sputtern von CeO ₂ -Schichten auf Pd//Ni-Mehrlagen	69
4.1.5. Sauerstoff-Empfindlichkeit von CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlagen.....	73
4.1.6. Deposition epitaktischer YSZ-Schichten auf CeO ₂ -Einfachschichten (YSZ//CeO ₂)	77
4.1.7. Deposition epitaktischer YSZ-Schichten auf CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlagen (YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni).....	78
4.1.8. Deposition von YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (YBCO)-Schichten auf Mehrlagen durch reaktives Sputtern	83
4.1.9. Herstellung und Charakterisierung der Mehrlage YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni	87
4.1.10. Untersuchung des YBCO-Wachstums auf YSZ-Einkristallsubstraten und vereinfachten YSZ//CeO ₂ -Mehrlagen.....	93
4.1.11. Optimierung der CeO ₂ -Pufferschicht zwischen YSZ und YBCO	97
4.1.12. Herstellung und Charakterisierung von YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlagen	99

4.2. Deposition epitaktischer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlagen auf Nickel-RABiTS-Folien ... 104

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 107

LITERATURVERZEICHNIS..... 115

ABBILDUNGSVERZEICHNIS..... 121

BEZEICHNUNGEN..... 125

ABKÜRZUNGEN..... 126

1. Einleitung

Hochtemperatursupraleiter (HTSL) können in Form dünner Schichten auf geeigneten keramischen Einkristallsubstraten mit einer sehr guten biaxialen Textur hergestellt werden und zeigen dann mit hohen kritischen Stromdichten hervorragende Transporteigenschaften. Keramische Substrate sind aber nicht zur Herstellung langer flexibler Leiter aus HTSL geeignet, die man beispielsweise für supraleitende mit flüssigem Stickstoff gekühlte Magnete benötigen würde.

Wege der Entwicklung supraleitender Leiter sind die Herstellung massiver Drähte nach dem PIT (**p**owder-**i**n-**t**ube)-Verfahren und dünner Schichten auf polykristalline Trägerfolien mit IBAD-Zwischenschichten (**i**on-**b**eam-**a**ssisted-**d**eposition) oder auf biaxial texturierte RABiTS-Folien (**r**olling-**a**ssisted-**b**iaxially-**t**extured-**s**ubstrates).

PIT-Bänder werden in der Industrie bereits über große Längen hergestellt. Die kritische Stromdichte beträgt 10% der theoretisch erreichbaren Stromdichte. Die Anwendung der PIT-Bänder ist auf niedrige Temperaturen $T < 40 \text{ K}$ und niedrige Magnetfelder beschränkt.

Mit IBAD wird eine Pufferschicht auf eine untexturierte Trägerfolie aufgebracht und während des Schichtwachstums mit Ionen beschossen. Dadurch wachsen richtig orientierte Körner schneller als andere. Auf dieser Pufferschicht wird ein HTSL wie beispielsweise $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (YBCO) epitaktisch abgeschieden. Mit dieser Technik werden kritische Stromdichten j_c über $1 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ erreicht. Ein Nachteil dieser Technik ist, dass der Herstellungsprozess sehr kompliziert und zeitaufwendig ist.

Bei RABiTS wird durch spezielles Walzen und nachfolgende Rekristallisation eines bestimmten Metalls wie Nickel ein metallisches Band mit biaxialer Würfelftextur hergestellt. Da z.B. der HTSL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ mit Nickel reagiert und dadurch die Transporteigenschaften beeinträchtigt werden, ist es nicht möglich, YBCO direkt auf das Nickelband zu deponieren. Daher benötigt man eine oder mehrere Pufferschichten zwischen YBCO und dem Metallband.

Die bisher mit dem RABiTS-Verfahren erreichten kritischen Stromdichten sind $j_c(T = 77 \text{ K}, B = 0 \text{ T}) = 3,4 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ auf $\ell \approx 1 \text{ cm}$ und $j_c(T = 77 \text{ K}, B = 0 \text{ T}) = 0,2 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ auf $\ell = 10 \text{ cm}$ langen Bändern [1]. Diese Stromdichten wurden mit der Schichtfolge YBCO//YSZ//CeO₂ auf einem Nickel-RABiTS-Band erreicht. Mit einer anderen Schichtfolge YBCO//YSZ//CeO₂//Pd können auf Nickel-RABiTS-Bändern ebenfalls hohe kritische Stromdichten erzielt werden.

Ein Problem ist, dass mit diesem Verfahren hohe kritische Stromdichten bisher lediglich auf kurzen Längen erreicht wurden, während für die praktische Anwendung von RABiTS-Folien z.B. in Magneten kritische Stromdichten über $j_c = 1 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ bei Längen über $\ell > 1 \text{ km}$ benötigt werden. Begrenzende Defekte sind Korngrenzen, die sich über die gesamte Leiterbahnbreite erstrecken. Die kritische Stromdichte ist hierbei empfindlich gegenüber dem Differenzwinkel $\delta\phi$ zwischen benachbarten Körnern. Dieser wird im Folgenden Fehlwinkel genannt (Kapitel 2.3). Um größere kritische Stromdichten über größere Längen zu erreichen, ist es notwendig zu verstehen, was während der verschiedenen Prozessschritte geschieht, und wie sich die biaxiale Textur von Schicht zu Schicht verändert. Es sind Verfahren zu entwickeln, mit denen man bei nicht vermeidbaren Großwinkelkorngrenzen in den Nickel-Bändern, YBCO-Schichten mit guten supraleitenden Eigenschaften erhält. Für solche Studien benötigt man Nickel-Oberflächen mit möglichst kleinen und durch Bikristalle vorgegebenen Fehlwinkeln.

Die Nickel-Oberflächen mit sehr kleinen Fehlwinkeln werden in dieser Arbeit durch auf STO-Einkristalle (SrTiO₃) deponierte 1 μm dünne epitaktische Nickel-Schichten simuliert. Die Nickel-Schichten sind sehr glatt, haben gegenüber den RABiTS-Bändern eine um mehr als 100-fach schärfere biaxiale Textur und weisen keine anderen störenden Orientierungen auf. Die Deposition von Nickel auf STO-Substraten hat den Vorteil, dass es als weiterer Schritt möglich ist, definierte Fehlwinkel $\delta\phi$ herzustellen, indem man Nickel-Schichten auf STO-Bikristalle deponiert.

Ziel dieser Arbeit ist es, Mehrlagen bestehend aus YBCO und Pufferschichten auf epitaktischen Nickel-Schichten zu optimieren und zu untersuchen, was die Transporteigenschaften der YBCO-Schicht besonders beeinflusst.

In dieser Arbeit wurden auf Nickel-Schichten die Schichtfolgen YBCO//YSZ//CeO₂//Pd bzw. YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd optimiert, da YBCO-Schichten auf gleichen bzw. ähnlichen Schichtfolgen auf Nickel-RABiTS-Bändern die besten Transporteigenschaften aufweisen [2,3]. Zur Herstellung der Mehrlagen wurden die Depositionsverfahren Kathodenzerstäubung und Aufdampfen verwendet. Nach jedem Herstellungsschritt wurden die Ein- bzw. Mehrschichten mit einem Kraftmikroskop, mit Rutherford-Rückstreuung und durch Röntgenbeugung charakterisiert. Die supraleitenden Eigenschaften der YBCO-Schichten wurden durch induktive und resistive Messungen des T_c-Übergangs und resistive Messungen der kritischen Stromdichte untersucht.

Im Verlaufe dieser Arbeit wird im Kapitel 2.1 erklärt, welche Faktoren das Filmwachstum beeinflussen. Dadurch kann abgeschätzt werden, für welche Depositionsparameter gutes epitaktisches Wachstum erwartet werden kann. Danach wird in Kapitel 2.2 darauf eingegangen, wie man eine Oxidbildung bei der Herstellung metallischer Schichten hemmen bzw. eine möglichst vollständige Oxidbildung bei der Herstellung keramischer Schichten erreichen kann. In den Kapiteln 2.3, 2.4 und 2.5 werden die Eigenschaften der verwendeten Materialien beschrieben. Dabei werden die kristallographischen Eigenschaften der verschiedenen Materialien vorgestellt und besonders auf die Transporteigenschaften von YBCO eingegangen. Im nächsten Kapitel 3 werden die Herstellungs- und Charakterisierungsverfahren vorgestellt.

In Kapitel 4.1 werden Schicht für Schicht die verschiedenen Schritte zur Optimierung der Mehrlagen YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni und YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni beschrieben und für jede Schicht die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Um zu testen, ob die in Kapitel 4.1

gewonnenen Parameter zur Herstellung der Mehrlagen auf Nickel-Schichten auf die Herstellung von YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlagen auf Nickel-RABiTS-Folien übertragen werden können, wurde eine YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlage auf einer Nickel-RABiTS-Folie mit gleichen Depositionsparametern wie in Kapitel 4.1 angegeben hergestellt und mit der dort hergestellten YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage in Kapitel 4.2 verglichen.

In Kapitel 5 werden alle Ergebnisse zusammengefasst, und die Arbeit mit einem Ausblick abgeschlossen.

2. Grundlagen

2.1. Filmwachstum

Da die Transporteigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) empfindlich gegenüber den Fehlwinkeln sind, müssen die unterschiedlichen Materialien epitaktisch aufeinander abgeschieden werden (Heteroepitaxie). Epitaxie bedeutet einkristallines Wachstum einer Schicht auf einem Substrat, so dass feste kristallographische Beziehungen zwischen beiden bestehen [4-6]. Für die Herstellung heteroepitaktischer Schichten ist ein Verständnis des Filmwachstums notwendig. In den folgenden Kapiteln wird dargestellt, wie sich die Depositionstemperatur, -rate und Schichtdicke auf das Schichtwachstum auswirken, und im welchem Bereich die Parameter sein müssen, damit epitaktisches Wachstum erwartet werden kann.

2.1.1. Adsorption, Diffusion, Desorption

Nachdem das zu deponierende Material auf die Substratoberfläche gelangt ist (Adsorption), bewegt sich das Adsorbat auf der Oberfläche (Diffusion) und ein Teil des Adsorbats verlässt nach einer Verweilzeit τ_a das Substrat wieder (Desorption).

Die Adsorptionszeit τ_a ist die durchschnittliche Zeitdauer, wie lange die adsorbierten Atome oder Moleküle auf der Oberfläche bleiben. Sie errechnet sich aus der Frequenz ν_o , der Adsorptionsenergie E_a und der Substrattemperatur T_s und ist durch

$$\frac{1}{\tau_a} = \nu_o \exp \frac{-E_a}{kT_s} \quad \text{Gl. 1 [7, Seite 45]}$$

gegeben. Die Adsorptionsenergie E_a ist diejenige Energie, die das Atom oder Molekül benötigt um die Oberfläche zu verlassen. Bestehen Substrat und Film

aus gleichem Material, so gilt auf glatten Oberflächen $E_a \approx \frac{1}{2}H$ und auf rauen $E_a \approx H$. H ist die Bildungsenthalpie des Stoffes (siehe Kapitel 2.1.2.). Die Frequenz $\nu_0 = \sqrt{\frac{\rho_A E_a r_0}{2\pi m}} \approx 10^{12} \text{ Hz}$ [7, Seite 40] ergibt sich aus der Atomdichte ρ_A des Substrats, der Adsorptionsenergie E_a , dem Gleichgewichtsabstand r_0 zwischen Adsorbat und Substrat und der Masse m des Adsorbats. Während jeder Periode verlassen die Atome (Moleküle) mit der Wahrscheinlichkeit $\propto \exp\frac{-E_a}{kT}$ die Oberfläche.

E_a ist für verschiedene Gitterplätze unterschiedlich. Daher werden Gitterplätze in der Nähe bestimmter Atome (Ionen) bevorzugt, wodurch epitaktisches Wachstum ermöglicht wird. An Fehlstellen und Keimen ist die Adsorptionsenergie meistens größer. Für epitaktische Schichten sollte $\frac{E_a}{H} > 40\%$ sein, weil sonst bei üblichen Aufdampfzeiten die Schichtdicken zu klein werden [7, Seite 488]. Bei fcc-Kristallstrukturen ist es außerdem für $E_a \ll H$ energetisch günstiger, nicht substratbestimmt, sondern (111)-orientiert aufzuwachsen, da dadurch die Packungsdichte (hexagonal dichteste Kugelpackung) gegenüber den anderen Orientierungen höher ist und dadurch Energie gewonnen werden kann.

Die Adsorptionsenergie bestimmt auch mit welcher Wachstumsmode die Schichten aufwachsen. Es gibt verschiedene Wachstumsmoden: Das Lagenwachstum (Frank van der Merwe-Wachstum), das Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) und das Stranski-Krastanov-Wachstum. Das Stranski-Krastanov-Wachstum beginnt mit Lagenwachstum, geht aber mit zunehmender Schichtdicke in das Inselwachstum über. Die Wachstumsmoden werden vor allem durch die Adsorptionsenergie E_a , die Bildungsenthalpie H und die Gitterfehlpassung Δf (siehe Kapitel 2.1.4) bestimmt. Im Fall $E_a > \frac{1}{2}H$ findet Lagenwachstum oder Stranski-Krastanov-Wachstum statt, im Fall $E_a < \frac{1}{2}H$ gibt es Inselwachstum [7, Seite 15].

Die Diffusionszeit definiert die Zeit, die das Adsorbat durchschnittlich benötigt, um auf der Oberfläche von einem Gitterplatz zu einem anderen Gitterplatz zu kommen.

$$\frac{1}{\tau_D} = \nu_1 \exp \frac{-E_d}{kT_s} \quad \text{Gl. 2}$$

Damit die Atome genügend Zeit haben, sich auf der Oberfläche anzuordnen, muss die Zeit τ_D kleiner sein als die Zeit zur Deposition einer Monolage (im Folgenden Monolagenzeit genannt). Dies gibt eine erste Bedingung für die Depositionsrates \dot{n}_+ und die Substrattemperatur T_s . Die Frequenz $\nu_1 = 2 \frac{kT}{h} \approx 10^{13} \text{ Hz}$ ist ca. um eine Größenordnung größer als die Frequenz ν_0 . Die Diffusionsenergie $E_d \approx \frac{1}{2} E_a$ ist kleiner als E_a , da das Atom die Oberfläche nicht verlässt, sondern sich auf der Oberfläche bewegt. Die Gleichung

$$x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} \quad \text{Gl. 3}$$

verknüpft die quadratisch gemittelte Verschiebung $\langle x^2 \rangle$ mit der Zeit t und der Diffusionskonstanten D . Die Diffusionskonstante berechnet sich folgendermaßen aus der entsprechenden Diffusionszeit und einer charakteristischen Entfernung a .

$$D = \frac{a^2}{2\tau_D} = D_0 \exp \frac{-E_d}{kT_s} \quad \text{Gl. 4}$$

Aus der Diffusionskonstanten D und der Verweilzeit τ_a berechnet sich die Migrationslänge $\Lambda_D = \sqrt{2D\tau_a} = a\sqrt{\frac{\tau_a}{\tau_d}}$. Sie ist die Entfernung, die das Adsorbat durchschnittlich auf dem Substrat zurücklegt bis es desorbiert. In der Nähe eines Keims $d < \Lambda_D$ entstehen bei Inselwachstum selten weitere Keime, da in diesem Bereich adsorbierte Atome (Moleküle) fast immer durch den schon vorhandenen Keim eingefangen werden.

Besteht zwischen Substrat- und Depositionsmaterial eine andere Adsorptionsenergie als zwischen dem Depositionsmaterial selbst, so ändert sich während der Deposition die Adsorptions- E_a und Diffusionsenergie E_d , da die Oberflächenatome anfangs das Substrat und dann nach Bildung einer durchgehenden Schicht das deponierte Material sehen.

2.1.2. Temperatur und Ratenabhängigkeit des Schichtwachstums

Bei der Schichtdeposition ist die Abdampfrate kleiner als die Aufdampfrate, da sonst kein Filmwachstum stattfinden würde. Die Deposition wird nicht im thermischen Gleichgewicht durchgeführt, sondern in Übersättigung. In diesem Kapitel wird das Sättigungsverhältnis X und die freie Enthalpie pro Atom G_v definiert und Erfahrungswerte angegeben, für welche Temperaturen und Raten epitaktisches Wachstum erwartet werden kann.

Für die Bildungsenthalpie H wird im weiteren näherungsweise angenommen, dass sie im gesamten Temperaturbereich konstant ist. Dann ergibt sich aus der maximalen Abdampfrate \dot{n}_∞ , der Bildungsenthalpie H und der Substrattemperatur T_s für die Abdampfrate \dot{n}_- folgende Gleichung:

$$\dot{n}_- = \dot{n}_\infty \exp\left(-\frac{H}{kT_s}\right) \quad \text{Gl. 5 [7, Seite 11]}$$

Das Sättigungsverhältnis X ist das Verhältnis der Aufdampfrate \dot{n}_+ zur Abdampfrate \dot{n}_- d.h. $X = \frac{\dot{n}_+}{\dot{n}_-}$. Eine Schicht ist im Gleichgewicht für $X=1$, im Übersättigungsbereich für $X > 1$ und im Untersättigungsbereich für $X < 1$. Aus der Substrattemperatur T_s , dem Verhältnis der Dampfdrücke $\frac{p_+}{p_-}$ des kondensierten (p_-) und des noch nicht kondensierten Materials (p_+) und dem Sättigungsverhältnis X berechnet sich die freie Bildungsenthalpie G_v pro Atom:

$$G_v = -kT_s \ln \frac{p_+}{p_-} \approx -kT_s \ln X \quad \text{Gl. 6}$$

G_v ist die Energie, die bei Kondensation des Materials auf der Oberfläche pro Atom frei wird. Im Gleichgewicht gibt es weder einen Energiegewinn noch -verlust, d.h. $G_v=0$. Bei steigendem Sättigungsverhältnis X nimmt der Energiegewinn zu und G_v ab.

Ist die Übersättigung zu hoch, so treten Wachstumsstörungen auf, da sich die Schicht während des Schichtwachstums zu sehr im Ungleichgewicht befindet. Bei zu kleinem Sättigungsverhältnis werden Defekte gegenüber der idealen Oberfläche bevorzugt, da dort die Adsorptionsenergie höher ist als auf der idealen Oberfläche [7, Seite 488], was ebenfalls zu Wachstumsstörungen führt.

Untersuchungen an sehr unterschiedlichen epitaktischen Ein- und Mehrlagen liefern Erfahrungswerte, für welche Bedingungen epitaktisches Wachstum erwartet werden kann:

Nach [7, Seite 488] gibt es gutes epitaktisches Wachstum, wenn $G_v \approx -0.1 \cdot H_{el}$ gilt (H_{el} ist die Bindungsenergie pro Atom oder Molekül im flüssigen Kondensat). Dies bedeutet zwischen Substrattemperatur T_s und dem Siedepunkt T_b besteht der Zusammenhang $T_s = \frac{1}{3} T_b$ und die Aufdampfrate hat den Wert $\dot{n}_+ = 0,03 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$. Vincett et al. [8,9] geben als Richtwert zwar eine gleiche Sub-

strattemperatur $T_s = \frac{1}{3}T_b$ aber eine andere Aufdampfrate von $\dot{n}_+ = 1 \frac{\text{Monolage}}{s}$ an. Selbstverständlich müssen die genauen Depositionsparameter experimentell optimiert werden.

2.1.3. Clusterbildung

In diesem Kapitel wird kurz die Clusterbildung beschrieben. Dadurch wird verständlich, warum Metalle auf keramischen Unterlagen bei höheren Temperaturen mäanderförmige Oberflächenprofile zeigen. Außerdem kann durch Bestimmung des Kontaktwinkels θ an den Clustern die Adsorptionsenergie E_a abgeschätzt werden. Die Adsorptionsenergie beeinflusst maßgeblich die epitaktischen Eigenschaften des deponierten Films.

Während des Schichtwachstums bilden sich auf der Substratoberfläche Cluster. Zwischen dem in Abb. 1 eingezeichneten Kontaktwinkel θ und den Oberflächenspannungen γ_c zwischen Cluster und Gasphase, γ_s zwischen Substrat und Gasphase und γ_{sc} zwischen Substrat und Cluster gibt es folgenden Zusammenhang:

$$\gamma_c \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sc} \quad \text{Gl. 7}$$

Im Fall $\theta > 60^\circ$ beschreibt man den Cluster durch einem Kugelabschnitt, für kleinere Kontaktwinkel durch einer Monolagenscheibe [7, Seite 123]. In Abb. 1 ist für den Fall großer Kontaktwinkel $\theta > 60^\circ$ ein Cluster eingezeichnet. Der Kugelabschnitt wird durch die Parameter r und θ beschrieben.

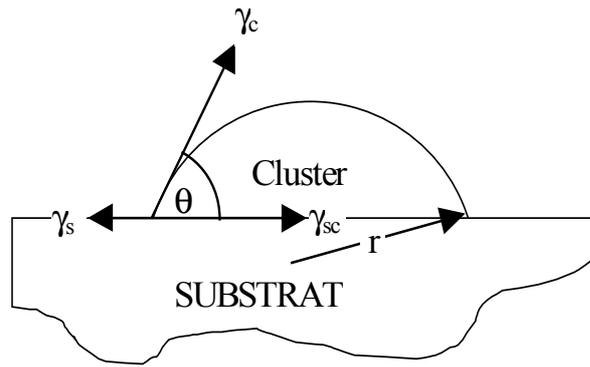


Abb. 1: Skizze eines Clusters, der die Form eines Kugelabschnitts besitzt, zur Veranschaulichung der Parameter θ und r und der Oberflächenspannungen γ_c , γ_s und γ_{sc}

Aus der Oberflächenspannung γ_c der Oberfläche A_A pro Atom [7, Seite 128] und dem Kontaktwinkel θ errechnet sich wie folgt die Kontaktenergie \bar{E}_a :

$$\bar{E}_a = A_A \gamma_c (1 + \cos \theta) \quad \text{Gl. 8 [7, Seite 123]}$$

Falls \bar{E}_a bis zur Clustergröße $n=1$ von der Größe unabhängig ist, gilt $\bar{E}_a = E_a$ (siehe Kapitel 2.1.1). In dieser Arbeit wird näherungsweise angenommen, dass immer $\bar{E}_a = E_a$ erfüllt ist. Somit gibt es mit Gl. 8 die Möglichkeit durch Messung des Kontaktwinkels die Adsorptionsenergie abzuschätzen.

2.1.4. Zusammenhang zwischen Gitterfehlpassung und mechanischen Spannungen

Um heteroepitaktische Schichten herstellen zu können, müssen beide Materialien zueinander passen. D.h. die Materialien sollten strukturell ähnlich sein, und die Atomabstände dürfen sich nicht zu sehr unterscheiden. Besitzt der Film einen anderen Atomabstand a_f als das Substrat a_s , so entstehen zwischen Film und Substrat Spannungen.

In diesem Kapitel wird die Gitterfehlanpassung definiert, dann auf den Zusammenhang zwischen Gitterfehlanpassung und mechanischen Spannungen eingegangen. Nachfolgend wird erklärt, wie sich die mechanischen Spannungen auf das Filmwachstum auswirken und wie sie abgebaut werden können. Abschließend wird auf das Entstehen mechanischer Spannungen bei Temperaturänderungen eingegangen.

Der Unterschied der Atomabstände wird durch die Gitterfehlanpassung Δf charakterisiert:

$$\Delta f = 2 \frac{a_s - a_F}{a_s + a_F} \quad \text{Gl. 9}$$

Für kleine Gitterfehlanpassungen ($\Delta f < 15\%$) [8] ist epitaktisches Wachstum möglich, falls die Adsorptionsenergie E_a nicht zu klein ist (siehe Kapitel 2.1.4 und [7, Seite 488]).

Mit der Vereinfachung, dass sich die Gitterkonstanten der Materialien ausschließlich längs einer Richtung unterscheiden, ergibt sich mit folgender Gleichung aus der Gitterfehlanpassung Δf , dem Elastizitätsmodul \hat{E} , dem Volumen des Gebiets V und der Poisson-Zahl μ die mechanische Spannungsenergie $E_{\Delta f}$:

$$E_{\Delta f} = \frac{1}{2} \frac{\hat{E} \Delta f^2}{1 - \mu^2} V \quad \begin{array}{l} \text{Gl. 10} \\ \text{[10, Seite 118]} \\ \text{[7, Seite 441]} \end{array}$$

Nach Gl. 10 steigt die Spannung linear mit der Schichtdicke, da das Volumen V linear mit der Schichtdicke zunimmt. Ist die Gitterfehlanpassung klein und die Adsorptionsenergie groß, so wird der dünne Film so verspannt, dass die Atomabstände von Film und Substrat übereinstimmen (pseudomorphes Wachstum). Ab einer bestimmten Schichtdicke werden die mechanischen

Spannungen so groß, dass sie durch Inselwachstum, Oberflächenverformung, Rissbildung oder Einbau von Versetzungen abgebaut werden, wodurch die Schichtqualität beeinträchtigt wird. Wird die Schicht noch dicker, so sind ab einer bestimmten Filmdicke die mechanischen Spannungen so weit abgebaut, dass weitere Lagen spannungsfrei aufwachsen. Gerade bei spröden Filmmaterialien mit großem Elastizitätsmodul \hat{E} wird die Schichtdicke auf kleine Werte limitiert, da sonst die mechanische Spannungsenergie zu groß wird.

Die auftretenden mechanischen Spannungen können folgendermaßen durch Bildung von Versetzungen abgebaut werden: Ist die Schichtdicke d groß gegenüber dem Burgersvektor B , so berechnet sich die mechanische Spannung σ_{eff} aus der zeitabhängigen und der ursprünglichen Versetzungsdichte $\rho(T, t)$ bzw. ρ_0 und den Spannungen $\sigma_{\Delta f}$ und σ_p mit [11-12]:

$$\sigma_{\text{eff}} = \Delta f \sigma_{\Delta f} - \left(\frac{\rho(T, t)}{\rho_0} - 1 \right) \sigma_p \quad \text{Gl. 11} \\ \text{[11, Gleichung 1 und 3]}$$

Die zeitliche Änderung der Versetzungsdichte $\dot{\rho}(T, t)$ ist ihrerseits von der effektiven mechanischen Spannung σ_{eff} abhängig. Sie ergibt sich aus den Versetzungsgeschwindigkeiten $v_{o,gl}$ und $v_{o,cl}$, den Aktivierungsenergien E_{gl} und E_{cl} , dem Spannungsexponenten s ($s > 0$) und dem Spannungsparameter σ_0 :

$$\dot{\rho}(T, t) \propto \sigma_{\text{eff}} \rho(T, t) \left(v_{o,gl} \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0} \right)^s e^{-\frac{E_{gl}}{kT}} + v_{o,cl} e^{-\frac{E_{cl}}{kT}} \right) \quad \text{Gl. 12} \\ \text{[11, Gleichung 4 und 5]}$$

Man sieht in Gl. 12, dass eine Erhöhung der Versetzungsdichte durch zwei verschiedene Mechanismen erfolgt, wodurch die mechanischen Spannungen

abgebaut werden können. Der erste Term ist mehr von der Spannung σ_{eff} abhängig. Der zweite Term dominiert bei höheren Temperaturen. Da der zweite Term einen diffusionsbasierten Prozess beschreibt, kann für die Aktivierungsenergie E_{cl} die Selbstvolumendiffusionsenergie E_{dv} genommen werden.

Bei Temperaturänderungen dehnen sich die verschiedenen Materialien unterschiedlich aus. Daher treten bei Temperaturänderungen mechanische Spannungen auf. Deswegen dürfen sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Materialien nicht zu sehr unterscheiden. Die während Temperaturänderungen auftretenden mechanischen Spannungen werden oft durch Rissbildung abgebaut und müssen deswegen möglichst verhindert werden. Um die bei den Temperaturänderungen auftretenden mechanischen Spannungen abschätzen zu können, werden in den Kapiteln 2.3, 2.4 und 2.5 für alle verwendeten Materialien die Ausdehnungskoeffizienten angegeben. Eine Möglichkeit die während der Temperaturänderungen auftretenden mechanischen Spannungen zu verringern ist, wie man Gl. 12 entnimmt, die Temperatur nicht zu schnell zu verändern. Dadurch werden Spannungen weniger durch Rissbildungen als durch Versetzungen abgebaut.

2.2. Chemische Reaktionen zwischen Prozess- bzw. Restgas und Film

Zur Herstellung der Mehrlagen wurden metallische und keramische Schichten aufgedampft. Bei der Herstellung einer keramischen Schicht muss der Sauerstoff-Partialdruck genügend groß sein, damit der Sauerstoff-Gehalt des Oxids hoch genug ist. Bei der Deposition metallischer Schichten muss dagegen auf einen kleinen Restgasdruck geachtet werden, da sonst das Metall mit dem Restgas reagiert. Im Folgenden wird exemplarisch für eine chemische Reaktion die Oxidation behandelt.

Das Depositionsmaterial kann im Tiegel, auf dem Weg zwischen Depositionsquelle und Substrat und nach der Kondensation auf der Substratoberfläche oxidieren.

Im Tiegel ist eine Oxidation des Depositionsmaterials mit dem Gas nur dann möglich, wenn der Dissoziationsdruck des Oxids kleiner ist als der Sauerstoffpartialdruck. Damit das Oxid den Tiegel verlässt, muss die Abdampftrate des Oxids bei der Temperatur des Tiegels T_T groß genug sein.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Depositionsmaterial auf dem Weg zwischen Tiegel zum Substrat mit dem Gas reagiert, ist durch die Stoßwahrscheinlichkeit $w_{\text{Stoß}}$ und die Reaktionswahrscheinlichkeit w_R bestimmt. Ein wichtiger Parameter zur Bestimmung der Stoßwahrscheinlichkeit ist die mittlere freie Weglänge Λ_{mfw} . Dies ist der mittlere Abstand zwischen zwei Stößen eines Moleküls mit den anderen Molekülen. Die mittlere freie Weglänge Λ_{mfw} errechnet sich aus der Gastemperatur T_{gas} , dem Gasdruck p_{gas} und dem Stoßquerschnitt $A_{\text{stoß}}$.

$$\Lambda_{\text{mfw}} = \sqrt{\frac{1}{2}} \frac{kT_{\text{gas}}}{p_{\text{gas}} A_{\text{stoß}}} \quad \text{Gl. 13 [10, Seite 205]}$$

Aus Λ_{mfw} und dem Abstand d erhält man mit Gl. 14 die Wahrscheinlichkeit $w_{\text{stoß}}$, dass ein Molekül innerhalb des Abstandes d mit anderen Molekülen zusammenstößt.

$$w_{\text{stoß}} = 1 - \exp\left(-\frac{d}{\Lambda_{\text{mfw}}}\right) \quad \text{Gl. 14 [14, Seite 17]}$$

Bei der Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit bei niedrigen Gasdrücken muss neben der Bildungsenthalpie berücksichtigt werden, dass während der Reaktion Drehimpuls, Impuls- und Energiesatz erfüllt sein müssen:

Bei einer exothermen Reaktion $X+Y \rightarrow XY$ wird daher die durch die chemische Reaktion gewonnene Energie fast nur in den Schwingungen des XY-Moleküls gespeichert. Daher zerfällt das XY-Molekül leicht wieder in X und Y, falls es

nicht einen Teil seiner Energie über einen dritten Stoßpartner abgeben kann. Bei einer exothermen Reaktion $X_2+Y\rightarrow X+XY$, kann ein Teil der gewonnenen Energie durch die kinetische Energie abgeführt werden, wodurch ein Zerfall des XY-Moleküls unwahrscheinlicher ist. Daher ist bei niedrigen Gasdrücken z.B. eine Reaktion $O+Ni\rightarrow NiO$ um einiges unwahrscheinlicher als eine Reaktion $O_2+Ni\rightarrow O+NiO$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der kondensierte Film oxidiert, steigt mit dem Verhältnis zwischen der Gas- und der Depositionsrate: $\frac{\dot{n}_{gas}}{\dot{n}_+}$. Die Gasrate \dot{n}_{gas} gibt an, wie viele Gasatome bzw. -moleküle pro Zeiteinheit auf das Substrat treffen. Sie ist folgendermaßen mit der Temperatur T_{gas} , der Masse m des Gasmoleküls und dem Druck p_{gas} verknüpft:

$$\dot{n}_{gas} = \frac{p_{gas}}{\sqrt{2\pi mkT_{gas}}} \quad \text{Gl. 15 [7, Seite 2]}$$

Um z.B. während der Nickel-Deposition eine Oxidation zu hemmen, muss die Stoßwahrscheinlichkeit klein und die Depositionsrate groß gegenüber der Gasrate sein. Neben der Reaktion zwischen Gas und Depositionsmaterial ist auch eine Adsorption des Gases auf der Oberfläche möglich. Mit der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{n_{kont}}{\tau_a} = \dot{n}_{gas} \quad \text{Gl. 16}$$

errechnet sich aus der Adsorptionszeit des Gases auf dem Substrat τ_a und der Gasrate \dot{n}_{gas} die Oberflächenkontamination n_{kon} . Ist die Substrattemperatur T_s höher als der Siedepunkt des Gases, so ist die Oberflächenkontamination nicht größer als eine Monolage. Um zu verhindern, dass die Oberflächen-

kontamination die Struktur der nachfolgenden Schichten beeinträchtigt, kann n_{kont} durch Erhöhung der Substrattemperatur und Reduktion des Gasdruckes verkleinert werden.

2.3. Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Damit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) gute Transporteigenschaften besitzt, muss es gute epitaktische Eigenschaften haben. Um epitaktisches YBCO auf einem anderen Material herstellen zu können, ist eine kleine Gitterfehlانpassung (Kapitel 2.1.4) zwischen den Materialien wichtig. Daher werden in diesem Kapitel als erstes die kristallographischen Eigenschaften von YBCO beschrieben. Da die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen der verschiedenen Materialien beim Abkühlen zu Rissen in YBCO-Schichten führen können, werden die Ausdehnungskoeffizienten von YBCO angegeben. Ein anderer Teil des Kapitels befasst sich mit den Transporteigenschaften von YBCO, d.h. welche Transporteigenschaften mit YBCO erreicht werden können und wodurch sie beeinträchtigt werden.

YBCO besitzt eine perowskitähnliche Kristallstruktur [15]. Der Gitterparameter c ist von der Sauerstoffdotierung abhängig, und beträgt bei vollständig beladenen Proben $c(T=300\text{ K})=11,6807\text{ \AA}$ [16]. Beim Abkühlen ändern sich die Gitterparameter a und b besonders während des Phasenübergangs von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase. Um die dadurch entstehenden mechanischen Spannungen zu berücksichtigen, werden die „Ausdehnungskoeffizienten“ durch Bestimmung der Atomabstandsdifferenzen zwischen $T_s=0^\circ\text{C}$ (orthorhombische Phase) und $T_s=800^\circ\text{C}$ (tetragonale Phase) berechnet:

Der Gitterparameter a_{tet} vom tetragonalen YBCO beträgt bei $T=800^\circ\text{C}$ $a_{\text{tet}}=3,890\text{ \AA}$. Bei $T=0^\circ\text{C}$ sind die Gitterparameter beim orthorhombischen YBCO $a_{\text{ort}}=3,881\text{ \AA}$ und $b_{\text{ort}}=3,825\text{ \AA}$ [17]. Daraus berechnen sich im Temperaturbe-

reich $0^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ die „Ausdehnungskoeffizienten“ $\xi_a = \frac{\Delta x}{x \Delta T} = 0,363 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$

und $\xi_b = \frac{\Delta x}{x \Delta T} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

YBCO ist besonders wegen seiner guten Transporteigenschaften, wie eine hohe Sprungtemperatur ($T_{c0}=91 \text{ K}$ bei dünnen Schichten auf STO) und eine hohe kritische Stromdichte ($j_c \approx 6 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$) [18,Seite 74 ff], der am meisten untersuchte und genutzte Supraleiter.

Wenn durch Reaktionen Atome von YBCO substituiert werden, können die Transporteigenschaften beeinträchtigt werden. Wird beispielsweise bei YBCO 10% des Kupfers durch Nickel ersetzt, so sinkt dadurch die Sprungtemperatur auf $T_c=66 \text{ K}$ ab [19,20]. Daher sind zwischen YBCO und Nickel Pufferschichten notwendig.

An künstlich hergestellten YBCO-Korngrenzen, die verschiedene Fehlwinkel $\delta\phi$ hatten, wurde experimentell folgende $\delta\phi$ -Abhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c ermittelt.

$$j_c(\delta\phi) = j_{c0} \exp\left[-\frac{\delta\phi}{2,4^\circ}\right] \quad \text{Gl. 17 [21]}$$

Da kritische Stromdichten $j_c > 1 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ benötigt werden, ergibt sich mit Gl. 17, dass die Fehlwinkel kleiner als $4,3^\circ$ sein müssen. Weil die kritische Stromdichte bei YBCO-Korngrenzen im Magnetfeld stark abnimmt [21,22], müssen Fehlwinkel der RABiTS-Bänder noch kleiner sein, wenn kritische Stromdichten von $j_c > 1 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ im Magnetfeld erreicht werden sollen.

2.4. Eigenschaften der verwendeten Dielektrika

Die Isolatoren dienten als Einkristallsubstrate, auf denen Nickel-Schichten abgeschieden wurden und als Pufferschichten zwischen Nickel und YBCO. Als

Einkristallsubstrate wurden (001)-Strontiumtitanat-, ($1\bar{1}02$)-Saphir- und (001)-Lanthanaluminat-Einkristalle getestet. Für die Pufferschichten wurden (001)-CeO₂ und (001)-YSZ verwendet.

Weil es notwendig ist, dass bei epitaktischen Mehrlagen die verschiedenen Kristallgitter im genutzten Temperaturbereich zueinander passen, werden in den folgenden Kapiteln für alle Materialien deren kristallographischen Eigenschaften und thermische Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur angegeben.

Da die Herstellung der epitaktischen CeO₂-Pufferschichten auf Palladium-Schichten ein wichtiger Punkt dieser Arbeit ist, wird auf die Materialeigenschaften von CeO₂ besonders eingegangen. Die besonderen mechanischen Eigenschaften von YSZ werden vorgestellt. Sie erklären, warum es bei dieser Arbeit zur Herstellung der Mehrlagen benötigt wurde.

2.4.1. r-Saphir Al₂O₃

Durch geeignetes Anschneiden des hexagonalen Saphirs bekommt man eine Schnittfläche, genannt r-Fläche, bei der die Aluminium-Ionen mit einer Seitenlänge von 3,5 Å, quasiquadratisch mit einem Winkel 85,74° angeordnet sind, wodurch r-Saphir gut an Nickel angepasst ist. Die Sauerstoff-Ionen zeigen dagegen eine kompliziertere Struktur [23]. Der Ausdehnungskoeffizient von Saphir beträgt $\xi = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [23, Seite 5].

2.4.2. Strontiumtitanat SrTiO₃ (STO)

Das STO hat eine Perowskitstruktur, der thermische Ausdehnungskoeffizient ist $\xi = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, die Gitterkonstante der kubischen Perowskitzelle ist 3,91 Å [17].

2.4.3. Lanthanaluminat LaAlO₃ (LAAL)

LAAL hat eine verzerrte Perowskit-Kristallstruktur. Anders als STO besitzt es Verzerrungen entlang der Ebene (001). Der thermische Ausdehnungskoeffi-

zient ist $\xi = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, die Gitterkonstante der kubischen Perowskitzelle beträgt $3,79 \text{ \AA}$ [24].

2.4.4. Cerdioxid CeO_2

Das CeO_2 hat eine CaF_2 -Kristallstruktur, bei der die Cer-Ionen flächenzentriert angeordnet sind [25]. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt $\xi = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Die Gitterkonstante des Cerdioxids ($\text{CeO}_{2-\delta}$) ist vom Sauerstoff-Defizit δ abhängig und steigt von $a_1 = 5,456 \text{ \AA}$ für $\delta = 0,0$ auf $a_2 = 5,468 \text{ \AA}$ für $\delta = 0,032$.

Bei Temperaturen $T_s < 300^\circ\text{C}$ kann die gewünschte α - CeO_2 Phase lediglich im Homogenitätsbereich $\delta < 0,002$ ohne andere störende Phasen hergestellt werden. Im Homogenitätsbereich war eine Herstellung von α - CeO_2 nicht möglich, da dies beispielsweise bei einer Depositionstemperatur von 300°C einen sehr hohen Sauerstoff-Partialdruck von 300 mbar erfordert, bei dem die zur Verfügung stehenden Depositionsverfahren nicht durchgeführt werden konnten [27].

In Abb. 2 wurden die vom Sauerstoff-Defizit δ abhängigen Dissoziationsdrücke auf den Temperaturbereich $300^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ extrapoliert. Für Sauerstoff-Partialdrücke im Bereich $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} < p(\text{O}_2) < 1 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ liest man aus diesem Schaubild ein Sauerstoff-Defizit δ von $0,003 < \delta < 0,004$ ab [28, Seite 226]. Da also eine Änderung des Sauerstoff-Partialdrucks um mehrere Größenordnungen das Sauerstoff-Defizit δ kaum verändert, wird auch eine Variation des Sauerstoff-Drucks die Schichtqualität von CeO_2 kaum beeinflussen. Der Bereich $0,003 < \delta < 0,004$ ist mit der Bezeichnung „Depositionsbereich“ im Phasendiagramm in Abb. 3 [28, Seite 224] eingezeichnet. Die α -Phase ist die gewünschte Fluoritphase, die α' -Phase eine fluoritähnliche Phase und die δ -Phase eine rhomboedrische pseudo-hexagonale Phase. Wie man sieht, muss die Depositionstemperatur $T_s > 400^\circ\text{C}$ sein, da sonst die δ -Phase mit ihrer rhomboedrischen Struktur das Schichtwachstum stört.

Da sich die δ -Phase nur bei Temperaturen $T_s < 420^\circ\text{C}$ bildet, wird durch Anhebung der Depositionstemperatur auf Temperaturen $T_s > 420^\circ\text{C}$ im Rahmen der

verwendeten Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2) > 10^{-7}$ mbar auch bei einem größeren Sauerstoff-Defizit rhomboedrisches Wachstum sicher verhindert.

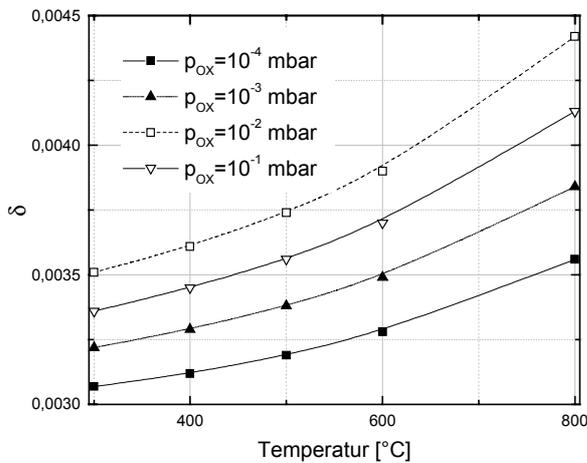


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Defizits δ bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken von $\text{CeO}_{2-\delta}$

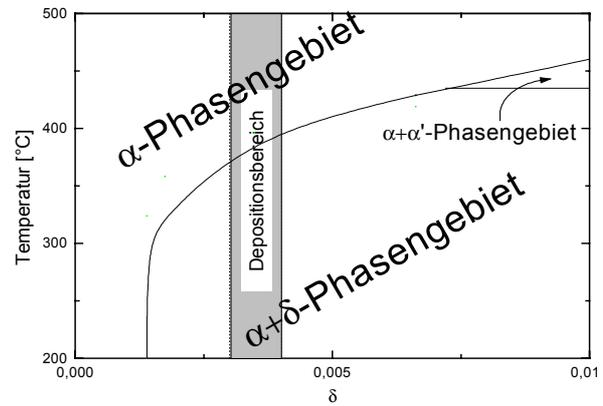


Abb. 3: Phasendiagramm: Darstellung der Phasengebiete von α -, $\alpha+\alpha'$ - und $\alpha+\delta$ - $\text{CeO}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit des Sauerstoff-Defizits δ und der Temperatur

2.4.5. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Undotiertes ZrO_2 besitzt nur für Temperaturen oberhalb von 600°C die gewünschte CaF_2 -Struktur. Durch Zugabe von ca. 10% Y_2O_3 zu ZrO_2 erhält man YSZ, welches bis zu niedrigen Temperaturen die gewünschte CaF_2 -Struktur hat. Bei YSZ hängt die Gitterkonstante von der Y_2O_3 -Dotierung ab und beträgt bei 30%- Y_2O_3 $a_0 \approx 5,170 \text{ \AA}$ [29]. Die thermische Ausdehnung beträgt $\xi = 0,92 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [30].

YSZ besitzt besondere mechanische Eigenschaften. So ist beispielsweise die Bruchzähigkeit von YSZ (3% Y_2O_3) mit $B = 8,4 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^{\frac{3}{2}}}$ der bisher höchste erreichte Wert eines keramischen Materials [31] und die Druckfestigkeit von YSZ ($T=20^\circ\text{C}$) ist um einen Faktor 15,8 höher als bei CeO_2 [32]. Auf Grund seiner besonderen mechanischen Eigenschaften kann YSZ die bei Temperaturänderung auftretenden Spannungen gut ohne Rissbildung abfangen.

2.5. Eigenschaften verwendeter Metalle

Als Metalle werden bei der hier angewandten Schichtfolge Nickel und Palladium verwendet. Nickel und Palladium stehen in der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, welche noch in die Untergruppen Eisen- und Platingruppe unterteilt ist. Beide Metalle besitzen verglichen mit anderen Nebengruppenelementen relativ niedrige Schmelzpunkte und eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur, die viele Gleitebenen aufweist und daher sehr duktil ist.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln wird als erstes auf die kristallographischen Eigenschaften und auf die Ausdehnungskoeffizienten der Materialien eingegangen. Da man auf dem metallischen RABITS-Band keramische Materialien deponieren möchte, wird die Oxidbildung der Metalle in einem weiteren Punkt behandelt.

Ein wichtiger Teil des Verfahrens zur Herstellung von RABITS-Folien ist die Rekristallisation; sie wird im Kapitel 2.5.1 besprochen.

Auf Nickel wurde in dieser Arbeit eine Palladium-Schicht aufgebracht, um während der nachfolgenden Deposition der keramischen Pufferschicht die Bildung eines störenden (111)- orientierten Nickeloxids und damit auch die Bildung einer (111)-orientierten Pufferschicht zu verhindern. Da Nickel im vorgegebenen Temperaturbereich mit Palladium eine Legierung bilden kann, wird in Kapitel 2.5.2 auch die Legierungsbildung zwischen Nickel und Palladium behandelt.

2.5.1. Nickel und Nickeloxid

Der Schmelzpunkt des Nickels beträgt 1453°C [25, Seite 854], der Gitterparameter ist 3,52 Å und der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mit $\xi=6,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ größer als die Ausdehnungskoeffizienten aller anderen verwendeten Materialien [13, Seite 121]. Es gibt Angaben, dass dünne Nickel-Schichten alternativ in der hexagonalen Struktur kristallisieren, deren Gitterkonstanten $a=2,64 \text{ Å}$ und $c=4,3 \text{ Å}$ betragen [13, Seite 119].

Rekristallisation ist eine Kornneubildung, die in metallischen Werkstoffen nach vorangegangener Umformung auftritt [26]. Sie tritt ein, wenn beim Umformen ein kritischer Umformgrad u^* und während der Rekristallisation die Rekristallisationstemperatur T_R erreicht wird. Der Umformgrad u gibt an, um wieviel Prozent der Querschnitt reduziert wurde. Zwischen der Rekristallisationstemperatur T_R und der Schmelztemperatur T_m ist für viele Metalle folgende Beziehung erfüllt: $T_R \approx 0,43 \cdot T_m$. Die Rekristallisationstemperatur T_R ist abhängig vom Umformgrad u . Sie ist beim kritischen Umformgrad u^* maximal und konvergiert mit zunehmendem Umformgrad gegen eine minimale Rekristallisationstemperatur T_{Rmin} .

Tritt bei höherer Temperatur eine diskontinuierliche Kornvergrößerung ein, so wird diese als sekundäre Rekristallisation bezeichnet. Die sekundäre kubische Rekristallisation wird zur Herstellung der RABiTS-Bänder genutzt. Die sekundäre Rekristallisation kann durch Verunreinigungen oder durch die in den Korngrenzen gespeicherte Energie verursacht werden. Die Korngrenzenenergie kann zur sekundären Rekristallisation führen, wenn die Textur der primären Rekristallisation nicht zu scharf ist [33].

Nickel bildet bei einem Umformgrad $u=90\%$ und bei Temperaturen $T_R > 580^\circ\text{C}$ eine würfelförmige Textur. Im Temperaturbereich $600^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ zeigen geglühte Proben eine starke Neigung zur Grobkristallisation. Vakuumglühung bei 1100°C mit $u=90\%$ und $t=60$ min führt zum Einkristall-Wachstum [13, Seite 196 ff]. In Kapitel 2.6 wird die Herstellung von RABiTS-Folien behandelt.

Die ferromagnetische Eigenschaft des Nickels ($T_{Cu}=365^\circ\text{C}$) verringert vermutlich die Stromtragfähigkeit der Nickel-RABiTS-Bänder im Wechselfeld. Es gibt daher derzeit Bestrebungen Materialien zu entwickeln, deren Curiepunkt niedriger ist als die Betriebstemperatur von ca. 77 K und die ebenfalls mit einer guten biaxialen Textur hergestellt werden können [34,35].

Nickel bildet leicht Nickeloxid, welches kubisch ist und in einer NaCl-Struktur mit der Gitterkonstante von $4,17 \text{ \AA}$ [36, Seite 378] kristallisiert. Da die Gitterfehl-anpassung (siehe 2.1.4) zwischen (111)- NiO und (001)-Nickel mit $\Delta f=2,5\%$ sehr

klein ist, bildet sich auf der Nickel-Oberfläche leicht eine dünne (111)-orientierte NiO-Schutzschicht, welches das Nickel vor weiterer Oxidation schützt (Passivierung). Diese NiO-Schicht stört jedoch die epitaktische Abscheidung weiterer Schichten, da sie (111)-orientiert ist und somit bei der nachfolgenden Deposition eine (111)- anstatt der gewünschten (001)-Orientierung begünstigt. Eine Extrapolation von Dissoziationsdrücken $p_{\text{dis}}(\text{O}_2)$ von [36, Seite 416, W. Hahn] auf niedrigere Temperaturen entsprechend Gl. 18

$$p_{\text{diss}}(T) = p_{\text{diss0}} \exp \frac{-E_{\text{diss}}}{kT} \quad \text{Gl. 18}$$

ergibt bei einer Temperatur von 300°C einen Wert von $p_{\text{diss}}(\text{O}_2) < 3 \cdot 10^{-28}$ mbar und bei einer Temperatur von 900°C einen Wert von $p_{\text{diss}}(\text{O}_2) < 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Das bedeutet, dass nur bei sehr hohen Temperaturen $T_s \geq 900^\circ\text{C}$ und kleinen Restgasdrücken $p_{\text{rest}}(\text{O}_2) < 5 \cdot 10^{-7}$ mbar NiO reduziert werden kann. Nach [37] und [36, Seite 416, I. Pfeiffer] ist das NiO für Temperaturen $T \leq 900^\circ\text{C}$ auch bei viel niedrigeren Sauerstoff-Partialdrücken $p_{\text{rest}}(\text{O}_2) < 10^{-10}$ mbar stabil. Trotzdem konnte bei eigenen Versuchen in einer Vakuumanlage Nickeloxid durch Tempern bei einer Temperatur von 900°C und einem Restgasdruck von $p_{\text{rest}} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar reduziert werden.

2.5.2. Palladium und Palladiumoxid

Das Edelmetall Palladium besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt, 1553 °C und eine größere Gitterkonstante, 3,98 Å, als Nickel. Der Ausdehnungskoeffizient des Palladiums beträgt $\xi = 2,17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [38, Seite 26-27].

Da auf der Palladiumoberfläche ein CeO₂-Film abgeschieden wird, ist es wichtig zu testen, ob Palladium während einer CeO₂-Deposition mit Sauerstoff reagiert. Es ist nur eine Oxidation zu zweiwertigem Palladiumoxid (PdO) denkbar. Die mit Gl. 18 auf niedrigere Temperaturen extrapolierten Dissoziationsdrücke [38, Seite 262] von Palladiumoxid sind:

Tabelle 1 Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsdruckes p_{diss} von PdO

T_s [°C]	300	450	500	680	860
$p_{\text{diss}}(\text{O}_2)$ [mbar]	$3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	7,5	440

PdO ist tetragonal mit den Gitterkonstanten $a=3,0 \text{ \AA}$ und $c=5,3 \text{ \AA}$ [38, Seite 260]. (100)-orientiertes Palladiumoxid ist mit einer Gitterfehl-anpassung $\Delta f=4\%$ gut an Palladium angepasst. Daher wird Palladiumoxid weniger die Epitaxie der nachfolgenden Schichten stören als Nickeloxid. Trotzdem sollte Palladiumoxid vermieden werden, da bei Erhöhung der Temperatur Palladiumoxid dissoziiert und dadurch sich der auf Palladium deponierte Film ablösen kann.

Palladium lässt sich leicht auf Nickel deponieren [39], obwohl die Gitterfehl-anpassung zwischen Nickel und Palladium mit $\Delta f=10\%$ vergleichsweise groß ist. Palladium reagiert mit Nickel in einer lückenlosen Mischkristallreihe mit einer Schmelzpunkterniedrigung auf $T_{\text{min}}=1237^\circ\text{C}$ für 60% Palladium und 40% Nickel [40]. Die Gitterkonstanten der Ni-Pd-Legierungen zeigen kleinere ($< 1\%$) positive Abweichungen vom Vegardschen-Gesetz [41]. Die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Palladium-Konzentration ist in Tabelle 2 gezeigt. Somit ist es möglich, durch Messung der Gitterkonstante die Palladium-Konzentration einer Ni-Pd-Legierung zu bestimmen.

Tabelle 2 Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Palladium-Konzentration bei Ni-Pd-Legierungen

Palladium-Konzentration [Atom-%]	0	25,3	49,7	77,9	100
Gitterkonstante [Å]	3,517	3,635	3,730	3,830	3,883

2.6. RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrates)

In diesem Kapitel wird erklärt was RABiTS bedeutet, wie mit der RABiTS-Technik biaxial texturierte Substrate hergestellt werden und welche Mehrlagen auf den RABiTS-Folien die bisher besten Transporteigenschaften besitzen.

RABiTS ist eine Technik biaxial texturierte, flexible Folien durch spezielle Walz- und Rekristallisationstechniken herzustellen. Die RABiTS-Folien werden durch geeignete Verfahren mit Oxidfilmen beschichtet, auf denen schließlich ein HTSL z.B. YBCO deponiert wird.

Ein Verfahren zur Nickel-RABiTS-Bandherstellung, das von einer Gruppe in Oak Ridge [2] erstmals angewendet wurde, ist folgendes:

Dem Walzen von 99,99% reinem polykristallinen, zufällig orientiertem Nickel mit einem Umformgrad $u > 90\%$ folgt eine Rekristallisation bei 1000°C 240 min lang im Vakuum bei einem Restgasdruck $p_{\text{rest}} < 10^{-6}$ mbar. Die auf diese Weise hergestellten RABiTS-Bänder haben Oberflächenrauigkeiten $Ra_{\text{rms}} < 10$ nm und Halbwertsbreiten der Mosaikverteilungen senkrecht zu und in der Filmebene von $\Delta\omega < 7^\circ$ und $\Delta\phi < 7^\circ$. Die Korndurchmesser variieren von $15 \mu\text{m} < d < 150 \mu\text{m}$. Der mittlere Korndurchmesser beträgt $100 \mu\text{m}$.

Das so hergestellte Ni-RABiTS-Band wurde mit der Schichtfolge YBCO//YSZ//CeO₂//Pd beschichtet. Die Palladium-Schicht wurde dabei bei 500°C elektronenstrahlverdampft (Kap 3.1.1), die Oxidschichten wurden mit dem **pulsed-laser-deposition**-Verfahren (pld) deponiert. Die Pufferschichten YSZ, CeO₂ und Palladium waren 200 nm, die HTSL-Schicht YBCO 1 μm dick. Das YBCO hatte eine mit dem Nickel vergleichbare $\Delta\phi < 7^\circ$ Halbwertsbreite. Mit dem so hergestellten YBCO wurde eine maximale kritische Stromdichte von $j_c = 0,3 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ erzielt [42]. Auf $1 \text{ cm} < \ell < 2 \text{ cm}$ langen Proben wurden auf Nickel-RABiTS-Folien mit einer anderen Schichtfolge YBCO//YSZ//CeO₂ kritische Stromdichten von $j_c = 3 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ erreicht [3,43]. Die derzeit höchsten erreichten kritischen Stromdichten auf 10 cm langen Proben betragen $j_c = 0,2 \frac{\text{MA}}{\text{cm}^2}$ [1].

Die technische Stromdichte j_e berechnet sich aus dem Verhältnis aus kritischem Strom I_c und dem Gesamtquerschnitt A_G des Leiters. Der Gesamtquerschnitt A_G umfasst dabei die Folie, die Pufferschichten und den HTSL. Da bisher die RABiTS-Folien nicht dünner sein können als $d < 50 \mu\text{m}$, weil sie sonst zu leicht knicken, sind die Schichtdicken der Pufferschichten gegenüber der Dicke der Metallfolie bei der Berechnung der technischen Stromdichte vernachlässigbar.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Schichtherstellung

Für die Schichtherstellung standen in dieser Arbeit zwei verschiedene Depositionsverfahren zur Verfügung: Kathodenerstäubung (Sputtern) und Aufdampfen im UHV (**Ultrahoch**vakuum). Während bei Nickel-, Palladium- und CeO_2 -Schichten beide Depositionsverfahren getestet wurden, wurden die Oxide YBCO und YSZ ausschließlich aufgestäubt. Bei beiden Depositionsverfahren konnten mehrere Schichten in situ hergestellt werden. Ex situ bzw. in situ bedeutet, dass zwischen den Depositionen die Proben aus der Anlage geholt, bzw. ohne Brechen des Vakuums in der Anlage belassen werden. Bei beiden Depositionsverfahren hatten die Substrate die Abmessung $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ und wurden mit Leitsilber auf einen Heztisch geklebt. Die Heztische wurden durch Inconell-Mantelheizleiter erhitzt, die Temperatur durch NiCr-Ni-Thermoelemente gemessen und durch PID-Regler (**p**roportional-**i**ntegral-**d**ifferential) auf $\Delta T < 0,2 \text{ K}$ konstant gehalten.

3.1.1. Aufdampfen

Die Nickel- und Palladium-Schichten wurden im UHV mit einer Elektronenstrahlkanone aufgedampft. Die Aufdampfanlage ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Die Elektronenstrahlkanone war eine ESV 6 Standardausführung der Firma Leybold, die je nach Bedarf mit einem Einfach- oder einem Dop-

peltiegel betrieben wurde. Der Hersteller der Elektronenstrahlkanone gibt einen maximalen Restgasdruck von $p_{\text{rest}} < 5 \cdot 10^{-4}$ mbar an [44]. Der Abstand des Tiegels zum Substrat war 17 cm. Bei der Herstellung der CeO₂-Schichten wurde Cer in einer Sauerstoff-Atmosphäre reaktiv verdampft. Zum Verdampfen des Cers wurde getestet, ob Elektronenstrahlverdampfung oder Verdampfen aus einem Wolfram-Schiffchen vorteilhafter ist. Das Wolfram-Schiffchen war vom Heiztisch 20 cm entfernt.

Während des Abpumpvorgangs wurden unbeschichtete Einkristallsubstrate auf mindestens $T_s > 600^\circ\text{C}$ erhitzt, um die Oberflächenkontamination zu verringern. Der Restgasdruck war vor der Deposition $p_{\text{rest}} \leq 3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Bei der Deposition von Metallen, wurden die Metalle zuvor $t \geq 5$ min vorverdampft, um den Restgasdruck zu verkleinern. Bei einer Verringerung des Restgasdrucks durch Ausheizen, wurde keine signifikante Verbesserung der Schichtqualität beobachtet. Die Gasdrücke wurden mit einer LH-Penningröhre, die Aufdampfraten mit einem Schwingquarz und die Schichtdicken und Depositionsraten mit RBS gemessen (Kapitel 3.2.4). Die Reinheit der Ausgangsmaterialien war nach Herstellerangaben 99,9%.

Die in dieser Arbeit verwendeten Aufdampfverfahren zeichnen sich durch hohe Depositionsraten und kleinem Prozess- bzw. Restgasdruck aus. Der Restgasdruck ($p_{\text{rest}} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ mbar) darf nicht zu hoch sein, da sonst das Wolfram-Schiffchen bzw. -filament durchbrennt. Das Aufdampfen ist besonders zur Herstellung elementarer Metalle geeignet, die möglichst nicht oxidieren sollen.

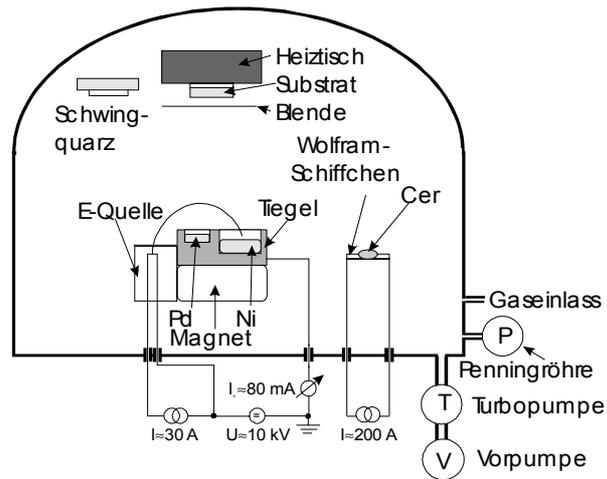


Abb. 4: Schematische Darstellung der Aufdampfanlage zur Herstellung der metallischen und der CeO_2 -Schichten

3.1.2. Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Die Schichten wurden in der in Abb. 5 skizzierten Anlage gesputtert [23]. Die Oxide wurden mit Invertierten Zylinder-Magnetrons (IZM) mit dem RF-Verfahren hergestellt [23]. Zur Nickel-Deposition wurde die planare on-axis-Kathodenzerstäubung und Hohlkathodenzerstäubung getestet. Der Abstand zwischen Target und Substrat war beim Zerstäubungsprozess $d \approx 8$ cm. Falls nicht anders erwähnt, wurden die Targets direkt vor der Deposition 30 min lang vorgesputtert.

Die Raten sind bei diesem Verfahren mit $\dot{n}_+ \approx 1 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ vergleichsweise gering. Bei genügend tiefen Depositionstemperaturen besitzt der deponierte Film die gleiche Zusammensetzung wie das Target. Durch Sputtern können elektrisch leitende Materialien wie YBCO (Zerstäuben mit Gleichspannung) und Isolatoren (Zerstäuben mit Wechselspannung) aufgebracht werden. Dieser Prozess ist besonders für die Deposition von mehrkomponentigen epitaktischen Schichten wie YBCO geeignet, bei denen ein relativ hoher Prozessgasdruck benötigt wird, weil sonst der Film dissoziiert.

Die YBCO//YSZ-Schichten in Kapitel 4.1.8 wurden in einer anderen Sputteranlage hergestellt als die YBCO// CeO_2 -Schichten in Kapitel 4.1.11. Aus diesem

Grund sind bei ähnlichen Depositionsparametern die gemessenen Depositionsraten unterschiedlich.

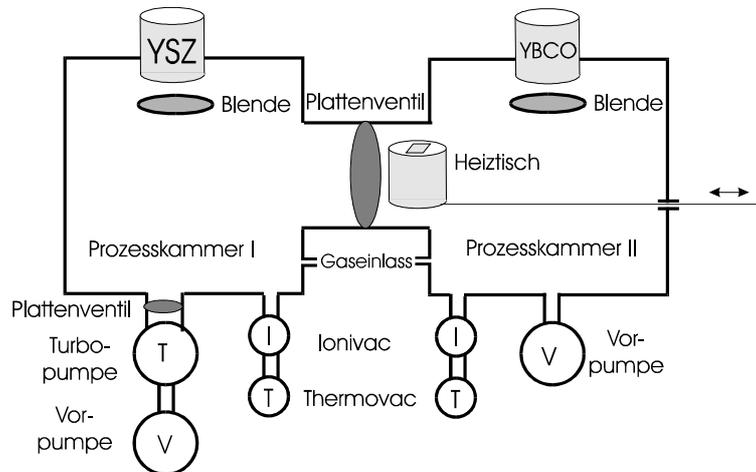


Abb. 5: Schematische Darstellung der Sputteranlage

3.2. Charakterisierung der Schichten

Die wichtigste Größe, um die Güte der Mehrlagen auf Nickel-Substraten zu charakterisieren, ist die Stromtragfähigkeit des Supraleiters. Die Transporteigenschaften wurden durch temperatur- und magnetfeldabhängige Messungen der Suszeptibilität und durch temperatur- und stromabhängige 4-Punkt-Widerstandsmessungen bestimmt. Die epitaktischen Eigenschaften der Schichten und die Existenz eventuell vorhandener Fremdphasen wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung charakterisiert. Um gutes Filmwachstum zu erhalten, ist es wichtig, dass das Substrat möglichst glatt ist und keine Risse aufweist. Daher wurde das Oberflächenprofil mit einem AFM gemessen. Die Schichteigenschaften können von der Schichtdicke und der Aufdampfrate abhängen. Um den Depositionsprozess zu kontrollieren, wurden die Schichtdicken mit **Rutherford-Back-Scattering (RBS)** ermittelt und daraus die Depositionsrate berechnet.

Die Aufdampfrate wurde in der Aufdampfanlage mit einem **Schwingquarz (SQ)** gemessen. Bei Schichten, die bei niedrigen Temperaturen $T_s \approx 100^\circ\text{C}$ auf-

gedampft wurden, stimmen RBS- und SQ-Messungen innerhalb der Messgenauigkeit überein.

3.2.1. Messung der Transporteigenschaften

Die Transporteigenschaften von YBCO wurden durch Messung der kritischen Stromdichten j_c und der kritischen Temperaturen T_c charakterisiert. Die kritischen Stromdichten wurden resistiv; die kritischen Temperaturen wurden resistiv und induktiv gemessen.

Für die Widerstandsmessungen wurden die Proben mit der in [15, Seite 21, Abb. 4.1.b] gezeigten Struktur, nasschemisch strukturiert. Die Leiterbahnen waren 0,5 mm lang und 50 μm breit, falls keine andere Leiterbahnbreite angegeben ist. Die kritische Stromdichte wurde mit einem Spannungskriterium von 1 μV resistiv bestimmt. Der Widerstand wurde, falls nicht anders angegeben, bei einem Messstrom von $I_M=200 \mu\text{A}$ durchgeführt.

Die induktive Messung des T_c -Übergangs wurde mit einem Lock-in-Verstärker durchgeführt. Der Vorteil hierbei ist, dass mit ihr die T_c -Kurve einfach ohne Strukturierung gemessen werden kann [45]. Um die Empfindlichkeit der Schichten auf magnetische Felder zu untersuchen, wurde die Erregerspannung von $U_{\text{err}}=0,1 \text{ V}$ bis auf $U_{\text{err}}=10 \text{ V}$ variiert. Dies entspricht einer Variation des Magnetfeldes von $H_{\text{err}}=90 \text{ mG}$ auf $H_{\text{err}}=9 \text{ G}$ [46]. Da durch die Variation des Magnetfeldes die Abschirmstromstärken variiert werden, können auf diese Weise die Transporteigenschaften genauer charakterisiert werden.

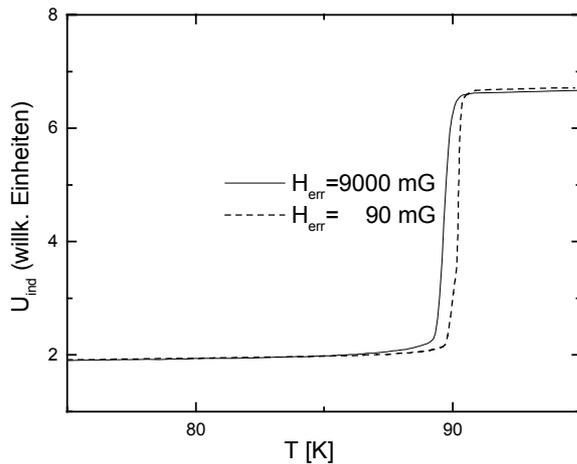


Abb. 6: Magnetfeldabhängigkeit des induktiv gemessenen supraleitenden Übergangs eines auf einen STO-Einkristall deponierten YBCO-Films

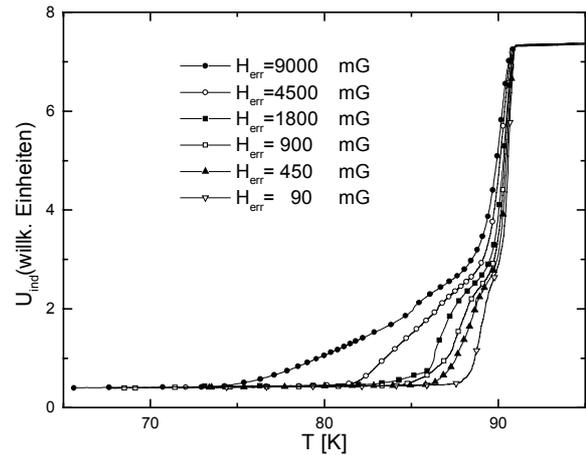


Abb. 7: Magnetfeldabhängigkeit des induktiv gemessenen supraleitenden Übergangs eines auf einen symmetrischen STO-Bikristall ($\delta\phi=20^\circ$) deponierten YBCO-Films

Bei einer optimierten YBCO-Schicht, die auf einem STO-Einkristall deponiert wurde, ist der induktiv gemessene T_c -Übergang vom Magnetfeld fast unabhängig, wie man in Abb. 6 sieht. Wenn YBCO-Schichten Großwinkelkorngrenzen besitzen, ist die induktive T_c -Messung stark magnetfeldabhängig: In Abb. 7 sind bei verschiedenen Magnetfeldern durchgeführte induktive T_c -Messungen an einer YBCO-Schicht zu sehen, wobei die YBCO-Schicht auf einem STO-Bikristall mit einer symmetrischen Korngrenze (Fehlwinkel $\delta\phi=20^\circ$) hergestellt wurde. Man sieht in dieser Abbildung wegen der Großwinkelkorngrenze eine starke Magnetfeldabhängigkeit der induktiven T_c -Messung.

Die hergestellten Mehrlagen wurden wie die Probe in Abb. 7 bei unterschiedlichen Magnetfeldern durch induktive T_c -Messungen charakterisiert, um zu untersuchen, ob die YBCO-Schichten Großwinkelkorngrenzen enthalten.

3.2.2. Bestimmung der Epitaxie durch Röntgenbeugung (XRD)

Mit Röntgenbeugung (XRD) wurden die Schichten durch θ - 2θ -, ω - und ϕ -Scans untersucht. Aus integrierten Intensitäten, die mit ω -Scans bestimmt wurden,

wurden die Volumenverhältnisse verschiedener möglicher Orientierungen berechnet.

Die Fokussierungsfläche auf der Probe war bei senkrechtem Einfall 0,3 mm breit und 1 cm lang und der Öffnungswinkel bei θ - 2θ -Scans $\Delta\theta_{\text{mess}}=0,03^\circ$ groß. Die für die Röntgenbeugung genutzte Cu-K α 1-Strahlung hat die Wellenlänge $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Die Linienlage wurde kontrolliert, indem darauf geachtet wurde, dass der gemessene 2θ -Wert des jeweils verwendeten Einkristallsubstrats STO,r-Al₂O₃ oder LAAL im Bereich $36^\circ < 2\theta < 53^\circ$ weniger als $\delta 2\theta < 0,05^\circ$ vom entsprechenden Literaturwert abwich [15].

Der Abstand der parallel zur Oberfläche angeordneten Netzebenen wurde mit der in Abb. 8 dargestellten Geometrie durch θ - 2θ -Scans gemessen. Der Gangunterschied der reflektierten Strahlung benachbarter Netzebenen ist $\Lambda_G = 2d \sin \theta$. Wenn der Gangunterschied gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist, d.h. $\Lambda = n\lambda$, $n \in \mathbb{N}^+$, so gibt es konstruktive Interferenz, und die reflektierte Strahlung verstärkt sich. θ - 2θ -Scans werden aufgenommen, indem mit dem Detektor die Intensität des reflektierten Strahls in Abhängigkeit vom Winkel θ gemessen wird. Durch Bestimmung der Position des Reflexes θ_n und Kenntnis der Ordnung n und der Wellenlänge des Röntgenlichts kann mit der Bragg'schen-Beugungsbedingung

$$\sin \theta_n = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Gl. 19 [15,Seite 12]}$$

der Abstand der Netzebenen berechnet werden.

Durch Vergleich der tabellierten 2θ -Werte mit den gemessenen Reflexen kann man auf das Material (z.B. NiO-Bildung) und die Orientierungsrichtung der Körner (z.B. (111)-CeO₂) schließen.

Die ohne Absorber gemessenen Zählraten waren bei den 002-Ni- und 002-Pd-Reflexen oft deutlich über $\dot{n} = 10^5 \text{s}^{-1}$, bei anderen 2θ -Werten dagegen sehr klein. Um bei θ - 2θ -Scans einerseits den Detektor im Bereich hoher Zählraten nicht zu übersteuern und andererseits in den anderen Bereichen auch sehr schwache Reflexe nachweisen zu können, wurde in Bereichen hoher Intensitäten ein Aluminium-Absorber angebracht. In der Darstellung wurden die Zählraten entsprechend angepasst.

Der ω -Scan gibt eine Statistik darüber, wie Körner, wie die Körner gegenüber der Oberfläche verkippt sind. Dies ist in Abb. 9 veranschaulicht. Bei diesem Messverfahren wird der Detektor so positioniert, dass die Braggsche-Beugungsbedingung für eine zu untersuchende Netzebene erfüllt ist, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Dann wird die Intensität des Detektorsignals in Abhängigkeit des ω -Winkels gemessen. In Abb. 35 ist ein Beispiel eines ω -Scans zu sehen. Je kleiner die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ des ω -Scans ist, desto besser ist das entsprechende Material ausgerichtet.

Der ϕ -Scan gibt eine Statistik darüber, wie die Körner in der Filmebene verdreht sind. Ein ϕ -Scan ist in Abb. 10 veranschaulicht. Beim ϕ -Scan werden Probe und Detektor so positioniert, dass die Braggsche-Beugungsbedingung für eine Netzebene erfüllt ist, die nicht parallel zur Proben-Oberfläche ausgerichtet ist, wie beispielsweise in Abb. 10 die (111)-Netzebene. Dann wird die Intensität des Detektorsignals in Abhängigkeit des Drehwinkels ϕ gemessen. Ein ϕ -Scan ist in Abb. 28 zu sehen. Bei den verwendeten Einkristallen sind im Winkelbereich $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ genau so viele scharfe Reflexe zu sehen, wie es der Symmetrie der Drehachse entspricht. Epitaktische Schichten können noch zusätzliche Wachstumsrichtungen haben, dann zeigt der ϕ -Scan im Bereich $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ noch zusätzliche Reflexe. Neben der Anzahl der Reflexe ist die Halbwertsbreite ein wichtiges Maß zur Beurteilung der epitaktischen Eigenschaft der Schicht: Je kleiner die Halbwertsbreite $\Delta\phi$ ist, desto besser sind die Körner in der Filmebene ausgerichtet.

Um reines (100)-Wachstum für die einzelnen Schichten zu erreichen, muss die konkurrierende (111)-Orientierung möglichst vermieden werden. Daher ist es für die Optimierung wichtig, diesen Anteil zu quantifizieren. Das Volumenverhältnis zwischen der (001)- und der (111)-Orientierung ist proportional zum Verhältnis der integrierten Intensitäten $\frac{I_{001}}{I_{111}}$:

$$\frac{V_{001}}{V_{111}} = K \frac{I_{002}}{I_{111}} \quad \text{Gl. 20 [15, Seite 16]}$$

Der Korrekturfaktor K wurde mit Gl. 21 aus tabellierten integralen Intensitäten I_{111}^{theo} und I_{002}^{theo} [47] und den Winkeln θ_{002} und θ_{111} berechnet:

$$K = \frac{I_{111}^{\text{theo}} \sin \theta_{002}}{I_{002}^{\text{theo}} \sin \theta_{111}} \quad \text{Gl. 21 [48, Seite 25]}$$

Durch den Geometriefaktor $\frac{\sin \theta_{002}}{\sin \theta_{111}}$ wird das bei verschiedenen Winkeln unterschiedliche streuende Volumen berücksichtigt.

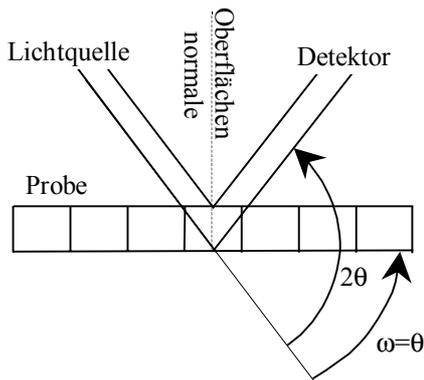


Abb. 8: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung des θ - 2θ -Scans

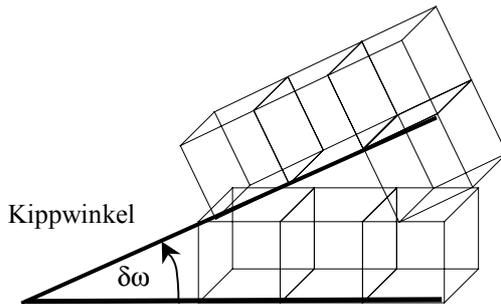


Abb. 9: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung eines $\delta\omega$ -Kippwinkels

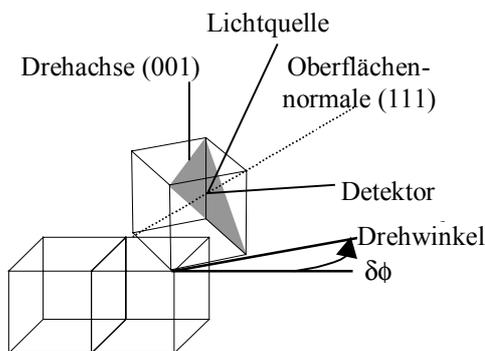


Abb. 10: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung des ϕ -Scans und eines $\delta\phi$ -Drehwinkels

3.2.3. Die Bestimmung der Morphologie mit dem Kraftmikroskop (AFM)

Das AFM zeigt ob die Oberfläche eines Films Risse, Abplatzungen oder Ausstülpungen besitzt. Die Proben wurden im Kontaktmodus mit einem 75μ -tripod-Cantilever abgetastet. Aus dem Oberflächenprofil wurde mit der TOPOMETRIX-Software entsprechend [49] die Oberflächenrauigkeit Ra_{rms} in einem $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ großen Teilbereich berechnet.

3.2.4. Charakterisierung von Schichten mit Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS)

Mit RBS wurde die Schichtdicken und damit mit Hilfe der entsprechenden Depositionszeiten die Depositionsraten bestimmt und Defekte in den Mehrlagen durch Ionenchanneling analysiert. Die Analysetechnik wird in [50] ausführlich

behandelt. Rückstreuenergieverluste wurden aus den vorangegangenen Diplomarbeiten oder Dissertationen entnommen [51] oder mit einem Standardprogramm des Instituts IFP berechnet [52].

Mit Ionenchannelling kann an dünnen epitaktischen Schichten die Defektstruktur untersucht werden:

In epitaktischen Schichten kann die Reichweite der analysierenden Teilchen größer sein als in polykristallinen oder amorphen Schichten, da sie durch mehrere Stöße mit kleinen Ablenkwinkeln in einem Kanal geführt werden. Dadurch nimmt die Rückstreuerausbeute bei epitaktischen Proben um ca. 2% deutlich gegenüber den polykristallinen Proben ab, wenn der Ionenstrahl gegenüber der Probe in genau einer niedrig indizierten Richtung ausgerichtet ist [53].

Im Gegensatz zur XRD-Analyse ist es mit Ionenchannelling möglich Aussagen zu treffen, wie weit die Defekte von der Probenoberfläche entfernt sind.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Optimierung und Charakterisierung von YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni – und YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni – Mehrlagen auf STO-Substraten

Die einzelnen Optimierungen werden in diesem Kapitel Schicht für Schicht, von der Nickel- bis zur YBCO-Schicht, behandelt. Da die einzelnen Depositionsschritte bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, wird in Kapitel 4.1.5 beschrieben, wie sich CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen während Temperaturerhöhungen über 700°C verhalten. Da sich die Deposition von epitaktischen CeO₂-Schichten auf Pd-Ni-Mehrlagen sowie von epitaktischen YBCO-Schichten auf den Mehrlagen als schwierig erwies, wird in den Kapiteln 4.1.4 und 4.1.8 auf die CeO₂- bzw. YBCO-Deposition besonders eingegangen.

Um die Angabe der unterschiedlichen Schichtfolgen zu verkürzen, wird in dieser Arbeit die Notation Material1//Material2//...//MaterialN verwendet, wobei Material1 das Material der obersten und MaterialN das der untersten Schicht ist. Falls nicht anders angemerkt, ist das Substratmaterial immer STO. So bedeutet beispielsweise Ni//Pd eine Bilage, bei der zuerst Palladium dann Nickel auf einen STO-Einkristall abgeschieden wurde. Obwohl sich ab Temperaturen von 500°C aus Nickel und Palladium sich eine Ni-Pd-Legierung bildet, wird in dieser Arbeit zur Vereinfachung immer die Schichtfolge Pd//Ni angegeben, solange nicht direkt auf die Legierungsbildung eingegangen wird.

Falls nicht anders angegeben, sind die Herstellungsparameter der unterliegenden Schichten gleich den optimierten Parametern, die in den entsprechenden Kapiteln angegebenen werden.

Die keramischen Einkristallsubstrate wurden bei allen Depositionsverfahren vor der Deposition mit einem Aceton getränkten fusselfreien Tuch abgerieben und mit Leitsilber auf den Heiztisch geklebt. Bereits beschichtete Einkristallsubstrate wurden mechanisch nicht weiter behandelt, um die Oberfläche nicht zu beschädigen. Es wurden lediglich mögliche Verunreinigungen der Oberfläche mit Druckluft (Stickstoff) entfernt.

4.1.1. Deposition epitaktischer Nickel-Schichten auf keramischen Einkristallen

4.1.1.1 Herstellung von Nickel-Schichten durch Sputtern

Versuche, epitaktische Nickel-Schichten durch Sputtern herzustellen, zeigen, dass sich dabei Nickeloxid bildet, auch wenn vor Einlass des Prozessgases die Restgasdrücke kleiner als 10^{-7} mbar waren. Das Argon hatte einen Sauerstoffrestgasanteil von $\approx 6 \cdot 10^{-7}$ mbar (Reinheit > 99.998 Vol. %, [54]). Die Depositionsrate des Nickels war klein, da wegen seiner ferromagnetischen Eigenschaft, ein Magnet zur Erhöhung der Depositionsrate nicht eingesetzt werden konnte. Daher konnte das Nickel auf dem Substrat oxidieren, weil die Depositionsrate mit $\dot{n}_+ \approx 0,7 \frac{\text{Monolagen}}{\text{min}}$ kleiner als die Gasrate $\dot{n}_{\text{gas}}^+(\text{O}_2) \approx 3,6 \frac{\text{Monolagen}}{\text{min}}$ war. Alle gesputterten Nickel-Schichten hatten daher einen hohen NiO-Anteil und zeigten nicht die geforderte (001)-Orientierung. Nach [13, Seite 133] besitzen durch Kathodenzerstäubung hergestellte Nickel-Schichten vorwiegend hexagonale oder tetragonale Kristallstrukturen.

Weil ausschließlich mit dem Elektronenstrahlverdampfen gute Nickel-Schichten hergestellt werden konnten, wurden zur Mehrlagenherstellung die Nickel-Schichten nicht aufgestäubt, sondern wie im folgenden Kapitel beschrieben, aufgedampft.

4.1.1.2 Aufdampfen von Nickel-Schichten

Aufgedampfte Nickel-Schichten hatten auf LAAL- und STO-Einkristallsubstraten oberhalb einer charakteristischen Temperatur und unterhalb einer charakteristischen Depositionsrate epitaktisches (001)-Wachstum. NiO-Wachstum war mit XRD nicht mehr nachweisbar, sobald der Restgasdruck kleiner $p_{\text{rest}} < 3 \cdot 10^{-6}$ mbar war. Da die Oberflächenrauigkeit mit der Depositionstemperatur zunahm, ergab sich ein Temperaturintervall, in dem glatte Schichten mit guten kristallographischen Eigenschaften hergestellt wurden.

Die optimierten Depositionsparameter sind $T_s=300^\circ\text{C}$, $\dot{n}_+ < 14 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bei einem Restgasdruck $p_{\text{rest}} < 3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Schichten zur Simulation von Nickel-RABiTS-Folien waren $d=1 \mu\text{m}$ dick.

Um abzuschätzen, wie das Nickel während der Nickeldeposition bei gegebenen Bedingungen oxidiert, wurden aus den Werten $T_{\text{gas}}=300 \text{ K}$, $\ell_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ und $p_{\text{rest}} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar und $A_{\text{Stoß}}=20 \text{ \AA}^2$ mit den in Kapitel 2.2 angegebenen Gleichungen folgende Werte errechnet:

Eine mittlere freie Weglänge $\Lambda_{\text{mfw}} \approx 50 \text{ m}$, eine Stoßwahrscheinlichkeit von $w_{\text{stoß}} < 0,4\%$ und eine Restgasrate von $\dot{n}_{\text{gas}}^+ \approx 0,3 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$.

Im Tiegel wurde Nickel auf Temperaturen $T_m \approx 1400^\circ\text{C}$ erhitzt. Da bei diesen Temperaturen der Dissoziationsdruck des Nickeloxids höher ist als der Restgasdruck (siehe Kapitel 2.5.1) und die Stoßwahrscheinlichkeit sehr klein ist, ist eine Oxidation des Nickels im Tiegel, sowie auf dem Weg des Depositionsmaterials von Tiegel zu Substrat unwahrscheinlich. Möglich ist dagegen, dass eine Nickeloxid-Bildung auf der Substratoberfläche stattfindet.

Um eine NiO-Bildung während der Nickel-Deposition zu hemmen, muss daher besonders darauf geachtet werden, dass die Depositionsrate groß im Vergleich zur Restgasrate ist.

4.1.1.3 Abhängigkeit der Epitaxie vom Substratmaterial

Auf LAAL und STO aufgedampfte Nickel-Schichten zeigen bei geeigneter Temperatur- und Ratenwahl (001)-Wachstum mit kleiner Mosaikbreite $\Delta\omega$ und kleinen Rauigkeiten. Dagegen zeigten Nickel-Schichten auf r-Saphir-Substraten eine (111)- anstatt der (001)-Orientierung.

Bei auf LAAL aufgedampften Nickel-Schichten ist ein geringer Anteil von (111)-orientiertem Nickel ($c_{111} < 1\%$) vorhanden. Dagegen ist auf STO-Substraten mit XRD kein (111)-orientiertes Nickel nachweisbar. Dies überrascht, da die Gitterfehlانpassung zwischen (001)-Nickel und (001)-STO größer ist ($\Delta f_{\text{Ni-STO}}=10\%$) als zwischen (001)-Nickel und (001)-LAAL ($\Delta f_{\text{Ni-LAAL}}=7\%$). Eine Erklä-

rungsmöglichkeit ist, dass die Verzwillingung (Kapitel 2.4.3) der LAAL-Substrate das Schichtwachstum der Nickel-Schichten etwas stört.

Nickel-Schichten, die mit den optimierten Parametern auf STO-Substraten hergestellt wurden, besitzen keine störenden Orientierungen und haben kleine Mosaikbreiten $\Delta\omega < 0,4^\circ$. STO-Einkristalle sind einfacher zu handhaben als LAAL-Substrate; außerdem sind STO-Bikristalle verfügbar, auf denen Nickel-Schichten mit definierten Korngrenzen hergestellt werden können. Daher wurden die Nickel-Schichten, wenn nicht anders vermerkt, auf STO-Einkristallsubstraten aufgedampft.

Die Tatsache, dass auf r-Saphir-Einkristallsubstraten kein (001)-orientiertes Wachstum gefunden wurde, ist insofern erstaunlich, da die Gitterfehlانpassung zwischen den r-Al₂O₃-Einkristallsubstraten und (001)-Nickel mit $\Delta f = 1\%$ kleiner ist als zwischen (001)-Nickel und den anderen keramischen Substraten. Eine Reaktion zwischen Nickel und Saphir kann als Grund für die Wachstumsstörungen ausgeschlossen werden, da Nickel erst ab Temperaturen $T_s > 1400^\circ\text{C}$ mit Saphir reagiert [55]. Ein Grund dafür, dass auf r-Al₂O₃ deponierte Schichten keine (001)-Orientierung zeigen, kann eine geringe Adsorptionsenergie E_a zwischen r-Al₂O₃ und Nickel sein (Kapitel 2.1.1):

Aus dem Kontaktwinkel zwischen Nickel und r-Al₂O₃ $\theta(1500^\circ\text{C}) = 128^\circ$ [55] wird mit Gl. 8 eine Adsorptionsenergie von $E_a \approx 0,23$ eV abgeschätzt, die sehr klein gegenüber der Bildungsenthalpie $H = 4,2$ eV des Nickels ist ($\frac{E_a}{H} = 5\%$).

4.1.1.4 Temperatur- und Ratenabhängigkeit der Epitaxie und Rauigkeit

In diesem Kapitel wird zuerst die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenrauigkeit und der Mosaikbreite vorgestellt und diskutiert. Danach wird die Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite präsentiert und erörtert. Anschließend wird gezeigt, dass die hinsichtlich der Mosaikbreiten $\Delta\omega$ optimierten Nickel-Schichten ebenfalls sehr gut biaxial texturiert sind. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch einen Vergleich der ermittelten optimierten Parameter mit Er-

fahrungswerten, die in der Literatur angegeben sind. Um Nickel-Schichten mit kleinen Mosaikbreiten und geringen Oberflächenrauigkeiten herzustellen, müssen diese im Temperaturbereich $200^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 300^{\circ}\text{C}$ deponiert werden.

Die Oberflächenrauigkeit Ra_{rms} und Mosaikbreite $\Delta\omega$ von Nickel-Schichten ist in Abb. 11 über der Temperatur aufgetragen. Die Nickel-Schichten sind $d \approx 200$ nm dick und wurden mit einer Rate von $\dot{n}_+ \approx 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ deponiert. Die Rauigkeit der Nickel-Schichten bleibt für niedrige Temperaturen $T_s \leq 300^{\circ}\text{C}$ im Rahmen der Reproduzierbarkeit konstant, d.h. $Ra_{\text{rms}}(100^{\circ}\text{C})=6$ nm, $Ra_{\text{rms}}(300^{\circ}\text{C})=5$ nm. Bei höheren Depositionstemperaturen steigt dagegen die Oberflächenrauigkeit deutlich an ($Ra_{\text{rms}}(500^{\circ}\text{C})=80,4$ nm).

In Abb. 13 ist ein AFM-Bild einer Nickel-Schicht gezeigt, die bei einer Temperatur von $T_s=700^{\circ}\text{C}$, einer Depositionsrate von $\dot{n}_+ \approx 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ und bei einem Restgasdruck $p_{\text{rest}} < 3 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt wurde. Die Oberfläche besitzt tröpfchen- und mäanderartige Strukturen, die sich bilden, weil durch diese Anordnung die Oberflächenenergie reduziert wird. Die Strukturen bilden sich bei höheren Temperaturen $T_s \geq 700^{\circ}\text{C}$, weil dann die Beweglichkeit der Nickel-Atome für die Bildung der Tröpfchen- bzw. Mäanderstrukturen ausreicht.

Kleinere Tröpfchen besitzen die in Abb. 1 skizzierte Form, haben einen Durchmesser $d \approx 300$ nm und eine Höhe $h = 350$ nm. Hieraus wird ein Krümmungsradius von $r=500$ nm und ein Kontaktwinkel von $\theta=74^{\circ}$ abgeschätzt. Aus dem Kontaktwinkel θ und der Oberflächenspannung pro Atomoberfläche $A_A\gamma=0,61$ eV [7, Seite 128] errechnet sich mit Gl. 8 ein Wert für die Adsorptionsenergie von $E_a \approx 0,8$ eV, der um einen Faktor 4 größer ist als die Adsorptionsenergie zwischen Nickel und Saphir (siehe Kapitel 4.1.1.3). Da das so abgeschätzte Verhältnis $\frac{E_a}{H} = 20\%$ deutlich kleiner als 50% ist [7, Seite 128], ist bei der Nickel-Deposition auf STO Inselwachstum wahrscheinlich (siehe Seite 5).

Bei Verringerung der Depositionstemperatur von $T_1=200^\circ\text{C}$ auf $T_2=160^\circ\text{C}$ steigt die Mosaikbreite deutlich von $\Delta\omega_1=0,6^\circ$ auf $\Delta\omega_2=4^\circ$ an; dagegen verändert sich die Mosaikbreite bei höheren Depositionstemperaturen kaum, d.h. $\Delta\omega(300^\circ\text{C})=0,4^\circ$ und $\Delta\omega(700^\circ\text{C})=0,3^\circ$.

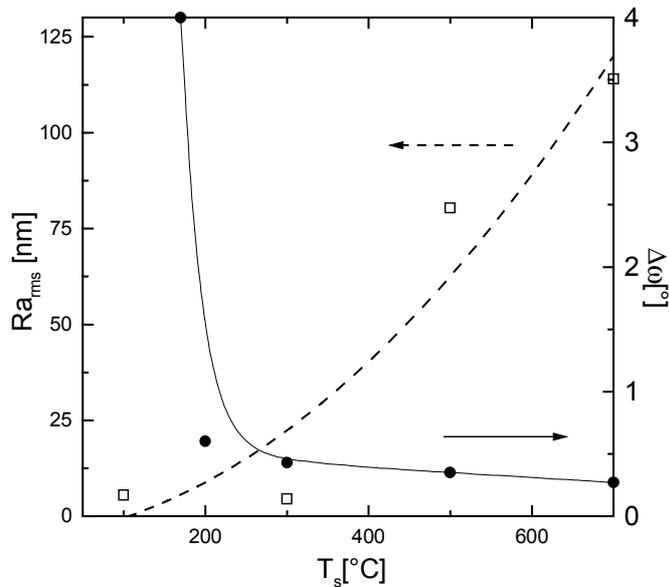


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Epitaxie und Rauigkeit von auf STO aufgedampften Nickel-Schichten

Depositionsraten $\dot{n}_+ \approx \frac{15 \text{ nm}}{\text{min}}$, Schichtdicken $d \approx 200 \text{ nm}$

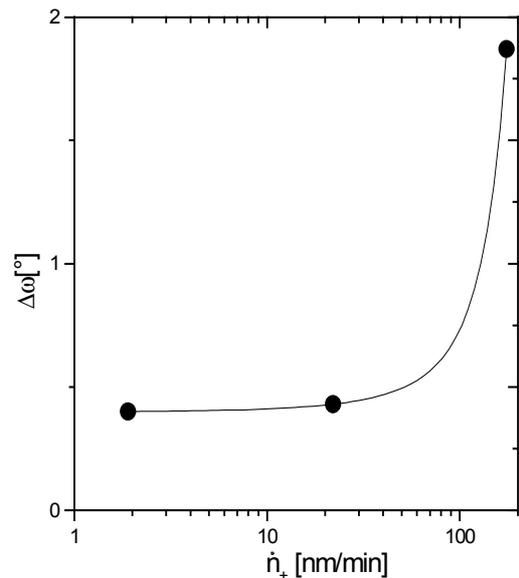


Abb. 12: Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von auf STO aufgedampften Nickel-Schichten

Substrattemperaturen $T_s=300^\circ\text{C}$, Schichtdicken $d \approx 200 \text{ nm}$

Die Mosaikbreite $\Delta\omega$ der Nickel-Schichten ist in Abb. 12 gegen die Depositionsraten aufgetragen. Die Nickel-Schichten waren $d \approx 200 \text{ nm}$ dick und wurden bei einer Depositionstemperatur von $T_s=300^\circ\text{C}$ hergestellt:

Im Bereich $2 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \leq \dot{n}_+ \leq 22 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bleibt die Mosaikbreite innerhalb der Messgenauigkeit konstant $\Delta\omega \approx 0,4^\circ$. Wird die Rate von $\dot{n}_{+1} \approx 22 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ auf $\dot{n}_{+2} \approx 175 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ erhöht, so steigt die Mosaikbreite deutlich von $\Delta\omega_1=0,4^\circ$ auf $\Delta\omega_2=1,9^\circ$ an.

Die Abdampfrate \dot{n}_- ist bei der gewählten Substrattemperatur 300°C mit einem nach Gl. 5 extrapolierten Wert extrem niedrig. Deswegen verändert sich

das Sättigungsverhältnis und die daraus berechnete freie Enthalpie G_v pro Atom bei der Änderung der Depositionsrate von $\dot{n}_{+1} \approx 22 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ auf $\dot{n}_{+2} \approx 175 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ kaum von $G_{v1}(X_1 \approx 10^{35}) = -4,1 \text{ eV}$ auf $G_{v2}(X_2 \approx 10^{36}) = -4,2 \text{ eV}$ [7, Seite 128]. Daher kann eine Änderung der Übersättigung kein Grund für die Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite sein. Da die Abdampfraten der anderen verwendeten Materialien noch kleiner sind, braucht auch bei den anderen Schichten die Übersättigung nicht berücksichtigt zu werden.

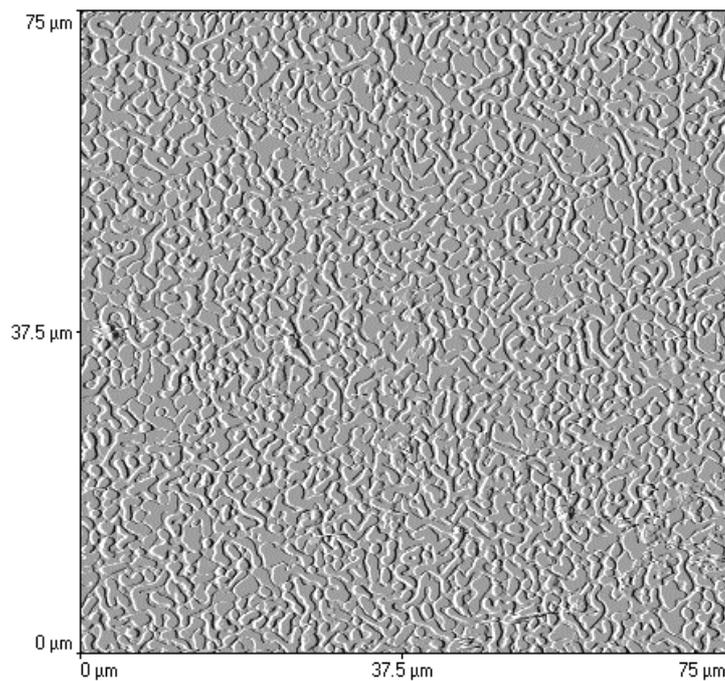


Abb. 13: Clusterbildung bei einer Nickel-Schicht, die bei einer Temperatur von 700°C hergestellt wurde

Eine andere Erklärungsmöglichkeit für die Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite ist, dass bei zu hohen Raten die Nickel-Atome auf der Nickel-Oberfläche nicht genügend Zeit haben, sich auf der Oberfläche epitaktisch anzuordnen. Dann wird die epitaktische Qualität deutlich beeinträchtigt, sobald die Zeit, welche die Deposition einer Monolage dauert (im Folgenden Monolagenzeit genannt) kleiner ist als eine charakteristische Zeit, die ähnlich groß ist wie die Diffusionszeit (siehe Kapitel 2.1.2). Da das genaue Verhältnis zwischen der charakteristischen und der Diffusionszeit unbekannt ist und ein

um einen Faktor 10 größeres Verhältnis für die zu bestimmende Diffusionsenergie lediglich eine Abweichung von $\delta E \approx 0,1 \text{ eV}$ bewirkt, wird für die Abschätzungen im weiteren angenommen, dass die charakteristische Zeit gleich der Diffusionszeit ist.

Aus Abb. 11 und Abb. 12 wurden die folgende Depositionsraten $\dot{n}_{+1}^*(T_{s2} = 200^\circ\text{C}) = 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}} = 2 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$ und $\dot{n}_{+2}^*(T_{s1} = 300^\circ\text{C}) = 100 \frac{\text{nm}}{\text{min}} = 13 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$ und damit die Monolagenzeiten (siehe Kapitel 2.1.1) entnommen, ab welchen die epitaktische Eigenschaften deutlich beeinträchtigt werden. Mit der Abschätzung, dass die Monolagenzeit gleich der Diffusionszeit ist, ergeben sich die Oberflächenselbstdiffusionsenergien $E_{d1} = 1,2 \text{ eV}$ bzw. $E_{d2} = 1,4 \text{ eV} \approx E_{d1}$. Die so abgeschätzten Werte der Diffusionsenergie sind gut mit Literaturwerten vereinbar, die im Bereich $0,6 \text{ eV} < E_d < 1,6 \text{ eV}$ variieren[56-58].

ϕ -Scans zeigen, dass die hinsichtlich der Oberflächenrauigkeit und der Mosaikbreite optimierten Nickel-Schichten auch eine scharfe Textur in der Ebene aufweisen:

In Abb. 14 ist ein ϕ -Scan eines Nickel-Filmes zu sehen, der mit optimierten Prozessparametern von $\dot{n}_+ \approx 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ und $T_s = 300^\circ\text{C}$, $d \approx 200 \text{ nm}$ hergestellt wurde. Man sieht in diesem ϕ -Scan außer den vier scharfen Reflexen keine weiteren Reflexe, d.h. es sind neben der Hauptwachstumsrichtung keine störenden Wachstumsrichtungen vorhanden. Der ϕ -Scan ist in Abb. 15 in der Umgebung eines Reflexes vergrößert, um die kleine Halbwertsbreite $\Delta\phi = 0,58^\circ$ zu zeigen.

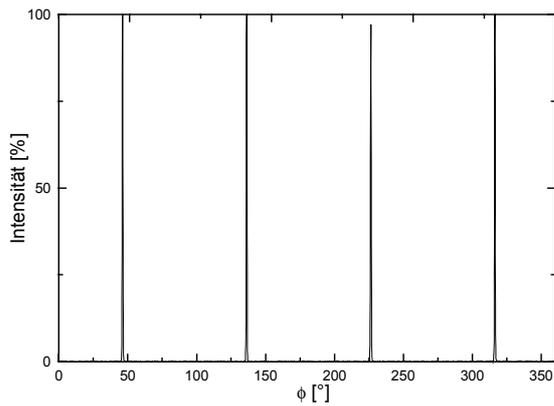


Abb. 14: ϕ -Scan einer auf (001)-STO aufgedampften Nickel-Schicht an 111-Ni gemessen

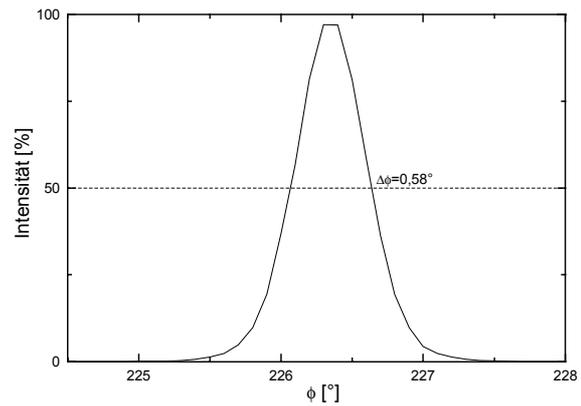


Abb. 15: ϕ -Scan einer auf (001)-STO aufgedampften Nickel-Schicht an 111-Ni gemessen

Die in Kapitel 2.1.2 angegebenen Prozessparameter, für die gutes epitaktisches Wachstum erwartet wird, von $T_s = \frac{1}{3}T_b = 730^\circ\text{C}$ und $\dot{n}_+ \approx 0,03 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$ und die hiermit verbundene freie Enthalpie pro Atom von $G_v \approx -0.1 \cdot H_{el}$ (H_{el} ist die Bindungsenergie pro Atom oder Molekül im flüssigen Kondensat) erwies sich nicht als praktikabel, da bei diesen Prozessbedingungen die Oberflächenrauigkeit $R_{a,rms} \approx 100\text{ nm}$ und die Depositionsdauer einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Schicht mit 55 Std. deutlich zu hoch wären. Die durch Optimierung gewonnene Depositionsrate bestätigt mit $\dot{n}_+(T_s = 200^\circ\text{C}) = 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}} = 1,4 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$ gut den in [8] angegebenen Richtwert von $\dot{n}_+ = 1 \frac{\text{Monolage}}{\text{s}}$.

4.1.1.5 Dickenvariation bei Nickel-Schichten

Die Nickel-Schichten wurde mit einer Elektronenstrahlkanone hergestellt, die sowohl mit einem Einfach- als auch mit einem Doppeltiegel betrieben werden konnte. Um Pd//Ni-Bilagen in situ herstellen zu können, wurden Nickel- und Palladium-Schichten mit einem Doppeltiegel aufgedampft. Wegen der Tiegelgröße konnten diese Schichten maximal $5\ \mu\text{m}$ dick sein. Um die Nickel-Schichten mit RABTiS-Nickelfolien vergleichen zu können, muss die Nickel-Schicht möglichst dick gegenüber der Palladium-Schicht sein. Zur Simulation

der Nickel-RABiTS-Bänder wurden $d \approx 1 \mu\text{m}$ dicke Nickel-Schichten verwendet, da sie noch vergleichsweise dick und einfach herzustellen sind.

Um die Schichtdickenabhängigkeit der epitaktischen Eigenschaften von Nickel-Schichten genauer zu untersuchen, wurden in einem weiteren Versuch mit einem Einfachtiegel dickere Nickel-Schichten $5 \mu\text{m} \leq d \leq 50 \mu\text{m}$ hergestellt. Dabei zeigte es sich, dass sich die Nickel-Schichten ab $d \geq 20 \mu\text{m}$ von der Unterlage ablösen begannen (Seite 11). Schichten, die sich nicht von der Unterlage ablösten, zeigten keine bedeutende Schichtdickenabhängigkeit ihrer Halbwertsbreiten $\Delta\omega$ und $\Delta\phi$.

4.1.2. Deposition epitaktischer Palladium-Schichten auf Nickel-Schichten (Pd//Ni)

Palladium-Schichten, die in situ auf Nickel-Schichten deponiert wurden, zeigen bei einer bestimmten Temperatur vergleichbare Mosaikbreiten und Rauigkeiten wie die Nickel-Schichten, obwohl die Gitterfehlpassung zwischen Nickel und Palladium mit $\Delta f = 10\%$ relativ hoch ist. Die optimierten Parameter für die Herstellung von Palladium-Schichten auf Nickeloberflächen betragen $T_s = 450^\circ\text{C}$, $\dot{n}_+ \approx 14 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bei einem Restgasdruck $p_{\text{rest}} \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. In diesem Kapitel wird die Temperatur- und die Dickenabhängigkeit der Mosaikbreite der Palladium-Schichten bei Pd//Ni-Bilagen diskutiert. Danach wird mit einem ϕ -Scan nachgewiesen, dass die hinsichtlich der $\Delta\omega$ -Halbwertsbreiten optimierten Pd//Ni-Bilagen ebenfalls gut in der Ebene ausgerichtet sind.

Wurden die Palladium-Schichten ex situ anstatt in situ auf die Nickel-Schichten aufgebracht, so verbreiterte sich die Mosaikbreite der Palladium-Schicht um ca. 20%. Es ist daher anzunehmen, dass eine Nickeloxid-Schicht bei ex-situ-Proben das Wachstum des Palladiums stört, obwohl mit XRD kein Nickeloxid nachgewiesen wurde. Um eine Nickeloxid-Bildung zu hemmen, wurde Palladium bei niedrigen Restgasdrücken direkt nach der Nickel-Deposition in situ deponiert.

Die 400 nm dicken Nickel-Schichten wurden bei 300°C mit einer Rate von $14 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ hergestellt. Hierauf wurden die 200 nm dicken Palladium-Schichten mit der gleichen Rate $14 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ deponiert. Die Mosaikbreite der Palladium-Schicht der Pd//Ni-Bilagen ist in Abb. 16 über der Depositionstemperatur aufgetragen. Bei einer Erhöhung der Temperatur verbessert sich die Epitaxie ähnlich wie bei der Deposition der Nickel-Schichten. Schichten die im Temperaturbereich $450^\circ\text{C} \leq T_s \leq 550^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, zeigen die gleiche Mosaikbreite wie die unterliegende Nickel-Schicht. Als optimal erwies sich eine Substrattemperatur von 450°C, da bei dieser Temperatur die Palladium-Schichten ähnlich glatt sind ($R_{\text{rms}} \approx 4 \text{ nm}$) und ähnliche Mosaikbreiten ($\Delta\omega \approx 0,3^\circ$) besitzen wie die unterliegenden Nickel-Schichten. Bei einer Erhöhung der Depositionstemperatur über $T_s \geq 550^\circ\text{C}$ wurde durch Interdiffusion zwischen Nickel und Palladium eine Legierungsbildung beobachtet. Diese Interdiffusion wird im nächsten Kapitel 4.1.3 genauer untersucht. Die Depositionsrate $\dot{n}_+ \approx 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ wurde nicht variiert, da bereits mit diesem Wert sehr glatte Schichten mit kleinen Mosaikbreiten hergestellt werden konnten.

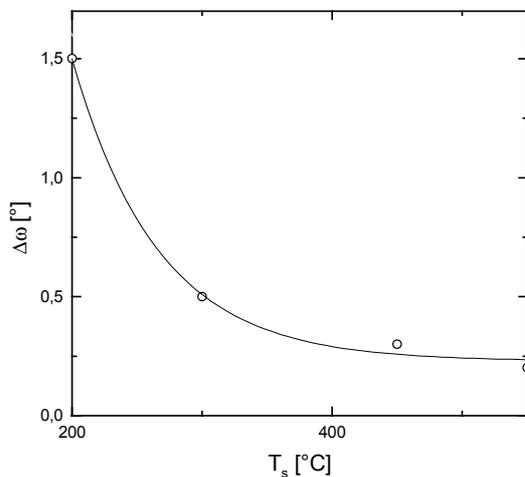


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite von auf Nickel-Schichten aufgedampften Palladium-Schichten

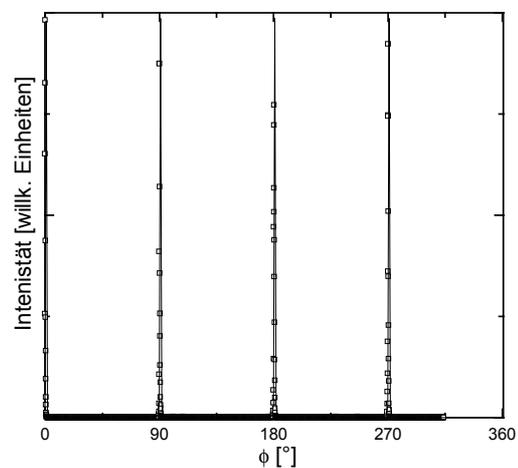


Abb. 17: ϕ -Scan einer Pd-Schicht, die mit optimierten Depositionsparametern auf einem Nickel-Film hergestellt wurde.

Eine Änderung der Palladium-Schichtdicke beeinflusste innerhalb des untersuchten Intervalls $10 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ weder die Epitaxie noch die Oberflä-

chenrauigkeit. Um die Pd//Ni-Bilage mit Palladium-Schichten auf Nickel-RABiTS-Bändern vergleichen zu können, muss die Palladium-Schicht möglichst dünn gegenüber der Nickel-Schicht sein (siehe Kapitel 4.1.4.5). Die Schichtdicke konnte jedoch nicht beliebig dünn gewählt werden, da sonst Nickel vor der CeO_2 -Deposition an die Schichtoberfläche diffundierte und dort oxidierte, wie im nächsten Kapitel 4.1.3 behandelt. Eine Palladium-Schichtdicke von $d \approx 200 \text{ nm}$ erwies sich als vorteilhaft, da sie im Vergleich zur Nickel-Schicht dünn, aber trotzdem dick genug ist, um eine Nickel-Oxidation zu verhindern.

Die hinsichtlich $\Delta\omega$ optimierten Palladium-Schichten zeigen auch innerhalb der Ebene eine sehr gute Textur, wie man im ϕ -Scan (Abb. 17) sieht.

4.1.3. Interdiffusionsvorgänge zwischen Palladium und Nickel

Werden Pd//Ni-Bilagen zur Deposition nachfolgender Schichten auf Depositionstemperatur erhitzt, so macht sich ab einer bestimmten Temperatur Interdiffusion zwischen Palladium und Nickel bemerkbar. Dadurch werden die Palladium-Schichten dünner, und es bildet sich eine Nickel-Palladium-Legierung. Sind alle Atome einer Palladium-Schicht in die Nickel-Schicht diffundiert, so befindet sich auf der Probenoberfläche kein Palladium mehr, sondern eine Ni-Pd-Legierung. Wird auf dieser Ni-Pd-Legierung eine keramische Schicht in Sauerstoff-Atmosphäre deponiert, so oxidiert Nickel auf der Substratoberfläche zu (111)-orientiertem NiO , das die epitaktischen Eigenschaften der nachfolgenden Schichten beeinträchtigt. Aus diesem Grund müssen Palladium-Schichten bei Pd//Ni-Bilagen eine Mindestdicke haben, und die nachfolgenden keramischen Schichten dürfen darauf nicht bei zu hohen Temperaturen aufgebracht werden.

In diesem Kapitel wird zuerst aus Literaturwerten (polykristalline Proben) der Temperaturbereich abgeschätzt, in dem keramische Schichten auf Pd//Ni-Bilagen hergestellt werden können, dann durch Ionenchannellingexperimente gezeigt, dass Interdiffusion schon bei niedrigen Temperaturen 450°C

und kleinen Depositionsdauern $t=20$ min nachgewiesen werden kann, und schließlich wird durch Temper-Experimente temperaturabhängig untersucht, wie sich die Interdiffusion bei epitaktischen Pd//Ni-Bilagen bemerkbar macht.

Die Interdiffusion der beiden Metalle ist wegen der Schmelzpunktdepression etwas konzentrationsabhängig; der Diffusionskoeffizient steigt mit der Temperatur entsprechend Gl. 4 bei einem Volumenanteil von 10% Palladium und 90% Nickel, von $D(T=895^\circ\text{C})=6,8 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ auf $D(T=1150^\circ\text{C})=1,87 \cdot 10^{-2} \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ [59]. Eigene Experimente zeigen, dass Palladium-Atome in Nickel diffundieren.

Da in der Literatur nur Diffusionskoeffizienten bei Temperaturen angegeben sind, die höher sind als die in dieser Arbeit verwendeten Depositionstemperaturen, wurden mit Gl. 4 Diffusionskoeffizienten polykristalliner Proben [59] auf tiefere Temperaturen $T_s=300^\circ\text{C}$, $T_s=500^\circ\text{C}$ und $T_s=700^\circ\text{C}$ extrapoliert. Aus den so erhaltenen Koeffizienten wurden die Bestandszeiten $t(T_s=500^\circ\text{C})=4$ h, $t(T_s=600^\circ\text{C})=20$ min und $t(T_s=700^\circ\text{C})=2$ min abgeschätzt, die angeben, wie lange es dauert bis alle Palladium-Atome aus einer 200 nm dicken Palladium-Schicht in die unterliegende Nickel-Schicht diffundieren und mit Nickel eine Ni-Pd-Legierung bilden. Dies bedeutet, dass wegen der Legierungsbildung die Oxid-Schichten auf Pd//Ni-Bilagen nur bei Temperaturen bis 600°C deponiert werden können, da sonst das Schichtwachstum der Oxid-Schicht beeinträchtigt wird.

Ionenchannelling-Experimente an optimierten Pd//Ni-Bilagen zeigen schon bei einer relativ niedrigen Depositionstemperatur von 450°C und kurzer Depositionsdauer von 30 min am Pd-Ni-Übergang ein erhöhtes Dechannelling, das auf Wachstumsstörungen schließen lässt:

In Abb. 18 sind RBS-Spektren zu sehen, bei denen eine Pd//Ni-Bilage einmal willkürlich und einmal (001)-ausgerichtet war. Die Pd//Ni-Mehrlage wurde mit den in den Kapiteln 4.1.1.2 und 4.1.2 angegebenen optimierten Parametern hergestellt.

Das an der willkürlich ausgerichteten Probe aufgenommene RBS-Spektrum zeigt zwei Maxima, aus deren Halbwertsbreite für Palladium und Nickel die Schichtdicken $d_{Pd}=440$ nm bzw. $d_{Ni}=220$ nm berechnet wurden. Man sieht im RBS-Spektrum der ausgerichteten Probe, dass das Dechannelling am Ni-Pd-Übergang relativ hoch ist und zur Oberfläche hin abnimmt. Dies bedeutet, dass die Schichtqualität der Palladium-Schicht an der Oberfläche deutlich besser ist als am Ni-Pd-Übergang. Da die epitaktischen Eigenschaften der unteren Schicht meistens besser sind als die der folgenden Schicht, ist anzunehmen, dass bereits eine epitaktische Palladium-Schicht vorhanden war, als sich Defektstruktur im Ni-Pd-Übergang bildete. Daher ist es wahrscheinlich, dass Defekte am Ni-Pd-Übergang durch Interdiffusionsvorgänge zwischen Nickel und Palladium verursacht werden, die sich schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen 450°C bemerkbar machen.

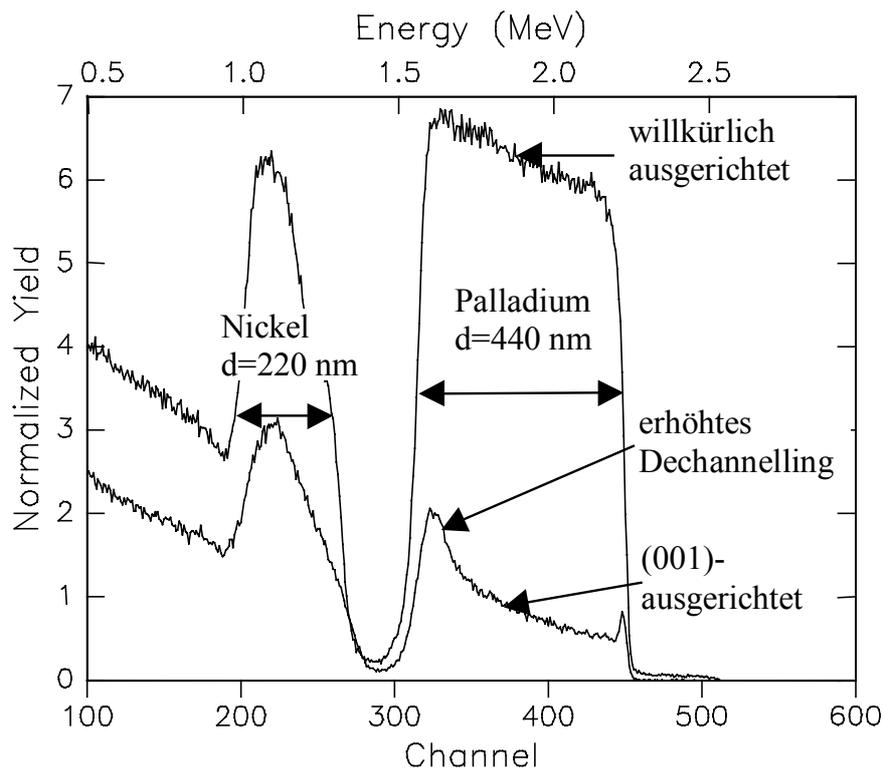


Abb. 18: RBS-Spektren an einer Pd//Ni-Bilage die einmal willkürlich und einmal (001)-ausgerichtet wurde

Depositionsparameter Pd: $T_s=450^{\circ}\text{C}$, $\dot{n}_+ \approx 15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$

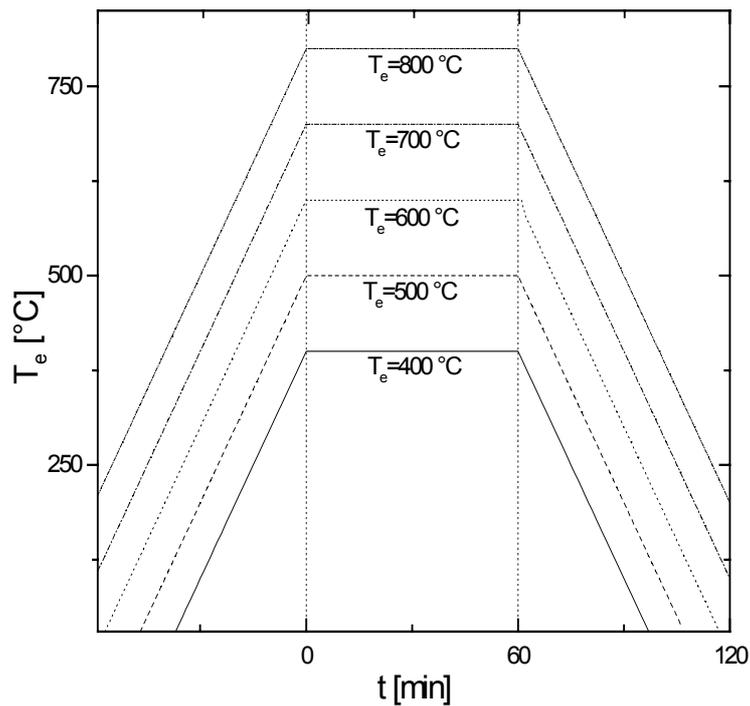


Abb. 19: Temperaturrampen zur Untersuchung der Interdiffusion zwischen Nickel und Palladium

Die Interdiffusion wurde röntgenographisch an epitaktischen Pd//Ni-Bilagen auf LAAL-Einkristallen einer Depositions-Charge, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, untersucht.

Die Bilagen wurden mit den in Kapiteln 4.1.1.2 und 4.1.2 angegebenen optimierten Parametern hergestellt. Als Substrat wurde LAAL anstelle von STO gewählt, da sonst ein möglicherweise vorhandener schwacher 002-Pd-Reflex wegen Überlappung mit dem starken 002-STO-Reflex nicht sichtbar wäre. In Abb. 19 sind die bei den verschiedenen Temperaturen von 400°C, 500°C, 600°C, 700°C und 800°C durchgeführten Temperaturrampen dargestellt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten wurden jeweils mit $\dot{T} = \pm 10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ gewählt, um definierte Versuchsbedingungen zu schaffen. Um Depositionsvorgänge zu simulieren, wurden die Proben 60 min lang auf der Temper-Temperatur T_e gehalten.

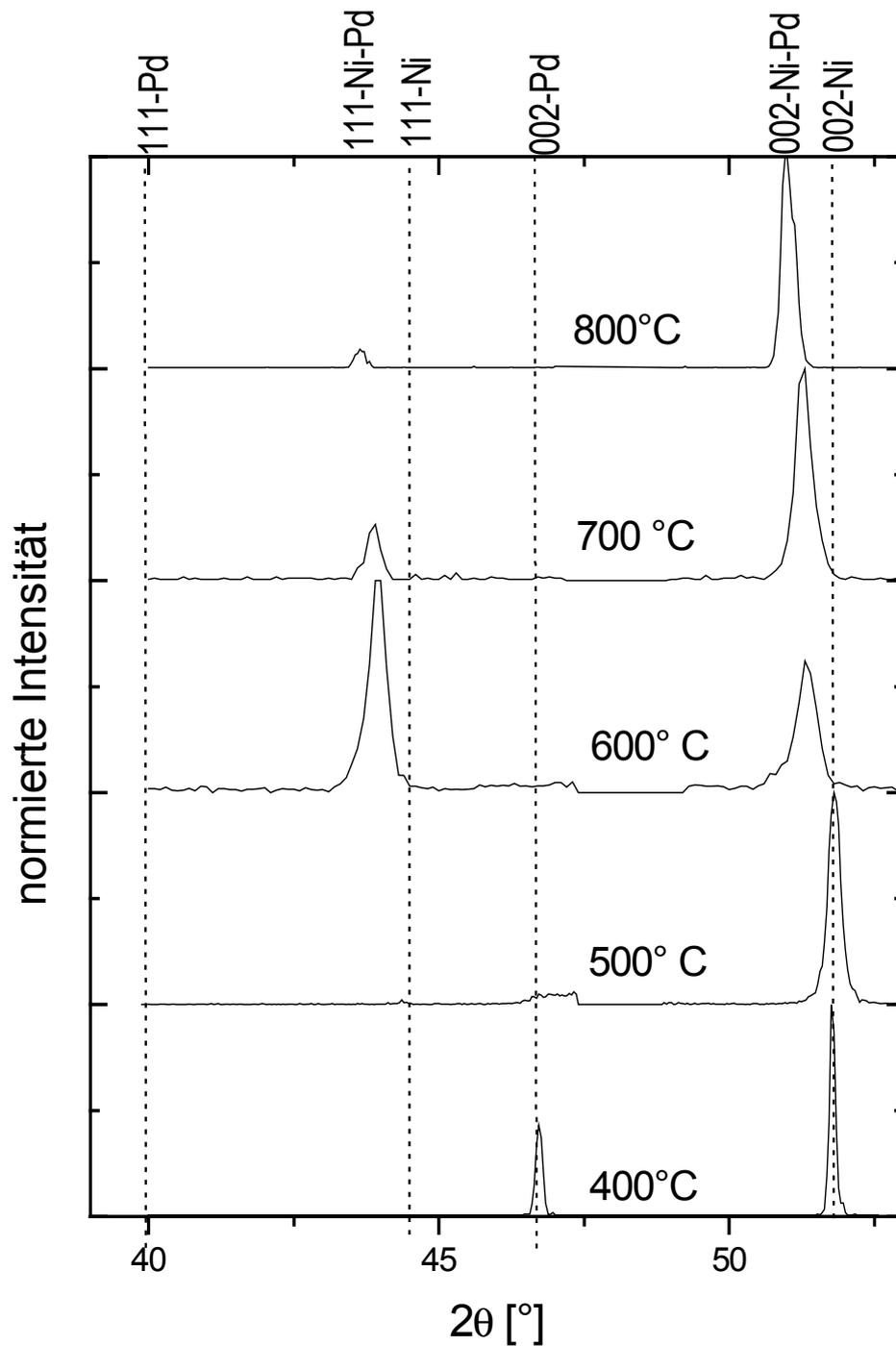


Abb. 20: θ - 2θ -Scans von bei verschiedenen Temperaturen getemperten Pd//Ni-Bilagen

Weil Gitterkonstante der Ni-Pd-Legierung beim Tempern mit zunehmender Temperatur zunimmt, wandert der Ni-Pd-002-Reflex nach links. Im mittleren Temperaturbereich tritt neben dem 002-Ni-Pd-Reflex ein 111-Ni-Pd-Reflex auf, der bei höheren Temperaturen kleiner wird, da sich dann die Ni-Pd-Legierung in (001)-Richtung epitaktisch ordnet.

In Abb. 20 sind die θ - 2θ -Scans von getemperten Pd//Ni Bilagen auf LAAL zu sehen. Der θ - 2θ -Scan einer bei 400°C getemperten Pd//Ni-Bilage unterscheidet sich nicht von θ - 2θ -Scans nicht getemperter Bilagen. Schon kurz oberhalb von 400°C ist der 002-Pd-Reflex um einiges kleiner und breiter geworden. Dies bedeutet, dass bereits ein Großteil des Palladiums in die Nickel-Schicht diffundiert ist. Man sieht, dass mit zunehmender Temperatur immer mehr Palladium in das Nickel diffundiert. Dadurch nimmt die Gitterkonstante der Ni-Pd-Legierung zu und der 002-Ni-Pd-Legierungsreflex wandert mit zunehmender Temperatur immer mehr nach links. Ab ca. 600°C nimmt die Intensität des 002-Ni-Pd-Reflexes ab, dafür erscheint ein 111-Ni-Pd-Reflexes. Dies bedeutet, dass wegen Interdiffusion die epitaktische Qualität der Schichten gestört wird. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C wird der Diffusionskoeffizient D groß genug, dass sich die Ni-Pd-Legierung wieder in (001)-Richtung epitaktisch ordnet. Trotzdem sind in den θ - 2θ -Scans immer noch 111-Ni-Pd-Anteile zu sehen.

In Abb. 21 sind die aus den θ - 2θ -Messungen errechneten Gitterkonstanten und die mit den ω -Scans gemessenen Mosaikbreiten dargestellt. Die Gitterkonstante verläuft linear mit der Temperatur. Die Mosaikbreite ist anfangs sehr klein, steigt bei 600°C um eine Größenordnung auf $\Delta\omega = 3^\circ$ an und nimmt dann für höhere Temperaturen bis auf $\Delta\omega = 1,3^\circ$ ab, da sich dann die Ni-Pd-Legierung wieder ordnet.

Dieser Vorgang wird bei mit Palladium beschichteten Nickel-RABiTS-Folien nicht beobachtet. Da in diesem Fall viel mehr Nickel als Palladium vorhanden ist, übt das Palladium kaum einen Einfluss auf die Nickel-Folie aus.

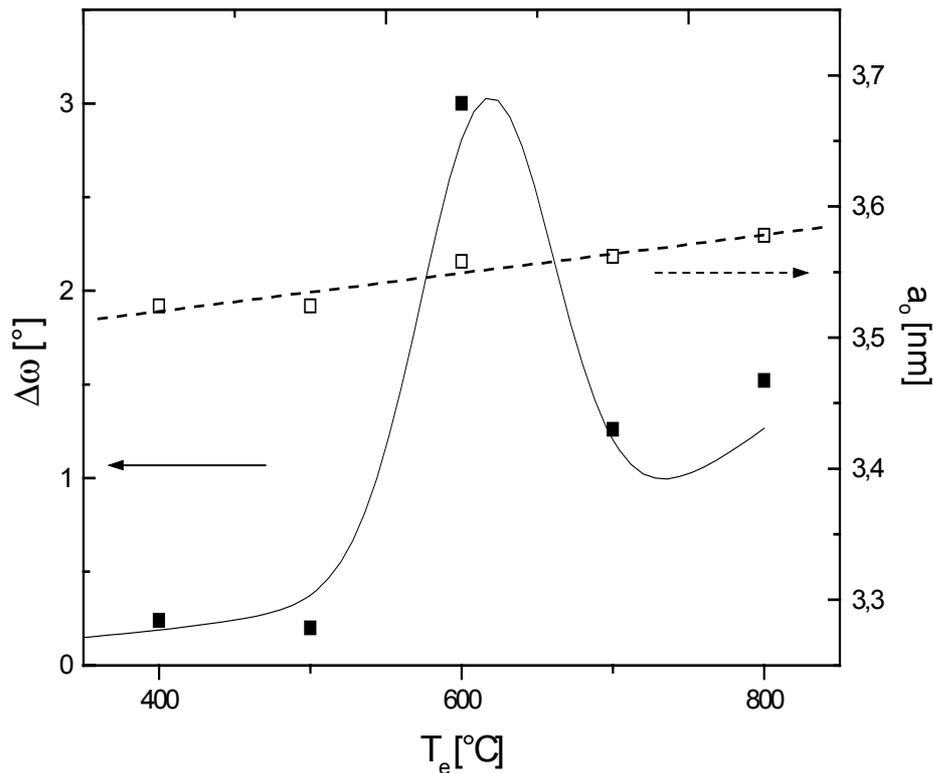


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und der Gitterkonstante a_0 von getemperten Pd//Ni-Bilagen

Im Temperaturbereich $T_s \approx 600^\circ\text{C}$ stört die Interdiffusion zwischen Nickel und Palladium die Epitaxie der Pd//Ni-Bilage. Bei Temperaturen $T_s \geq 700^\circ\text{C}$ ist der Diffusionskoeffizient groß genug, dass sich die Ni-Pd-Legierung wieder in (001)-Richtung ordnet.

4.1.4. Deposition epitaktischer CeO_2 -Schichten auf Palladium//Nickel-Bilagen (CeO_2 //Pd//Ni)

Zur Herstellung von CeO_2 -Schichten auf Pd//Ni-Bilagen wurden folgende Depositionsverfahren getestet:

- Reaktives Aufdampfen von CeO_2 durch Verdampfen von Cer aus einem Wolfram-Schiffchen in Sauerstoff-Atmosphäre
- Reaktives Aufdampfen von CeO_2 durch Verdampfen von Cer mit einer Elektronenstrahlkanone in Sauerstoff-Atmosphäre
- Reaktives RF-Sputtern von CeO_2 in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre

Das Hauptproblem bei der Herstellung der CeO₂-Schichten auf Pd//Ni-Bilagen bestand darin, die konkurrierende (111)-Orientierung reproduzierbar zu verhindern. Die besten CeO₂-Schichten wurden auf Pd//Ni-Bilagen durch reaktives Aufdampfen aus einem Wolfram-Schiffchen hergestellt. Sie zeigten keine mit XRD nachweisbare (111)-CeO₂-Orientierung und hatten Mosaikbreiten $\Delta\omega < 2^\circ$. Sie wurden durch schlagartiges Verdampfen einer abgewogenen Menge Cer (50 mg) bei einer Depositionstemperatur von 450°C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,5 Pa hergestellt. In Kapitel 4.1.4.1 werden die verschiedenen Untersuchungen beschrieben, die durchgeführt wurden, um das CeO₂-Wachstum auf Pd//Ni-Bilagen, besonders die Bildung von (111)-orientiertem CeO₂ besser zu verstehen. So wurde beispielsweise untersucht, ob bei gegebenem Sauerstoff-Partialdruck Palladium oxidiert und was passiert, wenn der CeO₂-Film auf keramischen anstatt auf Palladium-Schichten deponiert wird. In den weiteren Kapiteln werden die Schritte der Optimierung der CeO₂-Schichtqualität mit den oben beschriebenen Depositionsverfahren reaktives Aufdampfen aus Wolfram-Schiffchen 4.1.4.3, reaktives Aufdampfen mit einer Elektronenstrahlkanone 4.1.4.4 und reaktive Kathodenzerstäubung mit einem Invertierten Zylinder-Magnetron (IZM) 4.1.4.5 behandelt.

4.1.4.1 Voruntersuchungen zum Verständnis des CeO₂-Schichtwachstums auf Pd//Ni-Bilagen

Um die möglichen Begleiterscheinungen beim CeO₂-Wachstum auf Pd//Ni Bilagen besser zu verstehen, wurden folgende Experimente durchgeführt:

- Eine Palladium-Schicht wurde in Sauerstoffatmosphäre getempert und dann mit XRD auf PdO-Bildung untersucht.
- CeO₂-Schichten wurden auf STO-Substraten hergestellt und mit CeO₂-Schichten verglichen, die auf Palladium-Oberflächen deponiert wurden.
- Palladium-Schichten wurden auf CeO₂-Oberflächen deponiert, um zu untersuchen, ob Wachstumsstörungen am CeO₂-Pd-Übergang das Schichtwachstum der oben liegenden Schicht beeinträchtigen.

Da eine PdO-Bildung das Wachstum nachfolgender epitaktischer Schichten stören kann, wurde die PdO-Bildung untersucht. Hierzu wurde ein polykristalliner Palladium-Film 60 min lang, bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,5 Pa und der Substrattemperatur von 500°C getempert, d.h. bei Parametern, bei denen sonst CeO₂-Schichten auf Pd//Ni-Bilagen hergestellt wurden. Nach dem Temperschnitt wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,5 Pa abgekühlt.

Ein anschließender θ -2 θ -Scan der Probe zeigte keine PdO-Reflexe. Es kann sich daher höchstens eine sehr dünne Palladiumoxid-Schicht gebildet haben. Dieses Ergebnis ist gut mit den extrapolierten Dissoziationsdrücken (Kapitel 2.5.2) vereinbar, nach denen eine Palladiumoxid-Bildung lediglich während der Abkühlphase möglich ist.

CeO₂-Schichten wurden durch Kathodenzerstäubung und reaktives Aufdampfen auf STO-Substraten hergestellt. Die STO-Einkristalle wurden anstelle von Palladium-Schichten gewählt, weil die Gitterkonstante von STO mit $a_0 \approx 3,91 \text{ \AA}$ ähnlich der Gitterkonstante des Palladiums von $a_0 \approx 3,89 \text{ \AA}$ ist.

Die hergestellten CeO₂-Schichten zeigten unabhängig vom Depositionsverfahren und Atmosphäre mit den Prozessbedingungen ($T_s > 400 \text{ °C}$, $\dot{n}_+ < 30 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$) gute epitaktische Eigenschaften, waren ausschließlich wie gewünscht (001)-orientiert und hatten Mosaikbreiten von $\Delta\omega < 0,8^\circ$. Bei reaktiv mit einer Elektronenstrahlkanone aufgedampften und durch IZM-Sputtern hergestellten CeO₂-Schichten wurde auf STO-Substraten im gesamten untersuchten Dickenbereich $10 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ keine Schichtdickenabhängigkeit der epitaktischen Eigenschaften gefunden. Dagegen zeigte sich eine deutliche Beeinträchtigung der epitaktischen Eigenschaften für $d_{sQ} > 70 \text{ nm}$, wenn die CeO₂-Schichten mit Wolfram-Schiffchen hergestellt wurden. Dies kann damit erklärt werden, dass beim Aufdampfen aus einem Wolfram-Schiffchen die Aufdampfrate wie die Schichtdicke d_{sQ} von der verdampften Menge abhängt.

In Abb. 22 ist die Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO_2 -Schichten über der Temperatur aufgetragen. Die CeO_2 -Schichten wurden mit dem in Kapitel 4.1.4.3 beschriebenen Verfahren reaktiv aufgedampft und waren ca. 10 nm dick.

Man sieht, dass alle CeO_2 -Schichten, die bei Temperaturen $T_s > 400^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, kleine Mosaikbreiten $\Delta\omega < 0,8^\circ$ besitzen. Die CeO_2 -Schichten besitzen neben der gewünschten (001)- keine anderen konkurrierenden Orientierungen. Für Temperaturen $T < 400^\circ\text{C}$ nimmt die Mosaikbreite deutlich zu, da dann die Bildung von $\delta\text{-CeO}_2$ das Schichtwachstum stört (siehe Kapitel 2.4.4).

In Abb. 23 ist Depositionsratenabhängigkeit der Mosaikbreite und des (111)-Orientierungsanteils von auf STO hergestellten CeO_2 -Schichten aufgetragen. Die CeO_2 -Schichten sind ca. 50 nm dick und wurden bei einer Depositionstemperatur von 500°C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,5 Pa hergestellt. Das Verfahren wird im Kapitel 4.1.4.4 genauer beschrieben.

Für Depositionsraten $1 \leq \dot{n}_+ \leq 30 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ variiert die Mosaikbreite kaum und ist mit $\Delta\omega \leq 1^\circ$ relativ klein. Wird die Depositionsrate \dot{n}_+ von $30 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ auf $160 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ erhöht, so ändern sich die epitaktischen Eigenschaften des CeO_2 -Films deutlich: Die an den (001)-orientierten Körnern gemessene Mosaikbreite steigt von $\Delta\omega=0,8^\circ$ auf $\Delta\omega=3^\circ$ und der (111)- CeO_2 -Orientierungsanteil erhöht sich von 0% auf 99%.

Aus Abb. 23 entnimmt man, dass bei 500°C ab einer Depositionsrate von $\dot{n}_+^* = 66 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \approx 8 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$ die epitaktischen Eigenschaften der CeO_2 -Schichten deutlich beeinträchtigt werden. Mit der Abschätzung, dass die aus dieser Depositionsrate berechnete Monolagenzeit gleich der Diffusionszeit ist, ergibt sich mit Gl. 2 eine Oberflächen-Selbstdiffusionsenergie für CeO_2 von $E_d \approx 1,7 \text{ eV}$.

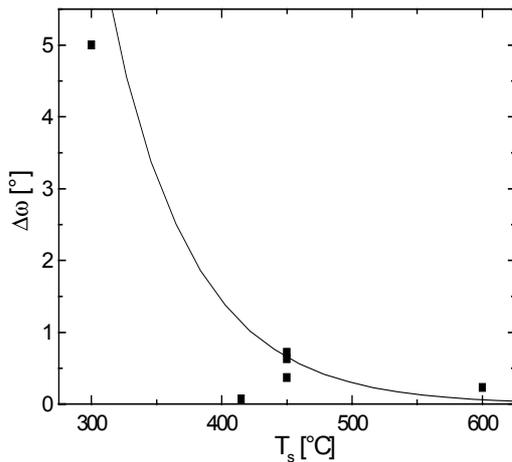


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO_2 -Schichten, die auf STO mit einem Wolfram-Schiffchen reaktiv aufgedampft wurden

$d=10 \text{ nm}$, $p(\text{O}_2)=0,5 \text{ Pa}$

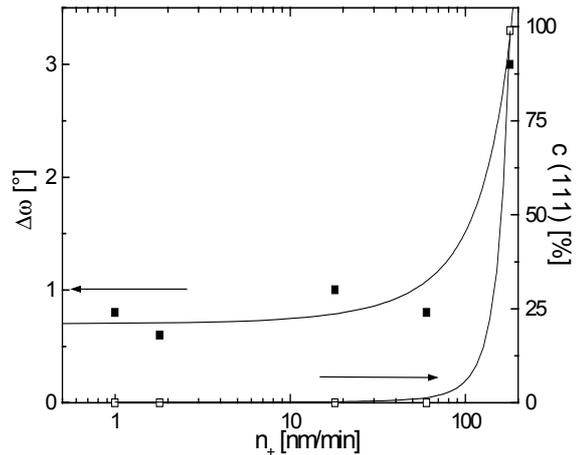


Abb. 23: Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und des (111)-Orientierungsanteils bei CeO_2 -Schichten, die auf STO mit der Elektronenstrahlkanone reaktiv aufgedampft wurden

$T_s=500^\circ\text{C}$; $d=50 \text{ nm}$, $p(\text{O}_2)=0,5 \text{ Pa}$

Um zu testen, ob mögliche Wachstumsstörungen am Palladium- CeO_2 -Übergang die Schichtqualität einer nachfolgenden Schicht beeinträchtigen können, wurde die Schichtfolge $\text{CeO}_2//\text{Pd}$ umgekehrt, d.h. Palladium wurde auf CeO_2 -Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen von $T_s=500^\circ\text{C}$ und $T_s=700^\circ\text{C}$ und einer Depositionsrate von $\dot{n}_+ = 30 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ aufgedampft. Dabei zeigte es sich, dass alle Palladium-Schichten reines (001)-Wachstum aufwiesen und die Mosaikbreiten $\Delta\omega$ der Palladium-Schichten mit denen der unterliegenden CeO_2 -Schichten innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmten. Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass bei $\text{CeO}_2//\text{Pd}$ -Übergängen keine größeren Wachstumsstörungen vorhanden sind.

Zur Abschätzung der Adsorptionsenergie wurde die Oberflächenstruktur der bei 700°C deponierten Palladium-Schicht mit einem AFM untersucht. Dabei zeigte die Palladium-Oberfläche eine ähnliche Tröpfchen- und Mäanderstruktur wie Nickel-Schichten, die bei 700°C auf STO-Substraten deponiert wurden. An kleinen Clustern, die ähnlich aussahen wie in Abb. 1 skizziert, wurde mit dem AFM ein Kontaktwinkel $\theta \approx 44^\circ$ zwischen Palladium und CeO_2 ab-

geschätzt. Aus der Oberflächenenergie von Palladium pro Atom $A_{\text{Ag}} = 0,67 \text{ eV}$ [38, Seite 65] und dem Kontaktwinkel ergibt sich mit Gl. 8 eine Abschätzung der Adsorptionsenergie von $E_a = 1,2 \text{ eV}$. Weil die so abgeschätzte Adsorptionsenergie $E_a = 1,2 \text{ eV} \ll \frac{1}{2}H$ zwischen Palladium und CeO_2 im Vergleich zur Bildungsenthalpie von CeO_2 klein ist, wächst CeO_2 höchstwahrscheinlich durch Inselwachstum auf Palladium auf.

Tabelle 3 Wichtige Parameter zur Herstellung epitaktischer Schichten von Nickel auf STO-Oberflächen bzw. CeO_2 auf Pd-Oberflächen

Deponierter Film auf Substrat	Gitterfehl-anpassung Δf	Adsorptions-energie E_a	Diffusions-energie E_d	Bildungs-enthalpie H
Nickel auf STO	Ni \leftrightarrow STO: 10%	Ni \leftrightarrow STO: $\approx 0,8 \text{ eV}$	Ni \leftrightarrow Ni: $\approx 1,3 \text{ eV}$	Ni: $4,2 \text{ eV}$ [7]
CeO_2 auf Palladium	$\text{CeO}_2 \leftrightarrow$ Pd: 3%	$\text{CeO}_2 \leftrightarrow$ Pd: $\approx 1,2 \text{ eV}$	$\text{CeO}_2 \leftrightarrow$ CeO_2 : $\approx 1,7 \text{ eV}$	CeO_2 : 11 eV [28]

In Tabelle 3 sind die Parameter für die Nickel-Deposition auf STO und für die CeO_2 -Deposition auf Palladium zusammengefasst, die zur Herstellung epitaktischer Schichten wichtig sind. Im Folgenden wird diskutiert, welche Gründe dafür gefunden werden können, dass CeO_2 -Schichten auf Palladium-Oberflächen oft einen hohen, Nickel-Schichten auf STO-Substraten dagegen keinen (111)-Orientierungsanteil haben.

Auffallend ist, dass CeO_2 -Schichten mit relativ hohen Raten auf STO-Substraten aufgedampft werden können, ohne dass sich die epitaktischen Eigenschaften verschlechtern. Die aus den Depositionsraten abgeschätzte Diffusionsenergie $E_d \approx 1,7 \text{ eV}$ ist daher im Vergleich zur Bildungsenthalpie von CeO_2 klein. Die in Tabelle 3 für Nickel angegebene Diffusions- bzw. Adsorptionsenergie unterscheidet sich, kaum von dem entsprechenden Wert für CeO_2 . Zwischen CeO_2 und Palladium ist die Gitterfehl-anpassung kleiner als zwischen Nickel und STO.

Betrachtet man zunächst ausschließlich diese Werte, so ist es erstaunlich, dass aufgedampfte Nickel-Schichten keinen (111)-Orientierungsanteil, deponierte CeO₂-Schichten dagegen leicht einen (111)-Orientierungsanteil haben. Die in diesem Kapitel durchgeführten Voruntersuchungen zeigen, dass es unwahrscheinlich ist, dass eine Palladiumoxid-Bildung bzw. Wechselwirkungen zwischen Palladium und CeO₂ einen hohen (111)-Orientierungsanteil von CeO₂ verursachen. Beim Aufdampfverfahren ist es relativ unwahrscheinlich, dass chemische Reaktionen zwischen metallischem Cer und Palladium das (111)-Wachstum verursachen, da gesputterte CeO₂-Schichten auf Palladium-Schichten auch bei relativ hohen Sauerstoffpartialdrücken von 1,5 Pa einen hohen (111)-Orientierungsanteil zeigen können (siehe Kapitel 4.1.4.5).

Eine Bildung von (111)-orientiertem CeO₂ wird eher verständlich, wenn man die hohe Bildungsenthalpie H von CeO₂ berücksichtigt:

Für CeO₂ auf Palladium ist das Verhältnis aus der Adsorptionsenergie (Film↔Substrat) und Bildungsenthalpie H (Film) mit $\frac{E_a}{H} = 10\%$ um einen Faktor 2 kleiner als für Nickel auf STO. Kleine Verhältnisse $\frac{E_a}{H}$ behindern die Bildung epitaktischer Schichten, da dann Kräfte innerhalb des deponierten Films gegenüber Kräften zwischen Substrat und Film zu sehr dominieren [7, Seite 488].

Bei fcc-Metallen dominiert bei kleinen Adsorptionsenergien und großen Bildungsenthalpien die (111)-Orientierung, da durch die hexagonal dichteste Packung (hcp) Energie gewonnen werden kann. Wahrscheinlich wird bei CeO₂-Schichten die (111)-Orientierung aus einem ähnlichen Grund bevorzugt.

4.1.4.2 Reaktives Aufdampfen von Cer in Sauerstoffatmosphäre

Beim Aufdampfen aus dem Wolframschiffchen und mit der Elektronenstrahlkanone zeigte es sich, dass unabhängig von Substrat und Verfahren, der Sauerstoff-Partialdruck größer sein musste als 0,5 Pa, da sonst kein CeO₂ mit XRD nachgewiesen werden konnte, obwohl entsprechend dem Phasendiagramm für CeO_{2-δ} in Kapitel 2.4.4 sich CeO₂ auch bei kleineren Sauerstoff-

Partialdrücken bilden müsste. Wurde CeO_2 auf Palladium bei zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken gedampft, so verfärbte sich die Oberfläche metallisch gelb und es zeigten sich bei θ - 2θ -Scans Reflexe bei den 2θ -Werten $21,37^\circ$, $43,74^\circ$ und $96,70^\circ$, die gut mit den Reflexen von (100)-orientiertem CePd_3 (kubisch $a_0=4,136 \text{ \AA}$ [60]) übereinstimmen. Die an diesen Reflexen gemessene Mosaikbreite $\Delta\omega$ beträgt $2,4^\circ$.

Diese Beobachtung wird folgendermaßen interpretiert: Bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks um eine Größenordnung von $0,5 \text{ Pa}$ auf $0,05 \text{ Pa}$, bleibt zwar die Gasrate $\dot{n}_{\text{gas}}(p(\text{O}_2)=0,05 \text{ Pa})=30 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$ größer als die Depositionsrate, aber es vergrößert sich das Verhältnis von Abstand zwischen Tiegel und Substrat zu mittlerer freier Weglänge $\frac{\ell_{\text{TS}}}{\Lambda_{\text{mfw}}}$:

Aus der Gastemperatur $T_{\text{gas}}=300 \text{ K}$, dem Sauerstoff-Partialdruck von $0,5 \text{ Pa}$, dem Stoßquerschnitt $A_{\text{Stoß}}=24 \text{ \AA}^2$ und dem Abstand zwischen Tiegel und Substrat $\ell_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$, errechnet sich mit Gl. 13 eine mittlere freie Weglänge von $\Lambda_{\text{mfw}}\approx 3 \text{ cm}$ und mit Gl. 14 eine Stoßwahrscheinlichkeit von $w_{\text{stoß}}=99,7\%$. Ist der Gasdruck um eine Größenordnung kleiner, so steigt die mittlere freie Weglänge auf $\Lambda_{\text{mfw}}\approx 30 \text{ cm}$ und die Stoßwahrscheinlichkeit verkleinert sich auf $w_{\text{stoß}}=43 \%$. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit deutlich, dass metallisches Cer anstelle von CeO_2 auf die Palladiumoberfläche auftrifft und dort mit Palladium reagiert.

Um bei gegebenen Sauerstoffpartialdruck das Verhältnis $\frac{\ell_{\text{TS}}}{\Lambda_{\text{mfw}}}$ zu erhöhen,

könnte man den Abstand zwischen Tiegel und Substrat vergrößern. Dies war jedoch aus Platzgründen nicht möglich. Eine Erhöhung des Sauerstoffgasdruckes zeigte keine Verbesserung der epitaktischen Eigenschaften der CeO_2 -Schicht, sie beschleunigte lediglich die Zerstörung des Wolfram-Filaments bzw. des Wolfram-Schiffchens. Daher war beim Aufdampfverfahren der technisch realisierbare Kompromiss ein Sauerstoff-Partialdruck von $0,5 \text{ Pa}$.

4.1.4.3 Aufdampfen von Cer aus Wolfram-Schiffchen

Die CeO₂-Schichten wurden durch Aufdampfen von Cer aus Wolfram-Schiffchen in situ auf Pd//Ni-Bilagen hergestellt, indem in das Wolfram-Schiffchen eine abgewogene Menge Cer gegeben und dann in Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 0,5 Pa verdampft wurde. Bei T_s=450°C und einer Verdampfungsmenge von 50 mg konnten (001)-orientierte CeO₂-Schichten mit guten epitaktischen Eigenschaften deponiert werden.

Die Rate konnte nicht genau gesteuert werden, weil bei zu niedrigen Heizleistungen kein Cer verdampfte, dagegen bei einer geringfügig höheren Heizleistung die Aufdampfrate schlagartig zunahm. Wahrscheinlich wurde das Verdampfen des Cers bei zu geringen Heizleistungen durch eine Oxidhaut der Cer-Oberfläche behindert. Um die Schichtdicke und Aufdampfrate steuern zu können, wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Erhitzen des Heiztischs im Vakuum auf Depositionstemperatur
- Einstellung des Sauerstoffdrucks und Öffnen der Blende
- Verdampfen der gesamten Cer-Menge

Da die Aufdampfrate nicht konstant war, wird im Folgenden statt der Aufdampfrate die mit dem Schwingquarz gemessene Schichtdicke angegeben. Nach 5 min war die gesamte Cer-Menge verdampft, woraus sich eine mittlere Aufdampfrate im Bereich $1 \frac{\text{Monolage}}{\text{min}} \leq \bar{n}_+ \leq 2 \frac{\text{Monolagen}}{\text{min}}$ ergibt. Da der Großteil des Cers schon nach kürzerer Zeit ≈ 10 s verdampft war, waren die maximalen Aufdampfraten um einiges höher als die mittleren Aufdampfraten.

Die Abhängigkeit zwischen den mit einem Schwingquarz gemessenen Schichtdicken und den epitaktischen Eigenschaften ist in Abb. 24 dargestellt. Die Depositionstemperatur der CeO₂-Schichten 450°C. Der Sauerstoff-Partialdruck betrug 0,5 Pa. Die Mosaikbreite der Proben variiert kaum und ist mit $\Delta\omega \approx 1,8^\circ$ für Schichtdicken $d_{SQ} \geq 70$ nm klein genug, dagegen streut der (001)-CeO₂-Orientierungsanteil stark zwischen $30\% < c_{001} < 100\%$ und nimmt

mit zunehmender Schichtdicke ab. Waren die mit dem Schwingquarz gemessenen Schichtdicken kleiner als $d_{sQ} < 70$ nm, so war bei manchen Proben kein oder lediglich ein CeO_2 -Film mit schlechten epitaktischen Eigenschaften nachweisbar und die Oberfläche der Probe verfärbte sich dunkelviolett. Auf diesen Proben konnte man auch nachfolgend keine guten epitaktischen CeO_2 -Schichten herstellen. Wahrscheinlich war in diesem Fall die Aufdampf-
rate und -menge (siehe Kapitel 4.1.4.5 und siehe Seite 9 oben) zu klein, infolge dessen sich kein epitaktischer CeO_2 - Film bildete.

In Abb. 25 ist die Abhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und des Orientierungsanteils c_{001} der CeO_2 -Schichten von der Substrattemperatur bei $CeO_2//Pd//Ni$ -Mehrlagen dargestellt. Die CeO_2 -Schichten waren $40 \text{ nm} \leq d_{sQ} \leq 90$ nm dick und wurden bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,5 Pa hergestellt. Der (001)-Anteil nimmt mit der Substrattemperatur ab. Im Temperaturbereich $350^\circ\text{C} \leq T_s \leq 500^\circ\text{C}$ können CeO_2 -Schichten mit $c_{001} \leq 97\%$ hergestellt werden. Eine Erklärungsmöglichkeit für die deutliche Abnahme des (001)-Anteils ab $T_s > 500^\circ\text{C}$, kann die ab dieser Temperatur auftretende Interdiffusion zwischen Palladium und Nickel sein (siehe Kapitel 4.1.3). Ein weiterer möglicher Grund ist, dass eine dünne PdO-Schicht auf Palladium notwendig ist, damit die CeO_2 -Schicht hierauf (001)-orientiert aufwächst wie in Kapitel 4.1.4.5 weiter ausgeführt, da PdO bei gegebenem Sauerstoff-Partialdruck im oberen Temperaturbereich $T_s > 450^\circ\text{C}$ instabil, bei tiefen Temperaturen dagegen stabil ist.

Die Mosaikbreite zeigt eine mit der Depositionstemperatur abnehmende Tendenz, was u.a. damit erklärt werden kann, dass unterhalb von 400°C sich die störende δ - CeO_2 -Phase bildet.

Wie man aus Abb. 24 und Abb. 25 entnimmt, wurden die besten epitaktischen Eigenschaften mit einer Depositionstemperatur von 450°C und mit Dicken $70 \text{ nm} \leq d_{sQ} \leq 75$ nm erzielt.

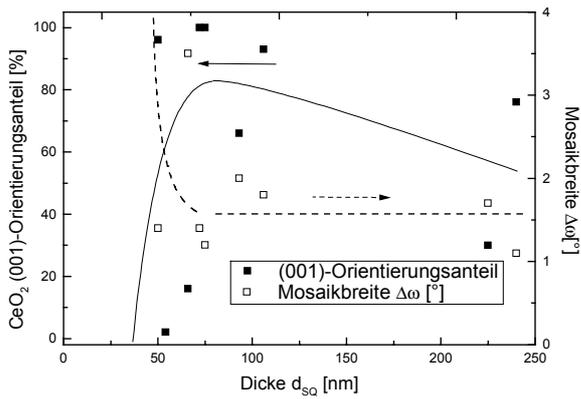


Abb. 24: Schichtdickenabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und des (001)-Orientierungsanteils bei CeO_2 -Schichten, die auf Pd//Ni-Bilagen mit einem Wolfram-Schiffchen reaktiv aufgedampft wurden

Die eingezeichneten Linien sollen das Auge führen.

Depositionstemperatur: $T_s=450^\circ\text{C}$,
Sauerstoff-Partialdruck: $p(\text{O}_2)=0,5\text{ Pa}$

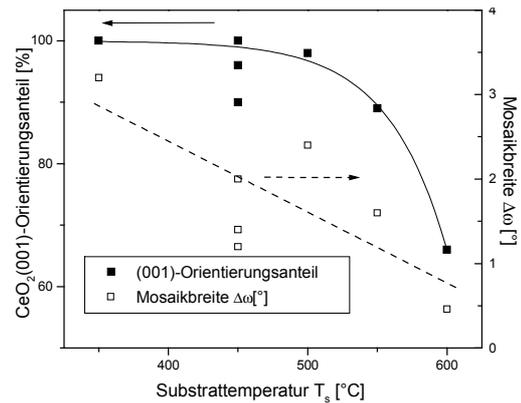


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO_2 -Schichten, die auf Pd//Ni-Bilagen mit einem Wolfram-Schiffchen reaktiv aufgedampft wurden

Die eingezeichneten Linien sollen das Auge führen.

Schichtdicke: $40\text{ nm} \leq d_{sQ} \leq 90\text{ nm}$
Sauerstoff-Partialdruck: $p(\text{O}_2)=0,5\text{ Pa}$

In Abb. 26 ist der θ - 2θ -Scan einer CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlage gezeigt. Die CeO_2 -Schicht ist $d_{sQ}=72\text{ nm}$ dick und wurde bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $0,5\text{ Pa}$ und einer Substrattemperatur von 450°C hergestellt. Die STO-Reflexe sind ausgeblendet. Es ist neben den 00ℓ -Reflexen der einzelnen Materialien ein sehr schwacher 111 -NiO-Reflex ($2\theta=37,4^\circ$), aber kein 111 - CeO_2 -Reflex zu sehen. Zwischen dem 002 -Ni- und dem 002 -Pd-Reflex bleibt die Intensität noch recht hoch, weil sich wegen Interdiffusion am Ni-Pd-Übergang eine Ni-Pd-Legierung gebildet hat.

In Abb. 27 sind vier ω -Scans, die bei den Winkeln $2\theta_1=33,16^\circ$ und $2\theta_1'=34,16^\circ$ bzw. $2\theta_2=28,58^\circ$ und $2\theta_2'=29,58^\circ$ gemessen wurden. Sie zeigen, dass das CeO_2 (001)-orientiert ist und die Mosaikbreite mit $\Delta\omega=1,1^\circ$ kaum größer ist als die Mosaikbreiten der CeO_2 -Schichten, die auf STO-Substraten deponiert wurden

und dass der (111)-Orientierungsanteil von CeO_2 unterhalb der Nachweisgrenze ist.

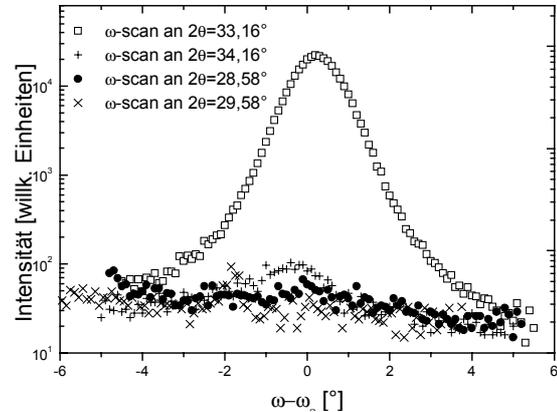
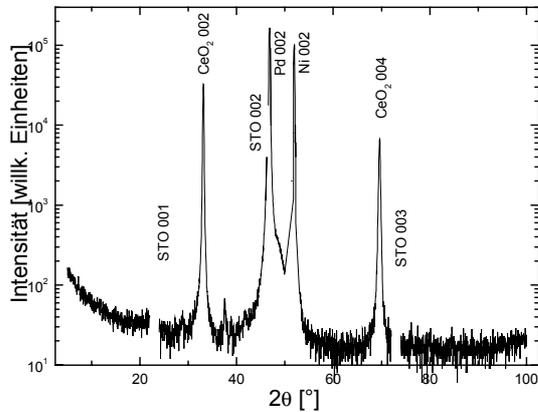


Abb. 26: θ - 2θ -Scans an CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlagen
Abb. 27: ω -Scans an θ_1 , θ'_1 , θ_2 und θ'_2 zur Bestimmung des (111)- CeO_2 -Anteils bei CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlagen

Depositionsparameter für CeO_2 :
 $p(\text{O}_2)=0,5 \text{ Pa}$, $T_s=450^\circ\text{C}$

(gleiche Probe wie in Abb. 26)

Abb. 28 zeigt eine ϕ -Verteilung des CeO_2 -Films der in Abb. 27 dargestellten Probe im Bereich $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$. Man sieht entsprechend der vierzähligen Symmetrie genau vier Reflexe bei 0° , 90° , 180° und 270° und sonst keine weiteren. Dies bedeutet, dass der CeO_2 -Film keine störenden in der Filmebene verdrehten Wachstumsrichtungen besitzt. In Abb. 29 sind die Reflexe der unterschiedlichen Schichten zum Vergleich übereinander dargestellt: Die Verbreiterung der Halbwertsbreite $\Delta\phi$ nimmt zwischen Palladium und CeO_2 am stärksten zu. Für Palladium ist dem $\Delta\phi$ -Wert nicht zu trauen, da sich die Reflexe von Palladium und STO überlappen.

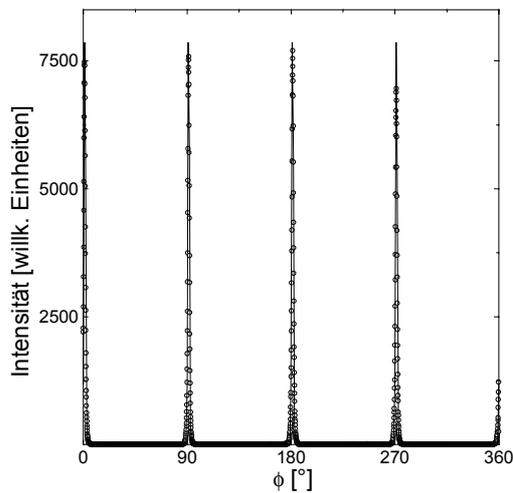


Abb. 28: ϕ -Scan an 111-CeO₂ bei einer CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

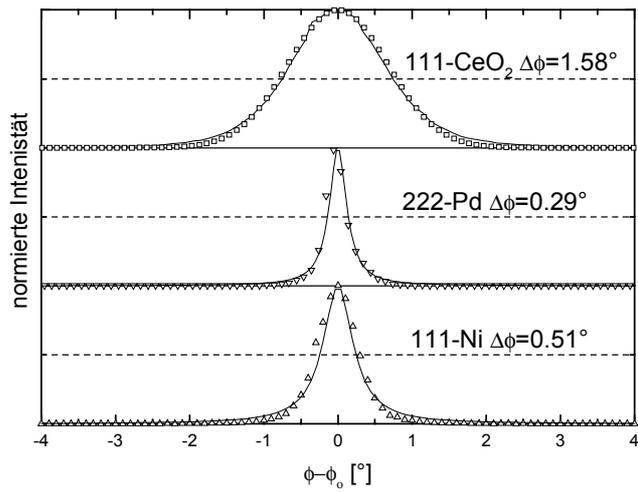


Abb. 29: Vergleich von ϕ -Scans an 111-Ni, 222-Pd und 111-CeO₂ bei einer CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

Das AFM-Oberflächenprofil in Abb. 30 dieser CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage zeigt 10 nm hohe und 250 nm breite kachelartige Strukturen, wodurch die Oberflächenrauigkeit auf $R_{rms} \approx 26$ nm ansteigt. Die gute Übereinstimmung der Kachelbreite mit der Migrationslänge $\Lambda_D \approx 180$ nm (siehe Gl. 2 und Gl. 4) von CeO₂ auf Palladium, ist ein weiterer Hinweis für ein Inselwachstum von CeO₂ auf Palladium.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch reaktives Verdampfen von Cer aus dem Wolfram-Schiffchen glatte und rein (001)-orientierte CeO₂-Schichten mit kleinen Halbwertsbreiten $\Delta\omega < 1,5^\circ$ und $\Delta\phi < 2^\circ$ auf Pd//Ni-Bilagen deponiert wurden. Die Hauptschwierigkeit war dabei die Kontrolle der Depositionsrate.

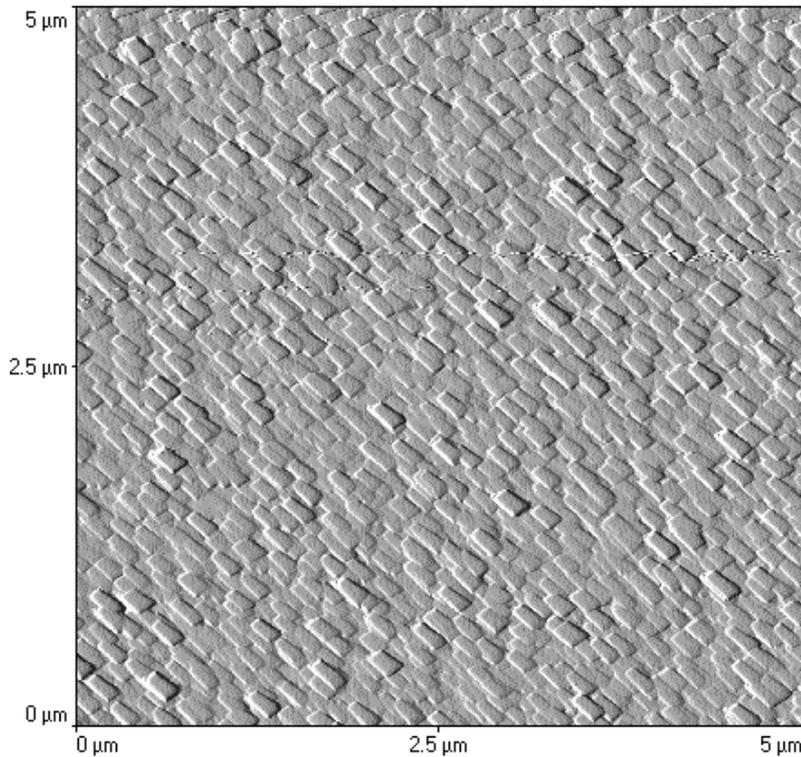


Abb. 30 : Mit AFM
aufgenom-
menes Oberflä-
chenprofil einer
CeO₂//Pd//Ni-
Mehrlage

4.1.4.4 Reaktives Verdampfen von Cer mit einer Elektronenstrahlkanone

Im nächsten Schritt versucht, die CeO₂-Schicht mit der Elektronenstrahlkanone zu deponieren, da hier zum einen die deponierte Menge unabhängig von der Aufdampfrate gewählt und zum anderen die Aufdampfrate viel besser eingestellt werden konnte. Daher war es mit diesem Verfahren möglich, beispielsweise auf STO-Substraten, dickere $d_{SQ} \approx 200$ nm epitaktische $\Delta\omega < 0,6^\circ$ rein (001)-orientierte CeO₂-Schichten herzustellen als durch reaktives Verdampfen aus einem Wolfram-Schiffchen. Die Temperatur wurde hierbei im Bereich $300^\circ\text{C} < T_s < 700^\circ\text{C}$, der Sauerstoffpartialdruck im Bereich $0 \text{ Pa} < p(\text{O}_2) < 10 \text{ Pa}$ und die Depositionsrate im Bereich $1 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \leq \dot{n}_+ \leq 100 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ variiert.

Die Mosaikbreite der CeO₂-Schichten, die auf Pd//Ni-Bilagen oder Pd-Einfachschichten mit der Elektronenstrahlkanone aufgedampft wurden, war mit $\Delta\omega \leq 2^\circ$ ähnlich groß wie die Mosaikbreiten von CeO₂-Schichten, die mit dem Wolfram-Schiffchen hergestellt wurden. Es war aber überraschend, dass

der (111)-Orientierungsanteil bei CeO₂-Schichten mit $c_{111} > 50\%$ durchweg zu groß war. Die epitaktischen Eigenschaften der CeO₂-Schichten auf Pd//Ni-Bilagen unterschieden sich im Rahmen der Reproduzierbarkeit nicht von CeO₂-Schichten, die direkt auf Nickel-Schichten aufgedampft wurden.

4.1.4.5 Reaktives Sputtern von CeO₂-Schichten auf Pd//Ni-Mehrlagen

Das reaktive Sputtern von CeO₂ wurde mit dem Invertierten Zylinder-Magnetron im RF-Verfahren vorgenommen. Als Targetmaterial wurde stöchiometrisches CeO₂ verwendet.

Beim Sputtern ist die Depositionsrate verglichen mit den Aufdampfverfahren mit $\dot{n}_+ \approx 1 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$ vergleichsweise klein. Daher ist die Palladium-Schicht wegen Interdiffusion während des CeO₂-Sputterns nach ca. 10 min bereits aufgebraucht, bevor sich eine durchgehende CeO₂-Schicht gebildet hat. Das dann auf der Oberfläche vorhandene Nickel oxidiert zu (111)-orientiertem NiO. Dies führt zu (111)-orientiertem CeO₂.

Für eine weitergehende Untersuchung des CeO₂-Wachstums auf Palladium, wurde daher die Schichtfolge vereinfacht, indem die Nickel-Schicht ausgelassen, d.h. das CeO₂ auf Palladium-Einfachschichten gesputtert wurde.

Die Palladium-Schichten wurden auf STO-Substraten mit gleichen Depositionsparametern hergestellt wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben und besaßen Mosaikbreiten $\Delta\omega < 0,3^\circ$. Die hierauf deponierten CeO₂-Schichten zeigten keine störende (111)-Orientierung und Mosaikbreiten von $\Delta\omega \leq 3^\circ$. Zur Vermeidung von (111)-Wachstum musste allerdings der Sauerstoff-Partialdruck bei einer Depositionstemperatur von 500°C größer als 1,5 Pa sein.

Bei einem noch größeren Sauerstoff-Partialdruck 3 Pa verfärbte sich die Probenoberfläche schwarz-bläulich. Um eine vermutete Palladiumoxidation nachzuweisen, wurde ein Palladium-Film für eine Stunde bei 500°C in bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 3 Pa getempert. In Abb. 31 sieht man, dass sich epitaktisches Palladiumoxid gebildet hat. Während des CeO₂-

Zerstäubens erfolgt im Sauerstoff-Plasma eine PdO-Bildung schon bei niedrigeren Sauerstoff-Partialdrücken als es nach dem Dissoziationsdruck von PdO zu erwarten wäre.

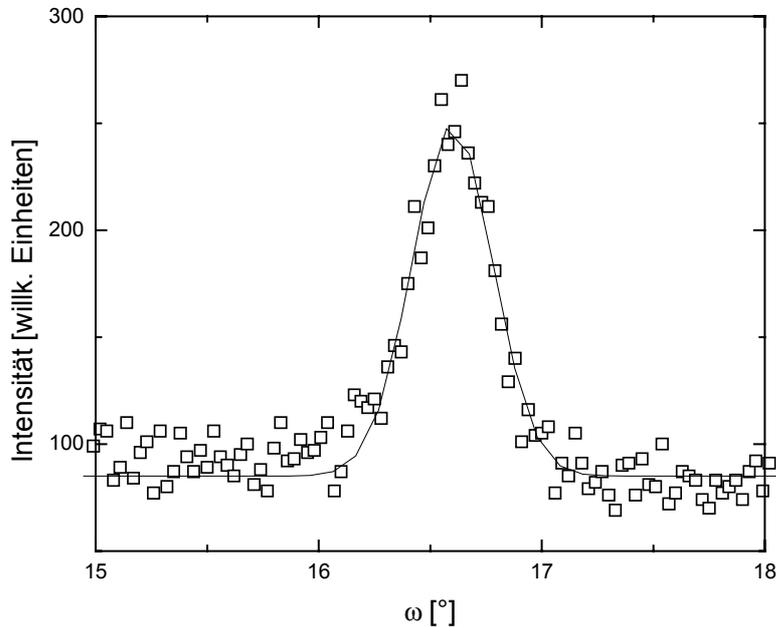


Abb. 31: ω -Scans am Reflex ($2\theta=33,6^\circ$) eines Palladium-Films, der bei einem Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)=3 \text{ Pa}$ und einer Substrattemperatur $T_s=500^\circ\text{C}$ getempert wurde

Der Reflex bei $\omega=16,6^\circ$ mit $\Delta\omega=0,4^\circ$ zeigt, dass sich epitaktisches Palladiumoxid gebildet hat.

Da reines (001)- CeO_2 -Wachstum immer genau dann gefunden wurde, wenn der Sauerstoffpartialdruck von PdO stabil war, ist die PdO-Bildung beim Sputtern von CeO_2 -Schichten wahrscheinlich eine Voraussetzung für reines (001)- CeO_2 -Wachstum. Ein Grund hierfür kann sein, dass die Adsorptionsenergie zwischen CeO_2 und Palladiumoxid größer ist als zwischen CeO_2 und Palladium.

Das CeO_2 zeigte eine deutlich größere Mosaikbreite ($\Delta\omega > 3^\circ$), als das darunterliegende Palladiumoxid ($\Delta\omega < 1^\circ$). Beim Erhitzen der CeO_2 //Pd-Bilage auf Temperaturen $T_s > 700^\circ\text{C}$ löste sich manchmal die gesamte CeO_2 -Schicht von der Palladiumoberfläche ab.

Die CeO_2 -Schicht der Probe, deren θ - 2θ -Scan in Abb. 32 und ω -Scans in Abb. 33 gezeigt sind, wurde mit folgenden Depositionsparameter hergestellt:

$$P_{\text{RF}}=150 \text{ W} ; T_s=500^\circ\text{C}; p(\text{O}_2)=3 \text{ Pa}; P(\text{Ar})=2 \text{ Pa}$$

Der θ - 2θ -Scan in Abb. 32 zeigt einen Reflex bei $2\theta=33,6^\circ$ aber keinen 111- CeO_2 -Reflex. Die 002- CeO_2 -Reflexe von CeO_2 -Schichten hatten bei gleichen

Depositionsparametern auf STO-Einkristallsubstraten um einen Faktor > 10 größere Intensitäten als auf Pd-Oberflächen. Dies ist wieder ein Hinweis dafür, dass die Adsorptionsenergien zwischen Palladium und CeO_2 sehr klein sind.

In Abb. 33 sind zwei ω -Scans dieser Probe dargestellt. Der eine ω -Scan wurde bei $2\theta=33,6^\circ$ direkt nach der CeO_2 -Deposition gemessen. Weil die Linienlagen für PdO bei $2\theta=33,3^\circ$ und CeO_2 bei $2\theta=33,16^\circ$ sehr ähnlich sind, zeigt dieser ω -Scan die Summe beider Mosaikverteilungen und ist daher aus einer Gaußverteilung mit $\Delta\omega_g=3^\circ$ und einem Lorentzprofil mit $\Delta\omega_L=0,7^\circ$ zusammengesetzt. Um einen Einfluss von PdO ausschließen zu können, wurde das PdO der Probe durch Tempern bei 800°C im Vakuum dissoziiert und dann die ω - und θ - 2θ -Scans wiederholt. Der Reflex bei $2\theta=33,6^\circ$ war fast vollständig verschwunden (Abb. 32) und die Mosaikverteilung verbreiterte sich deutlich (Abb. 33). Daraus kann geschlossen werden, dass der vor dem Temperprozess bei $2\theta=33,6^\circ$ gemessene Reflex hauptsächlich dem 002-PdO-Reflex zugeordnet werden muss.

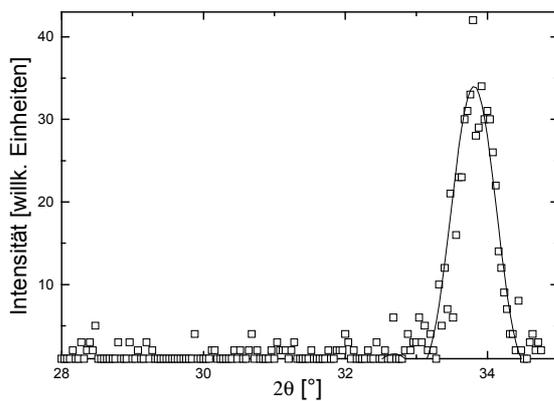


Abb. 32: θ - 2θ -Scan an $\text{CeO}_2//\text{Pd}$

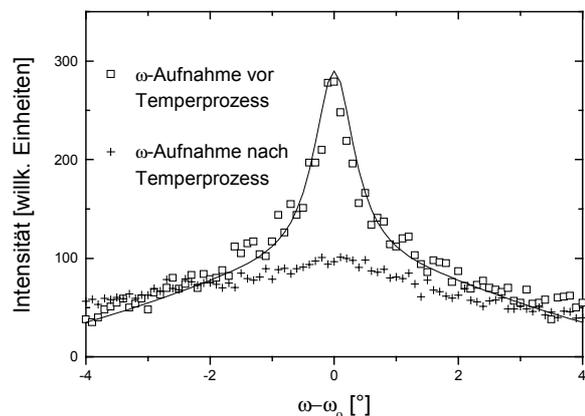


Abb. 33: Vergleich zweier ω -Scans am Reflex ($2\theta=33,6^\circ$) einer $\text{CeO}_2//\text{Pd}$ -Mehrlage

Weil sich die 002- CeO_2 - und 002-PdO-Reflexe überlagerten und dazu die Dissoziation von PdO beim nachfolgenden YSZ-Depositionsprozess die CeO_2 -Schicht zerstören kann, wurde bei YSZ// CeO_2 //Pd-Trilagen der CeO_2 -Sputterprozess nicht nach den Eigenschaften von CeO_2 sondern nach den Eigenschaften von YSZ optimiert, da mit den im Kapitel 4.1.6 angegebenen Parametern YSZ-Schichten auf CeO_2 mit guten Eigenschaften sehr reprodu-

zierbar hergestellt werden können. Auf diese Weise wurden für CeO₂ folgende optimierte Prozessparameter erhalten:

$$T_s=500^\circ\text{C}, P_{\text{RF}}=150 \text{ W}; p(\text{O}_2)=2 \text{ Pa}; p(\text{Ar})=2 \text{ Pa} \text{ und } t=180 \text{ min.}$$

Es fällt auf, dass der Sauerstoffpartialdruck gerade gleich dem Dissoziationsdruck von PdO ist. Der θ - 2θ -Scan der so hergestellten YSZ//CeO₂//Pd-Trilage ist in Abb. 34, die Mosaikbreiten die vor und nach der YSZ-Deposition aufgenommen wurden, sind in Abb. 35 zu sehen. Der bei $2\theta=33,6^\circ$ gemessene ω -Scan veränderte sich durch die Temperaturerhöhung auf $T_s > 700^\circ\text{C}$ nicht. Da das PdO während der YSZ-Deposition nicht stabil ist, ist anzunehmen, dass der bei $2\theta=33,6^\circ$ gemessene Reflex ein 002-CeO₂-Reflex ist. Die Mosaikbreite der YSZ-Schicht war mit $\Delta\omega=1,7^\circ$ sogar kleiner als die der CeO₂-Schicht. Daher wurde versucht, die Schichtfolge durch das Auslassen der CeO₂-Schicht zu vereinfachen. Dabei zeigte es sich, dass, wahrscheinlich wegen der höheren Gitterfehlانpassung zwischen Palladium und YSZ, sich die kristallographische Qualität der YSZ-Schichten bedeutend verschlechterte.

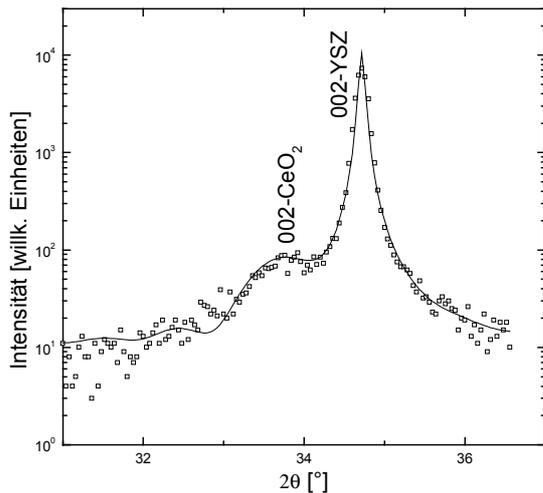


Abb. 34: θ - 2θ -Scan an YSZ//CeO₂//Pd

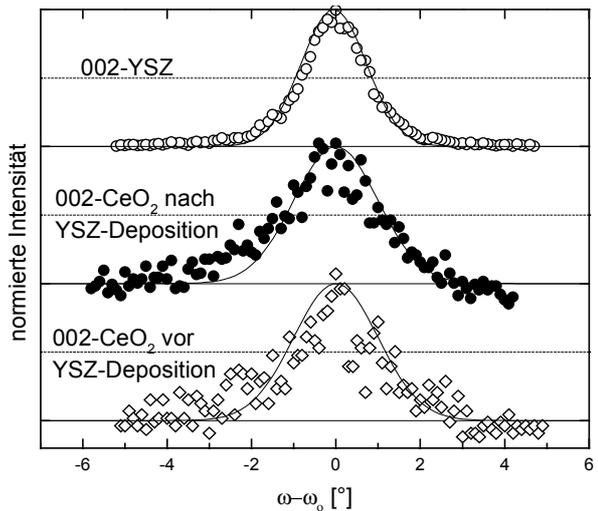


Abb. 35: Vergleich von Mosaikbreiten von 002-CeO₂ und 002-YSZ an YSZ//CeO₂//Pd

Im Gegensatz zu Schaubild in Abb. 33 verändert sich die Mosaikbreite der CeO₂-Schicht nicht. Die YSZ-Schicht besitzt mit $\Delta\omega=1,7^\circ$ eine kleinere Mosaikbreite als die unterliegende CeO₂-Schicht ($\Delta\omega=2,4^\circ$)

(Gleiche Probe wie in Abb. 34)

4.1.5. Sauerstoff-Empfindlichkeit von CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen

Im Zuge der Optimierung von YSZ-Schichten auf CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen wurde die Beobachtung gemacht, dass YSZ-Schichten die besten epitaktischen Eigenschaften $\Delta\omega < 2^\circ$ und die glattesten Oberflächen zeigten, wenn sie bei Temperaturen $T_s \geq 900^\circ\text{C}$ deponiert wurden. In diesem Kapitel wird die Sauerstoff-Empfindlichkeit der CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen während einer solchen Temperaturerhöhung untersucht, und Verfahren gezeigt, mit denen man trotz der Sauerstoff-Empfindlichkeit epitaktische Schichten bei hohen Temperaturen auf CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen herstellen kann.

Um die Sauerstoffempfindlichkeit von CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen zu klären, werden im einzelnen folgende Prozesse behandelt, die während der Temperaturerhöhung von CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen stattfinden:

- Mechanische Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung der verschiedenen Schichten

- Diffusion der Palladium- und Nickel-Atome
- Durch mechanische Spannungen verursachte Mikrorissbildung in der CeO₂-Schicht

Da die verschiedenen Materialien unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen, können Temperaturveränderungen mechanische Spannungen verursachen. Weil der CeO₂-Film durch Inselwachstum auf der Palladium-Oberfläche aufwächst und die Gitterfehlانpassung zwischen Palladium und CeO₂ sehr klein ist, ist anzunehmen, dass während der CeO₂-Deposition kaum mechanische Spannungen auftreten.

Für die folgende Abschätzung, wird der Einfluss des STO-Einkristallsubstrats vernachlässigt, die Diffusion der Palladium- und Nickel- Atome nicht berücksichtigt und angenommen, dass die thermische Ausdehnung der Palladium-Schicht vernachlässigt werden kann, da die Nickel-Schicht um einen Faktor 5 dicker ist als die Palladium-Schicht. Deswegen wird lediglich die Wechselwirkung zwischen Nickel und CeO₂ betrachtet.

Bei einer Temperaturerhöhung von $\delta T_s = 400$ K von 500°C auf 900°C dehnt sich Nickel um 2,4% und CeO₂ um 0,5% aus. Hieraus wird für CeO₂ eine Dehnung um ca. 2% berechnet. Die dadurch entstandenen Spannungen können die Bildung von Mikrorissen in der CeO₂-Schicht begünstigen bzw. vorhandene Mikrorisse vergrößern. Die eventuell vorhandenen Risse können sehr klein sein, so dass sie in den AFM-Aufnahmen nicht zu sehen sind.

Die bereits diskutierte Ni-Pd-Legierungsbildung oberhalb 700°C zeigt, dass die Nickel- und Palladium-Atome sehr beweglich sind. Daher können durch Versetzungsbildung (Gl. 11 und Gl. 12) mechanische Spannungen zwischen der Ni-Pd-Legierung und dem CeO₂-Film abgebaut werden, falls die Temperaturänderung nicht zu schnell erfolgt.

Weil bei Temperaturen $T_s > 600^\circ\text{C}$ Palladium-Atome der Palladium-Schicht in die Nickel-Schicht diffundieren und eine Ni-Pd-Legierung bilden, kann das Nickel der Ni-Pd-Legierung oxidieren, sobald sich in der CeO₂-Schicht Risse gebildet haben. Da Nickeloxid ein um den Faktor 1,67 größeres Volumen ein-

nimmt als Nickel, drückt das gebildete Nickeloxid gegen die CeO_2 -Schicht, wodurch im CeO_2 -Film Mikrorisse vergrößert bzw. verursacht werden. Dadurch wiederum oxidiert mehr Nickel, wodurch letztendlich die gesamte CeO_2 -Schicht unbrauchbar wird.

In Abb. 36 ist eine YSZ// CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlage zu sehen, bei der die CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlage zur Beschichtung mit YSZ mit $+50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ zu schnell auf 900°C im Vakuum erhitzt wurde. Die Oberfläche der Probe ist rau und dunkelgrau. XRD-Messungen zeigen, dass ein Großteil des Nickels oxidiert ist und die epitaktischen Eigenschaften von CeO_2 sehr beeinträchtigt wurden. Deswegen hatte auch das YSZ schlechte epitaktische Eigenschaften.

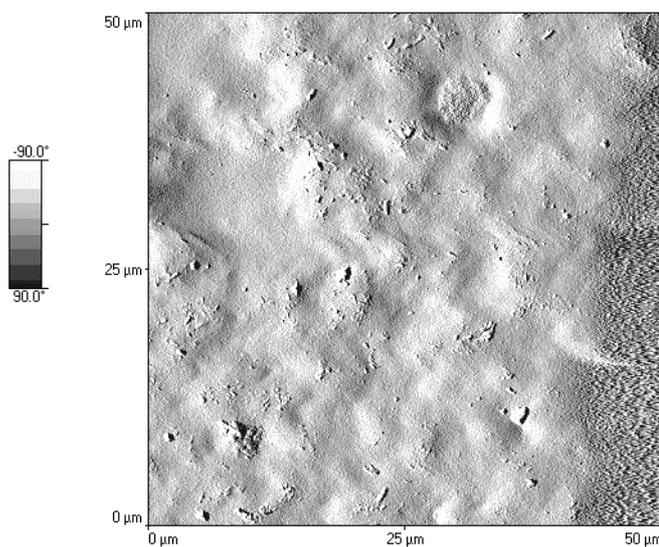


Abb. 36: Mit AFM abgetastetes Oberflächenprofil einer YSZ// CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlage, die sehr schnell auf Depositionstemperatur erhitzt wurde

Die starke Rissbildung in der CeO_2 -Schicht konnte durch sehr langsames Erwärmen mit $\dot{T} \approx +5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ von 100°C auf die Depositions-Temperatur von 900°C verhindert werden. Durch die langsame Temperaturerhöhung wird die Mikrorissbildung gehemmt, weil bei langsamen Temperaturraten die mechanische Spannungen eher durch Bildung von Versetzungen abgebaut werden können (Kapitel 2.1.4). Trotzdem scheinen Haarrisse vorzuliegen, die zu einer, wenn auch geringeren, Oxidation von Nickel in der Ni-Pd-Legierung führen können. Als Nebeneffekt des langsamen Heizens wird ebenfalls eine Nickeloxidbildung gehemmt, da dadurch die Pumpzeit länger und somit der Sauerstoff-Restgasdruck bei höheren Temperaturen geringer ist.

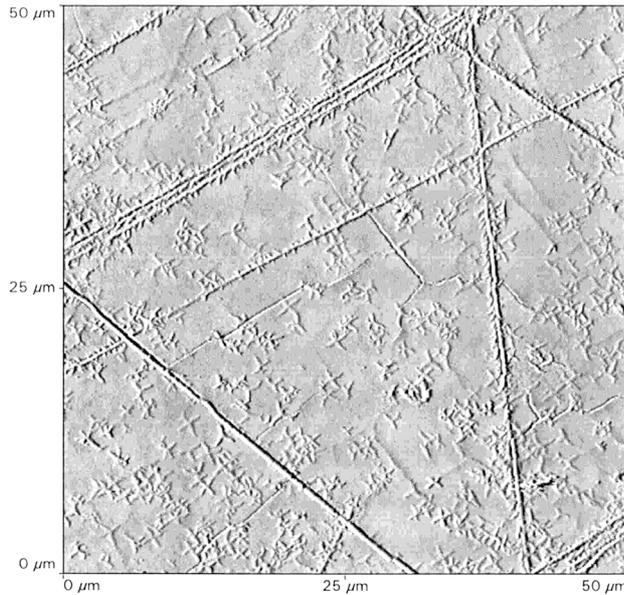


Abb. 37: AFM- Oberflächenprofil einer $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ - Mehrlage, die mit $\dot{T} = +10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ im Vakuum auf 900°C erhitzt; dann mit $\dot{T} = -10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde

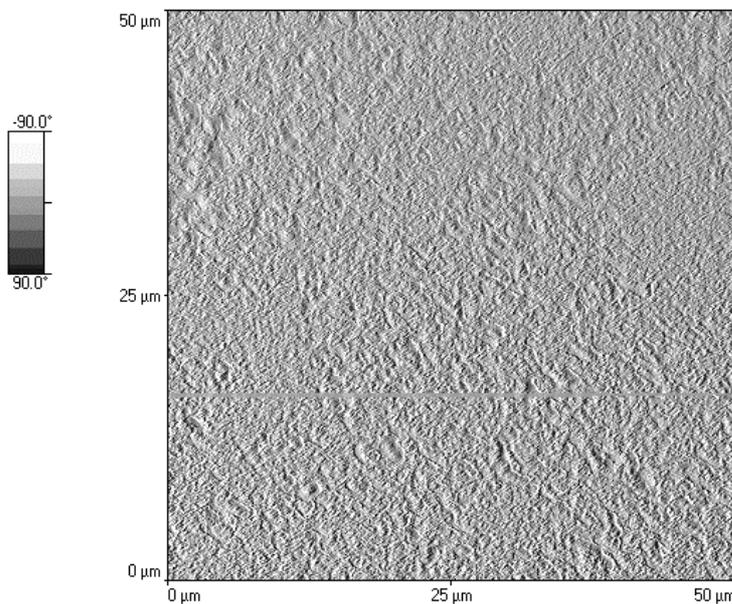


Abb. 38: AFM- Oberflächenprofil einer $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ - Mehrlage, die mit $\dot{T} = +1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ im Vakuum auf 900°C erhitzt; dann mit $\dot{T} = -1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde

Die folgende mit unterschiedlichen Temperaturrampen durchgeführte Untersuchung demonstriert den Erfolg dieses Verfahrens. Dabei wurden $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen einer Depositions-Charge mit der Temperaturrate $\dot{T} = +10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ bzw. $\dot{T} = +1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und auf 900°C erhitzt, danach 240 min lang bei 900°C gehalten und schließlich mit $\dot{T} = -10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ bzw. $\dot{T} = -1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das AFM-Oberflächenprofil (Abb. 37) der Probe, bei der die Temperatur mit $\dot{T} = \pm 10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ schneller verändert wurde, zeigt mehrere Risse. Wurde die Temperatur mit $\dot{T} = \pm 1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ langsamer verändert, so ist im AFM-Bild (Abb. 38)

keine Rissbildung zu sehen. Die CeO₂-Schicht weist mit Ra_{rms}=20 nm ähnliche Rauigkeiten auf wie nicht getemperte CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen. Mit XRD konnte nachgewiesen werden, dass die epitaktische Eigenschaften der Probe c₀₀₁ > 99% und Δω=1,3° durch den Temperprozess nicht beeinträchtigt wurden. Auf dieser Probe konnten in einem weiteren Schritt gute YSZ-Schichten hergestellt werden, welche die gleichen epitaktischen Eigenschaften (c₀₀₁ > 99%, Δω =1,3°) aufwiesen wie die CeO₂-Schicht (siehe Kapitel 4.1.7).

4.1.6. Deposition epitaktischer YSZ-Schichten auf CeO₂-Einfachschichten (YSZ//CeO₂)

Um das Schichtwachstum von YSZ besser zu verstehen, wurde das Wachstum zunächst auf CeO₂-Einfachlagen untersucht. Die YSZ-Schichten wurden mit einem IZM im RF-Verfahren hergestellt. Als Targetmaterial wurde YSZ verwendet.

Die CeO₂-Schichten wurden mit den in Kapitel 4.1.4.3 angegebenen Verfahren und optimierten Parametern auf STO-Einkristallen hergestellt und hatten glatte Oberflächen Ra_{rms} < 4 nm und gute epitaktische Eigenschaften Δω < 0,6°, c₀₀₁=100%.

Bei der Herstellung der YSZ-Schichten zeigte es sich, dass unabhängig von Sputterrate ($50 \text{ W} \leq P_{\text{RF}} \leq 200 \text{ W}$) und Sauerstoff- ($0 \text{ Pa} < p(\text{O}_2) < 3 \text{ Pa}$) und Argonpartialdruck ($0 \text{ Pa} < p(\text{Ar}) < 3 \text{ Pa}$), in einem großen Temperaturintervall ($500^\circ\text{C} \leq T_s \leq 900^\circ\text{C}$) epitaktische ($\Delta\omega < 0,5^\circ$) und glatte (Ra_{rms} < 3 nm) YSZ-Schichten hergestellt werden können. YSZ-Schichten, die in reiner Argon-Atmosphäre hergestellt wurden, waren sauerstoffdefizitär und hatten gegenüber in Sauerstoff gesputterten YSZ-Schichten eine leicht bräunliche Verfärbung. Wurden diese YSZ-Schichten beladen, indem sie nach der Deposition bei p(O₂)=1 bar langsam mit $-10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, so verschwand diese Verfärbung. Diese Prozedur war auch notwendig, damit bei der späteren Beschichtung mit YBCO, den YBCO-Schichten der Sauerstoff nicht durch sauerstoffdefizitäres YSZ entzogen wird.

Dadurch dass die YSZ-Schichten bei hohen Leistungen $P_{RF} \geq 150$ W in reiner Argon-Atmosphäre hergestellt wurden, erfolgte eine Reduktion des Targets. Dies zeigte sich in einer Verfärbung des Targets von weiß zu metallisch-grau und führte zu einer Beeinträchtigung der YSZ- Filmqualität. Die Oberflächen dieser YSZ-Schichten zeigten sogar mit dem Auge sichtbare Abplatzungen, und sahen wie das YSZ-Target metallisch grau aus. Die Targets konnten wieder regeneriert werden, indem die Oberfläche zuerst abgeschmirgelt und für $t > 70$ h vorgespüttet ($p(\text{Ar})=1$ Pa, $p(\text{O}_2) > 2$ Pa, $P_{RF}=200$ W) wurde. Dadurch wurde das Target wieder weiß. Es nahm offenbar wieder Sauerstoff auf. Mit dem regenerierten Target konnten wieder YSZ-Schichten mit den selben guten Eigenschaften wie vor der Reduktion des Targets hergestellt werden.

4.1.7. Deposition epitaktischer YSZ-Schichten auf $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen (YSZ// $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$)

Es konnten auf $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen epitaktische YSZ-Schichten hergestellt werden, welche die gleiche Mosaikbreite wie die unterliegende CeO_2 -Schicht besitzen. Die optimierten Parameter für die Herstellung dieser Schichten sind langsames Aufheizen und Abkühlen ($\pm 5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$), hohe Depositionstemperaturen von 900°C und Sputtern mit hoher Leistung von 200 W in Argon-Atmosphäre mit niedrigem Argonpartialdruck 1 Pa. Die YSZ-Schichten waren am besten, wenn das YSZ-Target vor der YSZ-Deposition nicht vorgespüttet wurde. Die YSZ-Schichten zeigten alle reproduzierbar ähnliche (001)-Orientierungsanteile $c_{001} > 90\%$ und Mosaikbreiten $\Delta\omega < 2^\circ$ wie CeO_2 -Schichten der $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen.

Da ein Hauptproblem die Herstellung von YSZ-Schichten mit kleinen Oberflächenrauigkeiten war, wird in diesem Kapitel besonders darauf eingegangen, wie YSZ// $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen mit kleinen Oberflächenrauigkeiten hergestellt werden können. Außerdem wird in diesem Kapitel gezeigt, welchen Einfluss die Sauerstoffbeladung auf die Eigenschaften von YSZ hat.

In Abb. 39 ist das AFM-Bild einer YSZ// $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlage zu sehen, bei der die YSZ-Schicht mit folgenden Parametern hergestellt wurde:

Erwärmen: $\dot{T} = 1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ im Vakuum;

Deposition: $T_s=900^\circ\text{C}$, $p(\text{Ar})=1 \text{ Pa}$, $P_{\text{RF}}=60 \text{ W}$; $t=240 \text{ min}$

Um zu untersuchen, ob sich das YSZ während einer YBCO-Deposition oder Sauerstoff-Beladung verändert, wurde die so hergestellte YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage bei 900°C, bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 35 Pa getempert und danach mit einer Temperaturrate $\dot{T} = -10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ in 1 bar Sauerstoff langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das AFM-Oberflächenprofil dieser Mehrlage unterschied sich kaum von Mehrlagen, bei denen die YSZ-Schichten mit sonst gleichen Depositionsparametern hergestellt, aber weder getempert noch beladen wurden. Die Oberflächen sind durch Ausstülpungen geprägt (Abb. 39).

Eine höhere Sputterleistung von 200 W und sonst gleichen Herstellungsparametern führte zu deutlich kleineren Rauigkeiten der YSZ-Oberfläche, wie ein Vergleich von Abb. 40 mit Abb. 39 zeigt. Die Oberflächenrauigkeit der Probe von Abb. 40 war sogar kleiner als die Oberflächenrauigkeit der Proben, die bei niedrigeren Temperaturen $T_s=700^\circ\text{C}$ oder $T_s=850^\circ\text{C}$ aber sonst gleichen Depositionsparametern hergestellt wurden. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, dass bei schnellerem YSZ-Wachstum Mikrorisse in der CeO₂-Schicht schneller bedeckt werden und dadurch eine Nickeloxidation gehemmt wird.

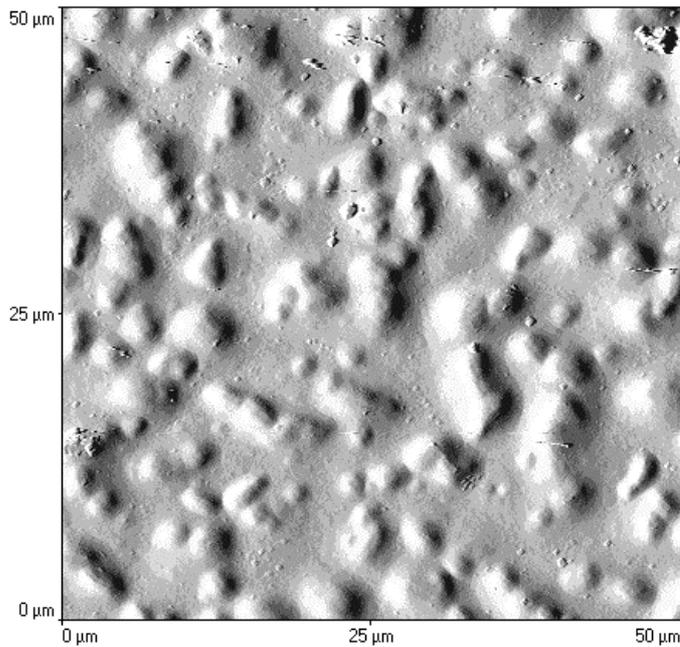


Abb. 39: AFM-Oberflächenprofil einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage, bei der die CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage langsam auf Depositionstemperatur erhitzt wurde

$R_{a_{rms}}=380 \text{ nm}$

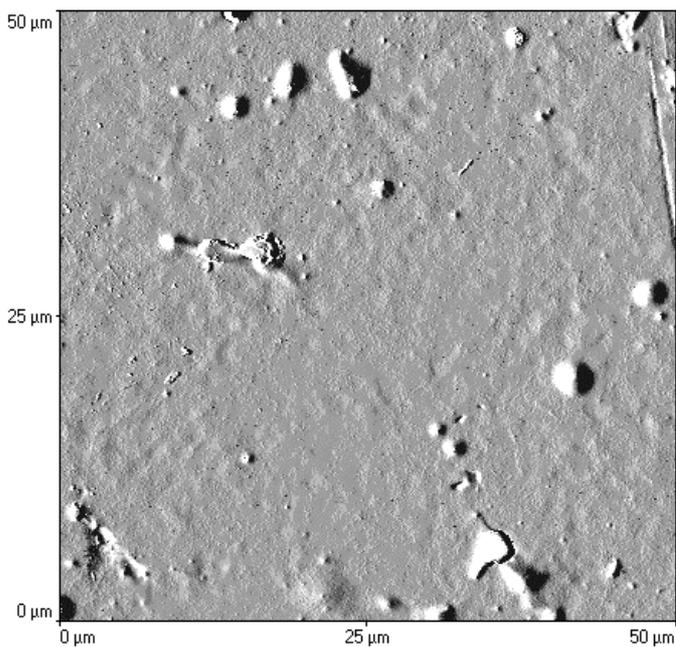


Abb. 40: AFM-Oberflächenprofil einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage die langsam auf Depositionstemperatur erhitzt wurde und bei der die YSZ-Schicht mit höherer Sputterleistung hergestellt wurde als bei der Probe in Abb. 39.

$R_{a_{rms}}=20 \text{ nm}$

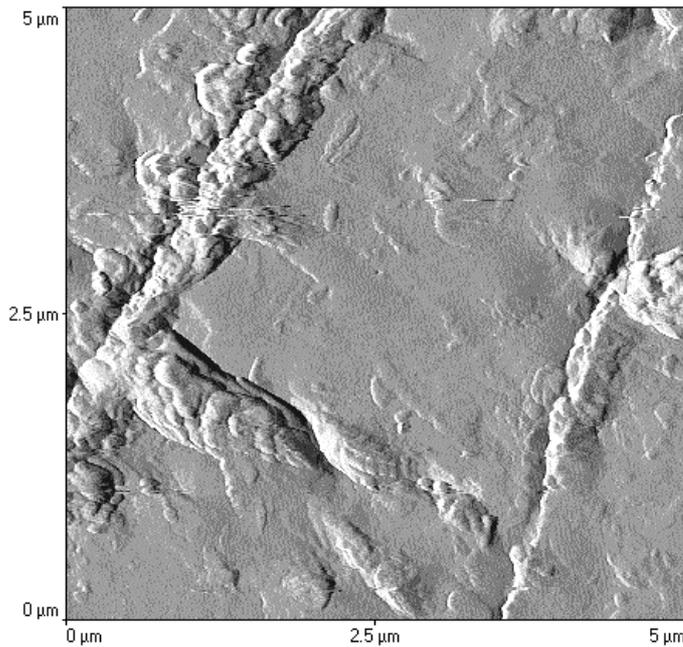


Abb. 41: AFM Oberflächenprofil einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage bei der direkt vor der Deposition vorgespüttet wurde

Direkt vor der YSZ-Deposition wurde das Target bei $p(\text{Ar})=1 \text{ Pa}$, $P_{\text{RF}}=100 \text{ W}$, $t=60 \text{ min}$ vorgespüttet.

Die Sauerstoff-Empfindlichkeit der CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen zeigte sich, wenn vor der YSZ-Deposition ein Vorsputtern durchgeführt wurde, wobei die CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage bereits auf Depositionstemperatur erhitzt worden war. Bei diesem Vorgehen bildeten sich rechtwinklig angeordnete Risse, Wälle und Gräben, wie in Abb. 41 zu sehen ist. Proben bei denen das YSZ-Target nicht direkt vor der YSZ-Deposition vorgespüttet wurde, zeigten deutlich kleinere Oberflächenrauigkeiten (Abb. 40).

Da die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen im Gegensatz zu CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen keine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff zeigen, wird angenommen, dass Mikrorisse in der CeO₂-Schicht durch das YSZ zugedeckt wurden. Die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage, die nach der Deposition langsam mit $-10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, in 1 bar Sauerstoff von 900°C auf Raumtemperatur abgekühlt wurde zeigt, von wenigen Ausstülpungen abgesehen, keine Risse (Abb. 40). Der θ -2 θ -Scan dieser Probe zeigt in Abb. 42 keine 111-CeO₂- bzw. 111-YSZ-Reflexe. Am kleinen 111-NiO-Reflex sieht man, dass lediglich ein kleiner Teil des Nickels oxidiert ist. Durch die zusätzliche Sauerstoffbeladung vergrößerte sich die Mosaik-

breite der YSZ-Schicht um $\approx 50\%$ von $\Delta\omega=1,2^\circ$ auf $\Delta\omega=1,8^\circ$ wie aus Abb. 43 zu ersehen ist.

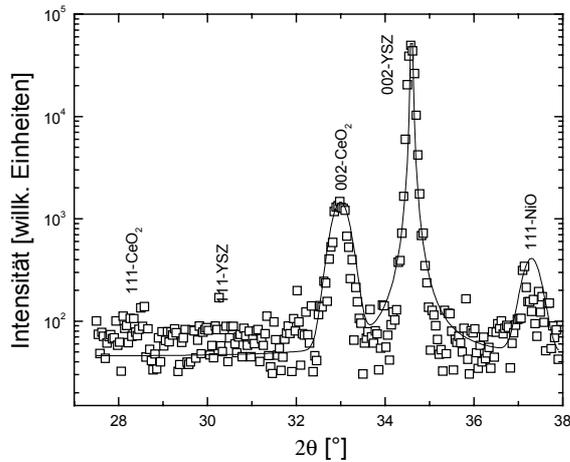


Abb. 42: θ - 2θ -Scan einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage, die nach der YSZ-Deposition mit Sauerstoff beladen wurde

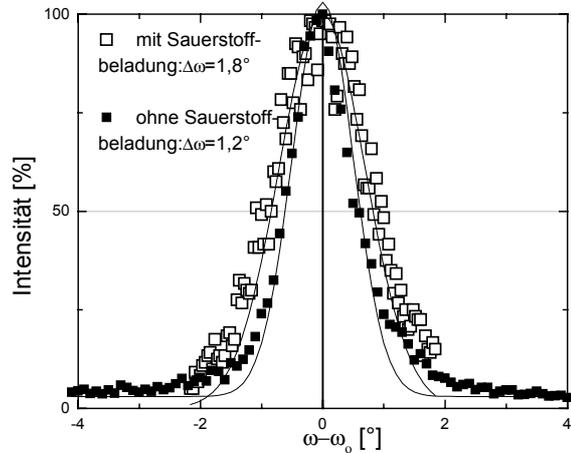


Abb. 43: Vergleich zweier an 002-YSZ gemessenen ω -Scans einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage, die vor und nach der Beladung gemessen wurden

Die schützende Wirkung von YSZ zeigt sich auch bei einem Versuch, bei dem YSZ direkt auf Nickel aufgedampft wurde. So konnten mit den gleichen Depositionsparametern wie bei der Probe in Abb. 40 YSZ//Ni-Bilagen hergestellt werden, deren mit XRD gemessene NiO-Reflexe genauso klein sind wie NiO-Reflexe bei YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen. Dies bedeutet, dass die Nickeloxidation vor allem dadurch gehemmt wird, dass die YSZ-Schichten bei hohen Temperaturen 900°C und kleinen Restgasdrücken deponiert wurden.

Während des Abkühlens der YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen von der Depositions- (T=900°C) auf Raumtemperatur treten mechanischen Spannungen auf, da sich dabei Nickel (5%) stärker zusammenzieht als YSZ (1%). Es wurde festgestellt, dass die YSZ-Schichten dicker als $d \geq 700$ nm sein und langsam abgekühlt werden müssen, um eine starke Verformung, d.h. Hügel oder Wallbildung zu verhindern. Durch die Erhöhung der Schichtdicke auf $d \approx 700$ nm wurden die epitaktischen Eigenschaften von YSZ nicht beeinträchtigt.

4.1.8. Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)-Schichten auf Mehrlagen durch reaktives Sputtern

Das Hauptproblem bei der Optimierung der YBCO-Deposition auf YSZ//CeO₂//Pd//Ni- und CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen war, dass wegen der Schwierigkeit bei der Herstellung dieser Mehrlagen, wenige Proben zur Verfügung standen. Deshalb wurde der Prozess der YBCO-Herstellung zuerst auf STO- bzw. YSZ-Substraten getestet und dann auf Mehrlagen übertragen. Bei der Deposition von YBCO-Schichten auf Mehrlagen wurde zusätzlich eine Kontrollprobe hergestellt, indem neben der Mehrlage ein STO-Einkristall auf den Heiztisch geklebt und dann gleichzeitig mit der Mehrlage beschichtet wurde.

Da die Schichtqualität bei YBCO viel stärker von der Depositionstemperatur abhängt als bei den anderen Materialien, ist es besonders wichtig, den thermischen Kontakt zwischen dem keramischen Einkristall und dem Heiztisch möglichst reproduzierbar herzustellen. Die Probe wird auf den Heiztisch mit Leitsilber geklebt; danach wird der Kleber getrocknet. Bei keramischen Einkristallen kann eine gute und sehr reproduzierbare thermische Ankopplung erreicht werden, indem das Trocknen an Luft bei 600°C 10 min lang durchgeführt wird. Weil die CeO₂//Pd//Ni-Trilagen sauerstoffempfindlich sind, wurde für sie die Trocknung nach dem Aufkleben bei einer niedrigeren Temperatur von 100°C 120 min lang an Luft durchgeführt. Danach wurde die Anlage evakuiert und anschließend der Heiztisch mit der Temperaturrate $\dot{T} = +1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf die Depositionstemperatur erhitzt.

Im Folgenden wird erklärt, warum bessere Transporteigenschaften erreicht wurden, wenn die YBCO//YSZ-Bilage nicht in situ (im Folgenden in-situ-Probe genannt) auf einer CeO₂//Pd//Ni-Probe hergestellt wurde, sondern wenn die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Probe vor der YBCO-Deposition (z.B. zur Charakterisierung) aus der Sputteranlage entfernt und danach wieder eingebaut wurde (im Folgenden ex-situ-Probe genannt):

Weil YSZ//CeO₂//Pd//Ni-sauerstoffunempfindlicher als CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen waren, (Kapitel 4.1.7), konnten sie an Luft bei 200°C getrocknet werden. Dadurch war der thermische Kontakt zwischen Heztisch und Probe bei YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen ähnlich gut wie bei keramischen Einkristallen und besser als bei CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen. Dadurch wurde mit den auf STO-Einkristallen gewonnenen optimierten Parametern der optimale Temperaturbereich bei ex-situ-Proben besser getroffen als bei in-situ-Proben. Daher hatten die in-situ-Proben bessere Transporteigenschaften als ex-situ-Proben.

Die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen durften nicht zu schnell erhitzt werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass bei zu großen Temperaturraten mechanischen Spannungen zu groß werden, weil nicht genügend Zeit zum Abbau dieser Spannungen vorhanden ist (2.1.4).

In Abb. 44 ist eine YSZ//CeO₂//Pd//Ni Mehrlage vor der YBCO-Deposition und in Abb. 45 nach der YBCO-Deposition zu sehen. Das AFM-Bild des Oberflächenprofils der YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Probe in Abb. 44 zeigt, dass sich zwar Hügel gebildet haben, aber keine Risse oder Abplatzungen zu sehen sind. Nachdem diese YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage zur YBCO-Deposition zu schnell auf Depositionstemperatur erhitzt wurde, sieht man in Abb. 45 Abplatzungen. Genauere Untersuchungen mit AFM und XRD zeigen, dass sehr viel Nickel oxidiert ist und das YBCO in den abgeplatzten Regionen a-Achsenwachstum besitzt. Dies bedeutet, dass Teile der YSZ-Schicht vor bzw. während der Deposition abgeplatzt sind. Wegen der Abplatzungen besitzt die YBCO-Schicht schlechte Transporteigenschaften.

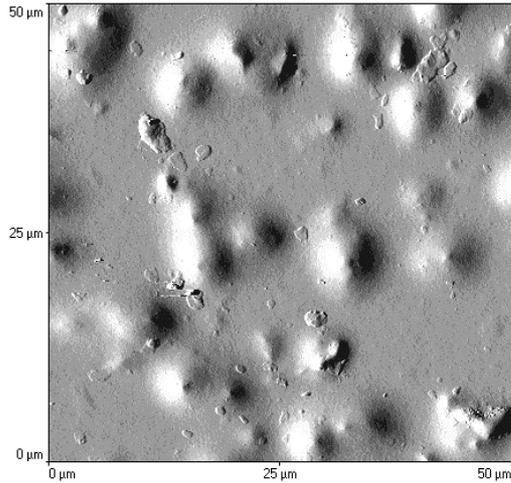


Abb. 44: AFM-Bild einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage vor der YBCO-Deposition

Die YSZ-Schicht besitzt zwar Ausstülpungen aber keine Risse oder Abplatzungen.

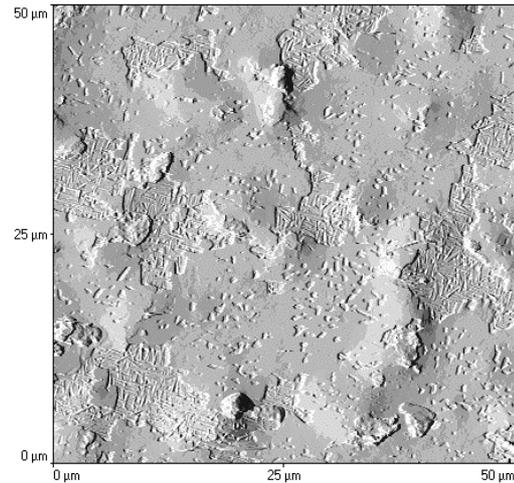


Abb. 45: AFM-Bild von Probe aus Abb. 44 nach der Deposition von YBCO

Dadurch dass die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage zu schnell ($\dot{T} \approx +50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) auf die Depositionstemperatur zur YBCO Herstellung erhitzt wurde, sind Teile der YSZ-Schicht abgeplatzt.

Bei der Herstellung von YBCO-Schichten ist es möglich, durch Variation des Sauerstoff-Partialdruckes $p(\text{O}_2)$ die optimale Depositionstemperatur T_s zu beeinflussen. So ist bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken $p(\text{O}_2)$ die Depositionstemperatur ebenfalls höher. Bei zu kleinen Depositionstemperaturen $T_s < 700^\circ\text{C}$ [61] gibt es bei YBCO neben der gewünschten c-Achsen-Wachstumsrichtung störendes a-Achsen-Wachstum, das die Transporteigenschaften von YBCO beeinträchtigt. Bei der vorliegenden Apparatur ist der Sauerstoff-Partialdruck auf $p(\text{O}_2) < 50 \text{ Pa}$ beschränkt. Dadurch ist auch die Depositionstemperatur auf $T_s < 890^\circ\text{C}$ begrenzt, da sich YBCO sonst zersetzt [62].

Für die Deposition von YBCO-Schichten mit hohen kritischen Temperaturen T_c und kleineren Übergangsbreiten ΔT_c muss sich die Depositionstemperatur in einem engeren Temperaturbereich, im folgendem Optimalbereich genannt, befinden. Der Optimalbereich ist bei einem höheren Sauerstoff-Partialdruck von $p(\text{O}_2)=27 \text{ Pa}$ mit $\Delta T_s \approx 50 \text{ K}$ noch relativ groß, beträgt aber bei einem kleineren Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2) \approx 0,1 \text{ Pa}$ nur noch etwa $\Delta T_s \approx 25 \text{ K}$ [18, Seite

20]. Der Vorteil bei der Verwendung kleinerer Sauerstoff-Partialdrücke liegt darin, dass wegen der dann niedrigeren Depositionstemperatur eine chemische Reaktion zwischen YBCO und der Unterlage gehemmt werden kann. In dieser Arbeit erwiesen sich Depositionstemperaturen $T_s < 800^\circ\text{C}$ nicht als vorteilhaft, da dann bei den YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen der Optimalbereich zu klein wurde, der dann nicht mehr genau getroffen werden konnte. Um YBCO-Schichten mit guten Transporteigenschaften zu erhalten, muss die YBCO-Schicht nach der Herstellung mit Sauerstoff beladen werden [63, Seite 9]. Um zu verhindern, dass der YSZ-Schicht durch mechanische Spannungen während des Abkühlvorganges zerstört wird, wurde die YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage langsam mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ von Depositions- auf Raumtemperatur in 1 bar Sauerstoff abgekühlt. Um eine Rissbildung in der YBCO-Schicht zu hemmen, wurde der Sauerstoff-Druck schon vor Abkühlung der YBCO-Schicht auf $p(\text{O}_2)=1$ bar erhöht, weil dadurch der Übergang zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Phase bei höheren Temperaturen stattfindet, bei der die Materialien die mechanischen Spannungen besser abbauen können.

Nach Lindemer et al. [62] ist YBCO für Sauerstoff-Partialdrücke von $p(\text{O}_2)=1$ bar und Temperaturen $T_s < 800^\circ\text{C}$ instabil und zerfällt in diesem Bereich in Y_2BaCuO_5 (orthorhombisch $a=7.13 \text{ \AA}$, $b=12.18 \text{ \AA}$, $c=5.66 \text{ \AA}$) [64] und $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_{5-\delta}$ (tetragonal Gitterparameter von der Depositionstemperatur abhängig [65]), wodurch die Transporteigenschaften beeinträchtigt werden [66]. Jedoch zerfällt das YBCO langsam, wie Lindemer ebenfalls anmerkt. YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni- bzw. YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen, die mit diesem Verfahren beladen wurden, zeigten in dieser Arbeit gegenüber im Standardverfahren beladenen, d.h. bei 450°C beladenen Proben, bessere Transporteigenschaften.

Daher werden in den folgenden Kapiteln, die YBCO-Schichten bei hohen Temperaturen hergestellt und durch langsames Abkühlen in 1 bar Sauerstoff beladen.

4.1.9. Herstellung und Charakterisierung der Mehrlage

YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni

Bei der YBCO-Deposition auf YSZ wird die YBCO-Qualität bei Depositionstemperaturen $T_s > 800^\circ\text{C}$ wegen chemischer Reaktionen zwischen YBCO und YSZ [18, Seite 13] beeinträchtigt. Daher verkleinert sich der Temperaturbereich, in dem YBCO-Schichten hergestellt werden können. Nach [67] bildet sich schon bei relativ tiefen Temperaturen von $T_s \approx 650^\circ\text{C}$ zwischen YSZ und YBCO während der YBCO-Deposition eine BaZrO₃-Schicht (BaZrO₃-kubisch $a=4,19 \text{ \AA}$), die jedoch die Transporteigenschaften der YBCO-Schicht nicht stört, da sie gut an YBCO und YSZ angepasst ist.

Bei der in diesem Kapitel diskutierten YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage wurde die YSZ- und die YBCO-Schicht wie folgt hergestellt:

Die zur Charakterisierung entnommene Probe wurde zur Deposition der YBCO-Schicht auf den Heiztisch aufgeklebt und bei $T_s=200^\circ\text{C}$ getrocknet. Danach wurde die Anlage evakuiert und anschließend die Mehrlage mit einer Temperaturrampe von $\dot{T}=+10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ zur Deposition der YBCO-Schicht erhitzt. Bei 800°C wurde die YBCO-Schicht, bei einem Argon-Partialdruck von 48 Pa, einem Sauerstoff-Partialdruck von 32 Pa, einer Sputterleistung von $P_{\text{dc}}=60 \text{ W}$ und einer Depositionsdauer von 240 min hergestellt. Neben der YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage wurde zur Kontrolle ein STO-Einkristallsubstrat, im Folgenden Kontrollprobe genannt, auf den Heiztisch geklebt. Diese Proben wurden im gleichen Prozess mit YBCO beschichtet. In Abb. 46 ist die Mosaikbreite $\Delta\omega$ der verschiedenen Schichten der YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage zu sehen. Dabei fällt vor allem die sehr große Mosaikbreite $\Delta\omega > 4^\circ$ der YSZ-Schicht auf. Eine Verbreiterung der Mosaikbreite gegenüber den sonst üblichen Mosaikbreiten $\Delta\omega < 2^\circ$ wurde möglicherweise dadurch verursacht, dass die YSZ-Schicht mit einer gegenüber dem Standardwert von 900°C kleineren Substrattemperatur $T_s=850^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Da aber der YBCO-Film fast die gleiche Mosaikbreite hat wie die CeO₂-Schicht und die YSZ-Schicht sehr dick ($d \approx 1 \text{ \mu m}$) ist, besteht auch die Möglichkeit, dass die Mosaikbreite der

YSZ-Oberfläche schärfer ist als die des YSZ-Volumens, welches integral mit XRD erfasst wird. Wie im nächsten Kapitel 4.1.10 genauer behandelt, kann aber auch gerade die breite YSZ-Mosaikverteilung ein Grund dafür sein, dass die Transporteigenschaften von YBCO dieser Mehrlage besser waren als bei anderen Mehrlagen, bei denen das YSZ deutlich kleinere Mosaikbreiten hatte.

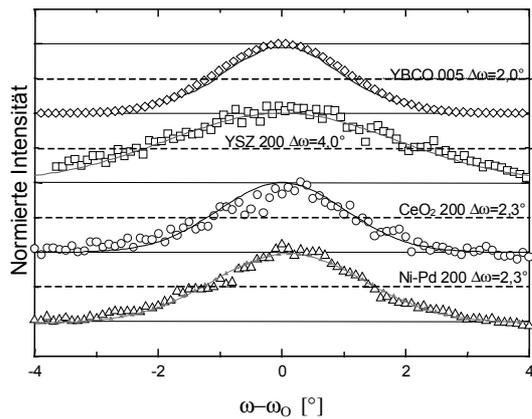


Abb. 46: ω -Scans der einzelnen Schichten einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

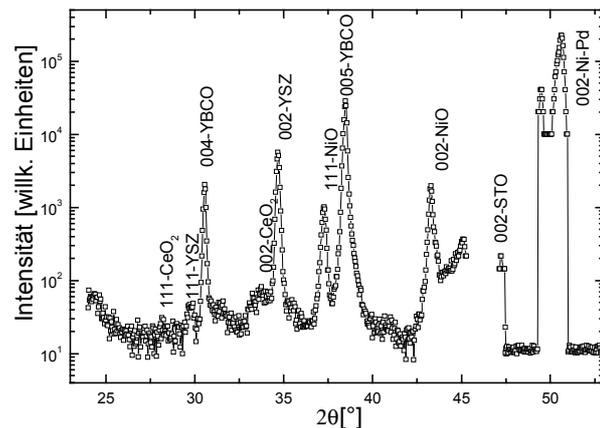


Abb. 47: θ - 2θ -Scan einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

Bei der θ - 2θ -Messung der Mehrlage, die in Abb. 47 dargestellt ist, wurde der Bereich $23^\circ < 2\theta < 46^\circ$ ohne und der Bereich $47^\circ < 2\theta$ mit Aluminium-Absorber gemessen, da sonst beim Ni-Pd-002-Reflex der Detektor übersteuern würde. Obwohl die 2θ -Werte für 111-YSZ und 004-YBCO ähnlich sind, ist es sicher, dass der größere Reflex bei $2\theta=30,6^\circ$ zu 004-YBCO gehört, da dieser Reflex mit XRD vor der YBCO-Deposition noch nicht beobachtet wurde. In diesem θ - 2θ -Scan sieht man neben den $00l$ -Reflexen der verschiedenen Schichten 111- und 002-NiO-Reflexe, die verglichen mit dem 002-Ni-Pd-Reflex relativ klein sind. Daher ist anzunehmen, dass ein Großteil des Nickels nicht oxidiert ist. Außerdem sieht man, dass der (111)-Anteil bei CeO₂ bzw. YSZ sehr klein ist. Aus dem 2θ -Wert des 002-Ni-Pd-Reflexes $2\theta=50,65^\circ$ berechnet sich mit Gl. 19 eine Gitterkonstante der Ni-Pd-Legierung von $3,6 \text{ \AA}$. Aus der Gitterkonstante kann mit

Tabelle 2 abgeschätzt werden, dass diese Legierung 80% Nickel und 20% Palladium enthält.

Die supraleitenden Eigenschaften dieser Probe wurden induktiv und resistiv bestimmt und sind in Abb. 48 und Abb. 49 zu sehen.

Die Messung der YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage zeigt zwar einen supraleitenden Übergang im Temperaturbereich von 83 K < T_{c1} < 88 K, doch nimmt das Induktionssignal für abnehmende Temperaturen im Bereich T < 83 K nur langsam ab. Um zu testen, ob die ferromagnetische Nickel-Schicht das Magnetfeld verändert und dadurch die Temperaturabhängigkeit von U_{ind} beeinflusst, wurde auf einen YBCO-Film eine d≈100 µm dicke Nickel-Folie gelegt und daran induktiv die Sprungtemperatur gemessen. Dabei zeigte es sich, dass die Nickel-Schicht keinen Einfluss auf die Messung hatte. Somit ist es wahrscheinlich, dass die Mehrlagen-Probe andere Transporteigenschaften besitzt als die YBCO-Kontrollprobe.

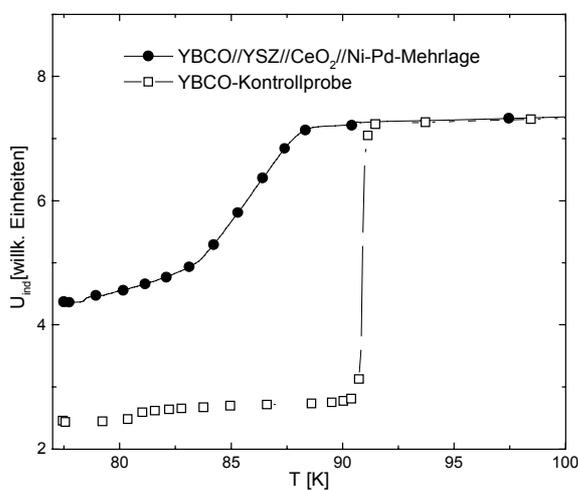


Abb. 48: Induktive T_c-Messungen einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni und einer YBCO-Kontrollprobe, welche gleichzeitig deponiert wurden

H_{err}=4,5 G

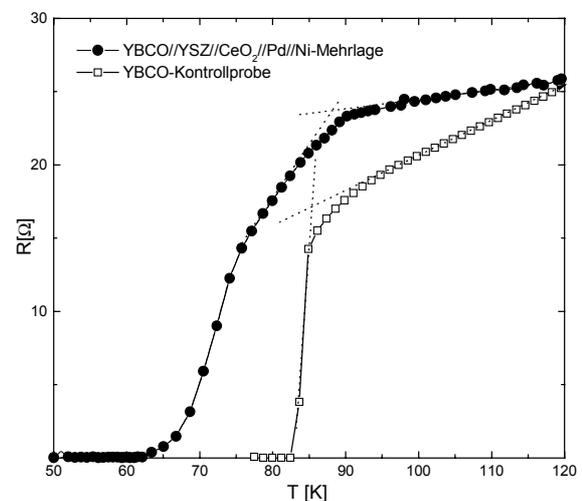


Abb. 49: Resistive T_c-Messungen einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni und einer YBCO-Kontrollprobe, welche gleichzeitig deponiert wurden

(gleiche Proben wie in Abb. 48)

Bei den resistiven T_c -Messungen in Abb. 49, wird die Kontrollprobe ab $T_{con1}=85,2$ K und die YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage ab $T_{con2}=88,0$ K supraleitend. Die YBCO-Schicht der Kontrollprobe ist ab $T_{ACO}=80,5$ K, die der Mehrlagen-Probe ist ab $T_{BCO}=60$ K vollständig supraleitend. Wurde der Messstrom von $I_{M1}=200$ μ A auf $I_{M2}=5$ μ A verkleinert, so wurde die YBCO-Schicht auf der Mehrlagen-Probe ab $T_{BCO'}=71$ K vollständig supraleitend. Bei der Messung des kritischen Stromes wird der Unterschied zwischen den beiden Proben noch deutlicher. Die Kontrollprobe ist 700 nm dick und 50 μ m breit und besitzt bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs einen kritischen Strom $I_c=240$ mA (Abb. 53). Daraus berechnet sich eine kritische Stromdichte von $j_c = 0,7 \frac{MA}{cm^2}$. Die gleich dicke YBCO-Schicht auf der Mehrlage hatte dagegen deutlich schlechtere Transporteigenschaften: der kritische Strom beträgt bei der Temperatur flüssigen Heliums $I_c=3,7$ mA (Abb. 52). Bei einer Leiterbahnbreite von 200 μ m und einer -dicke von 700 nm ergibt sich für die kritische Stromdichte ein Wert $2,6 \frac{kA}{cm^2}$.

Um nachzuprüfen, ob Abplatzungen oder Rissbildung wie z.B. in Abb. 45 die Transporteigenschaften stören, wurde das Oberflächenprofil der YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage mit dem AFM abgetastet: Im AFM-Bild sind keine Risse zu sehen, auch wenn durch die Deposition von YBCO auf die YSZ//CeO₂//Pd//Ni Mehrlage die Oberflächenrauigkeit von $Ra_{rms}=34$ nm in Abb. 50 auf $Ra_{rms}=142$ nm in Abb. 51 deutlich zugenommen hat.

Der Unterschied zwischen den induktiv und den entsprechenden resistiv gemessenen Kurven ist daher wahrscheinlich durch Strukturierungseffekte zu erklären.

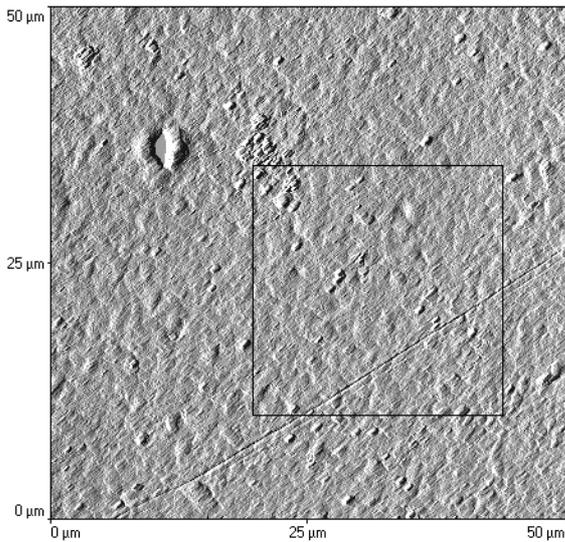


Abb. 50 : AFM-Bild einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni Mehrlage

Die Oberflächenrauigkeit im markierten 25 μm x 25 μm Bereich beträgt $R_{\text{rms}}=34$ nm

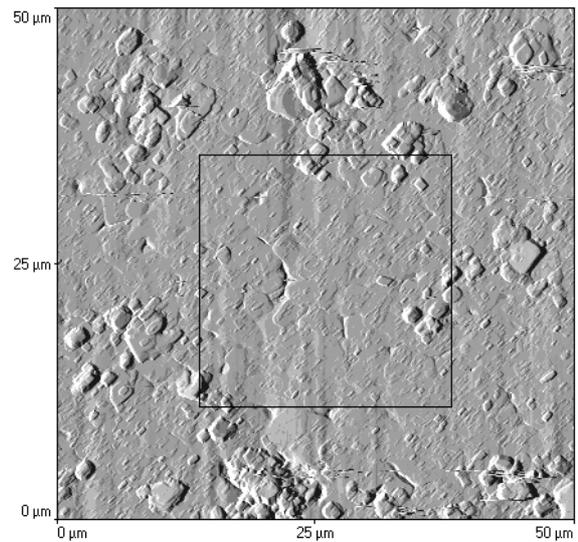


Abb. 51: AFM-Bild einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage nach YBCO-Deposition auf der in Abb. 50 gezeigten Mehrlage

Die Oberflächenrauigkeit im markierten 25 μm x 25 μm Bereich beträgt $R_{\text{rms}}=142$ nm

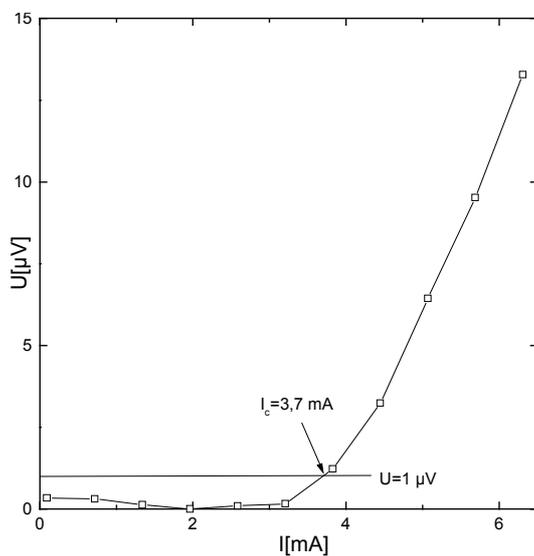


Abb. 52: I_c -Messung bei 4 K an der Mehrlagen-Probe

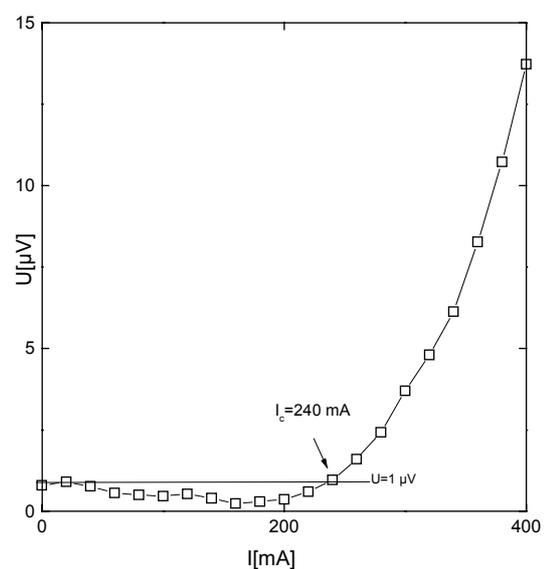


Abb. 53: I_c -Messung bei 77 K an der Kontrollprobe

Die niedrige Stromdichte bei der Mehrlagen-Probe kann damit erklärt werden, dass bei YBCO die biaxiale Textur nicht ausreichend ist:

Im ϕ -Scan in Abb. 54, der die Verteilung der Körner in der Filmebene widerspiegelt, sieht man, dass die YBCO-Schicht praktisch keine biaxiale Struktur mehr besitzt und aus diesem Grund Korngrenzen mit großen Fehlwinkel $\delta\phi$ vorhanden sind, obwohl die YSZ-Schicht noch eine relativ gute biaxiale Textur hat. Die Großwinkelkorngrenzen führen zu einem breiten T_c -Übergang und zu niedrigen kritischen Stromdichten (siehe Abb. 7 auf Seite 32).

Es gibt viele Publikationen, wonach auf YSZ-Einkristallen YBCO-Schichten mit guten biaxialen Texturen und Transporteigenschaften hergestellt werden können [30,18]. Die Mosaikverteilung innerhalb der Ebene kann dadurch verbreitert sein, dass sich das YBCO auf einer gesputterten YSZ-Schicht anders verhält als auf einem YSZ-Einkristall oder dass zur Herstellung von YBCO-Schichten auf YSZ-Substraten nicht die richtigen Depositionsparameter verwendet wurden. Die Ursache der gestörten biaxialen Textur wird im nächsten Kapitel an vereinfachten Schichten besonders erörtert.

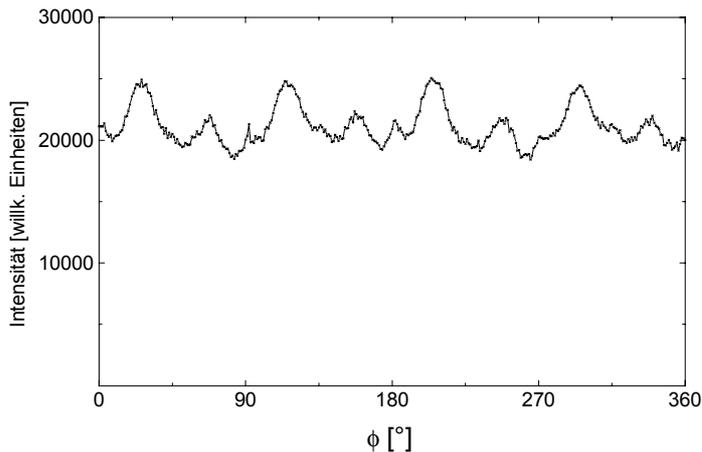


Abb. 54: ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

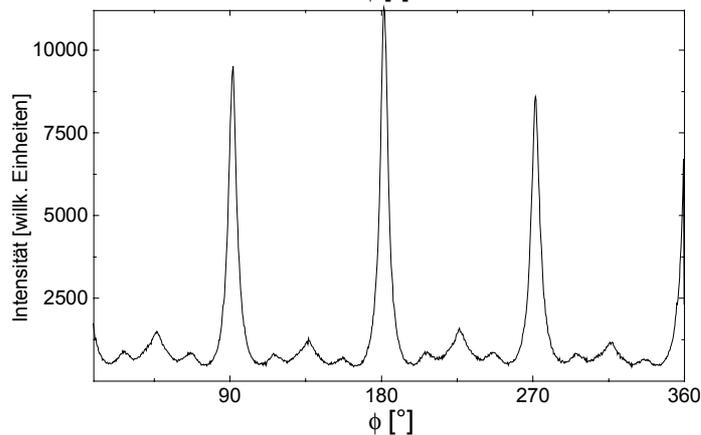


Abb. 55: ϕ -Scan an YSZ 111 einer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

(gleiche Probe wie in Abb. 54)

4.1.10. Untersuchung des YBCO-Wachstums auf YSZ-Einkristallsubstraten und vereinfachten YSZ//CeO₂-Mehrlagen

Um das YBCO-Wachstum auf YSZ-Oberflächen genauer zu untersuchen, wurde die Schichtfolge in zwei Schritten vereinfacht. D.h. zuerst wurde YBCO auf YSZ//CeO₂-Bilagen und dann direkt auf YSZ-Einkristallen deponiert.

Im ersten Schritt wurde anstelle der YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage die YSZ//CeO₂-Mehrlage ohne eine Pd//Ni-Zwischenschicht hergestellt und auf dieser Mehrlage die YBCO-Schicht deponiert. Dies hat den Vorteil, dass ein Einfluss von Nickel oder Palladium auf die Transporteigenschaften von YBCO ausgeschlossen werden kann; die YSZ//CeO₂-Bilagen einfach herzustellen sind und die YSZ-Schichten dieser Bilagen viel glatter sind ($R_{\text{rms}} < 1 \text{ nm}$) und deutlich bessere epitaktische Eigenschaften ($\Delta\phi < 1^\circ$, $\Delta\omega < 0,5^\circ$) haben als YSZ-Schichten bei YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen ($\Delta\phi < 2^\circ$, $\Delta\omega < 2^\circ$):

In Abb. 56 und Abb. 57 sind die ϕ -Scans der YBCO- bzw. der YSZ-Schicht einer vereinfachten YBCO//YSZ//CeO₂-Mehrlage zu sehen. Mit $\Delta\phi < 1^\circ$ und $\Delta\omega < 1^\circ$

ist die YSZ-Schicht gut biaxial texturiert. Dennoch gibt es schwache Nebenmaxima, die gegenüber den Hauptmaxima um $\delta\phi=45^\circ$ verdreht sind. Die Mosaikbreite innerhalb der Filmebene ist bei der YBCO-Schicht mit $\Delta\phi > 3^\circ$ um einiges breiter als bei der YSZ-Schicht. Außerdem gibt es neben den Hauptreflexen um $\delta\phi=45^\circ$ verdrehte starke Nebenmaxima. Dies bedeutet, dass es zwei Wachstumsrichtungen gibt, die innerhalb der Ebene um $\delta\phi=45^\circ$ verdreht sind.

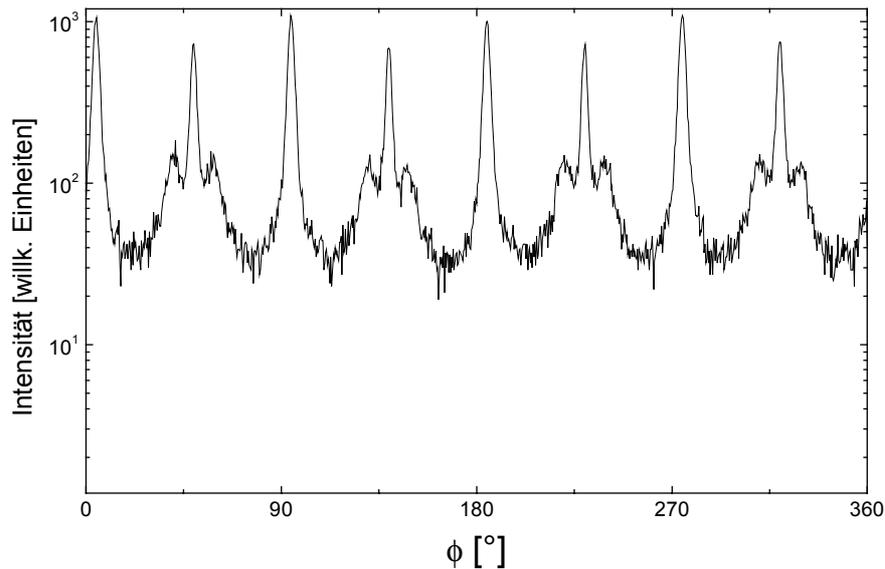


Abb. 56:
 ϕ -Scan an YBCO
 102 einer
 YBCO//YSZ//CeO₂-
 Mehrlage

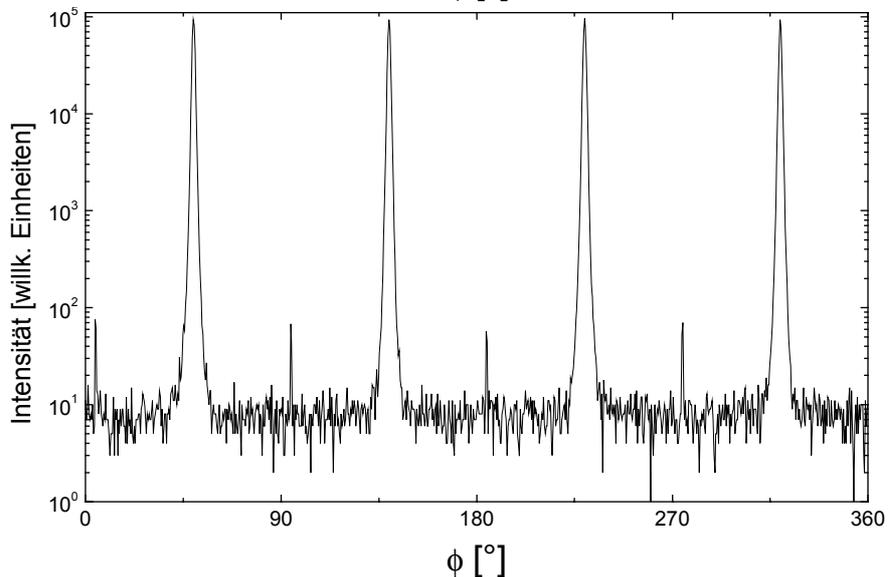


Abb. 57:
 ϕ -Scan an YSZ 220
 einer
 YBCO//YSZ//CeO₂-
 Mehrlage
 (gleiche Probe wie in
 Abb. 56)

Die Existenz der um $\delta\phi=45^\circ$ gegeneinander verdrehten Orientierungsrichtungen führt zu Großwinkelkorngrenzen. Berücksichtigt man Gl. 17, so sieht man, dass dies eine drastische Reduktion der kritischen Stromdichte bedeutet. Die Reduktion der kritischen Stromdichte wird bei der induktiven T_c -Messung in Abb. 58 durch die dadurch starke Abhängigkeit des Induktionssignals gegenüber dem Erregerfeld H_{err} sichtbar.

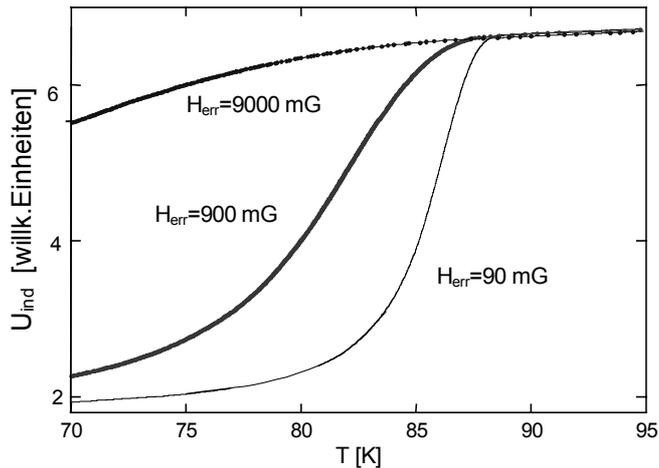


Abb. 58: Induktive T_c -Messungen bei verschiedenen Erregerfeldern einer YBCO//YSZ//CeO₂-Mehrlage

(gleiche Probe wie in Abb. 56)

Das Auftreten einer zusätzlichen um $\delta\phi=45^\circ$ verdrehten Wachstumsrichtung ist für auf YSZ deponierte YBCO-Schichten im Prinzip bekannt. Um aber ausschließen zu können, dass diese extreme biaxiale Störung durch die Eigenschaften der gesputterten YSZ-Schichten ausgelöst wurde, wurde im zweiten Schritt zur Kontrolle YBCO direkt auf ein YSZ-Substrat aufgebracht. Die auf YSZ-Einkristallen deponierte YBCO-Schichten zeigten ähnliche biaxiale Texturen und Transporteigenschaften wie die YBCO-Schichten auf den YSZ//CeO₂-Mehrlagen. Somit ist es deutlich, dass diese Wachstumsstörungen der YBCO-Schichten nicht durch die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen verursacht wurden, sondern primär dadurch, dass YBCO auf YSZ in zwei unterschiedlichen Wachstumsrichtungen aufwachsen kann.

Wenn man die beiden ϕ -Scans in Abb. 54 und Abb. 56 miteinander vergleicht, versteht man auch, warum YBCO-Schichten gerade auf YSZ-Unterlagen mit breiten Mosaikbreiten, bessere Transporteigenschaften aufwiesen:

Die YBCO-Schichten haben auf YSZ-Unterlagen mit kleiner Mosaikverteilung in der Filmebene fast ausschließlich $\delta\phi=0^\circ$ und $\delta\phi=45^\circ$ Korngrenzen. YBCO-Schichten auf epitaktischen YSZ-Schichten mit einer breiteren Mosaikverteilung besitzen zwar mehr Fehlwinkel $0^\circ < \delta\phi < 45^\circ$ dafür weniger 45° -Korngrenzen. Bei 45° -Korngrenzen wird die kritische Stromdichte am meisten reduziert. Deswegen zeigten die YBCO-Schichten schlechtere Transporteigen-

schaffen, wenn sie auf YSZ-Schichten mit besonders guten epitaktischen Eigenschaften hergestellt wurden.

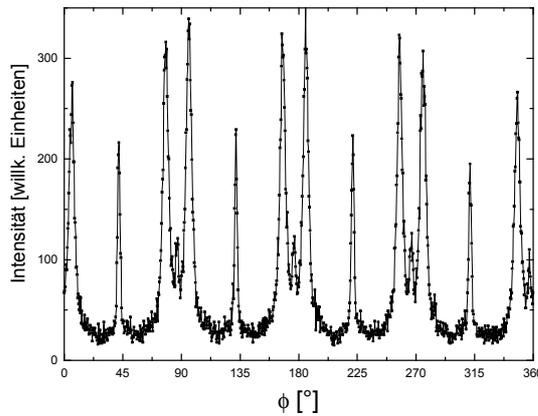


Abb. 59: ϕ -Scan an YBCO 102 eines auf einen YSZ-Einkristall deponierten YBCO-Films

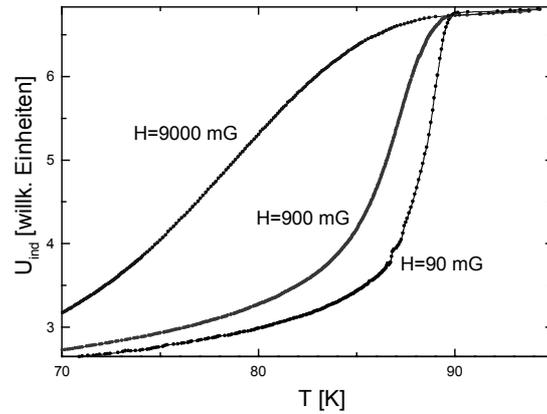


Abb. 60: Induktive T_c -Messungen bei verschiedenen Erregerfeldern eines auf einen YSZ-Einkristall deponierten YBCO-Films

Durch Einfügen einer zusätzlichen CeO_2 -Pufferschicht zwischen der YSZ- und der YBCO-Schicht konnte die Bildung der störenden Wachstumsorientierungen gehemmt werden. Wie in Abb. 61 zu sehen ist, ist die Transporteigenschaft von YBCO auf einer CeO_2 -Pufferschicht ähnlich gut wie die von YBCO auf STO-Einkristallen.

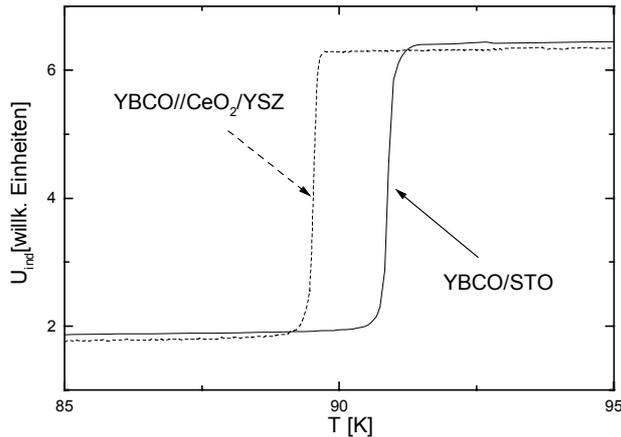


Abb. 61: Vergleich der induktiven T_c -Messungen un- bzw. CeO_2 -gepufferten YBCO-Schichten auf YSZ- und YBCO-Schichten auf STO-Einkristallen.

Der T_c -Übergang ist bei der gepufferten YBCO-Schicht auf YSZ ähnlich scharf $\Delta T_c=0,4$ K und hoch $T_{con}=89,8$ K wie bei der die YBCO-Schicht auf STO-Einkristall und zeigt kaum eine Magnetfeldabhängigkeit als ($H_{err}=9$ G).

4.1.11. Optimierung der CeO_2 -Pufferschicht zwischen YSZ und YBCO

Bei zu hohen Temperaturen reagiert YBCO mit CeO_2 zu $BaCeO_3$ (GdFeO₃-Typ, orthorhombisch, $a=6,214$ Å, $b=6,236$ Å, $c=8,584$ Å) und Y_2BaCuO_5 . Aus diesem Grund darf die Depositionstemperatur ähnlich wie im Kapitel 4.1.9 nicht größer sein als $T_s=800^\circ C$ [68]. Die CeO_2 -Pufferung wurde zunächst auf YSZ-Einkristallen und dann auf YSZ// CeO_2 -Bilagen optimiert. Die gepufferten YBCO-Schichten auf YSZ-Einkristallen hatten dabei fast genauso schmale T_c -Übergänge und hohe kritische Temperaturen T_c wie optimierte YBCO-Schichten auf STO-Einkristallen (Abb. 61). In einem weiteren Schritt wurde getestet, ob durch Einfügen einer CeO_2 -Pufferschicht auch auf gesputterten YSZ-Schichten eine Verbesserung der biaxialen Textur und der Transporteigenschaften erreicht werden kann.

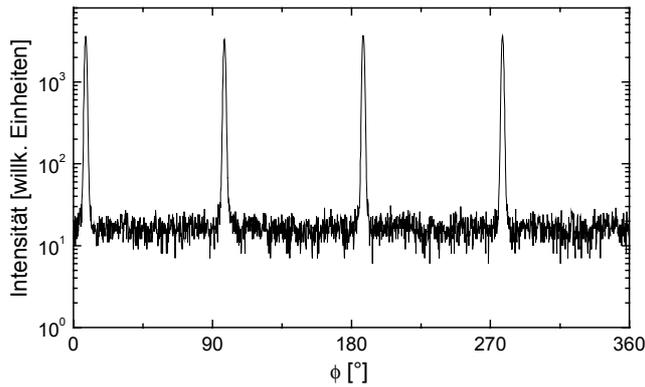


Abb. 62: ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂-Mehrlage

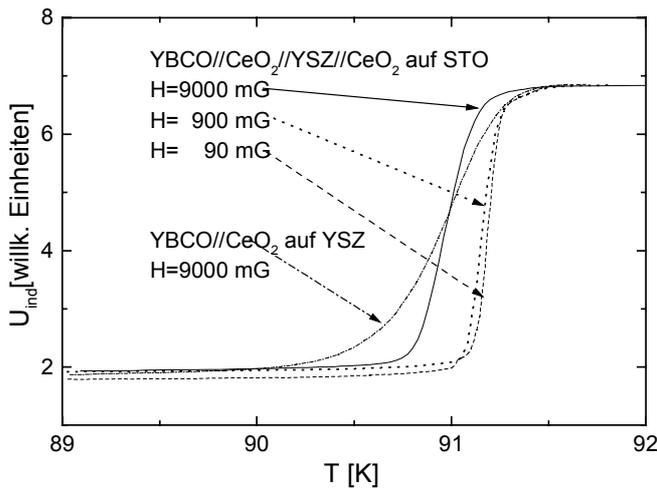


Abb. 63: Induktive T_c-Messungen bei verschiedenen Erregerfeldern einer YBCO//YSZ//CeO₂-Mehrlage

Die Probe besitzt ein hohes T_c=90,5 K und einen schmalen T_c-Übergang $\Delta T_c < 0,5$ K. Die Messkurve ist kaum magnetfeldabhängig und sogar besser als CeO₂-gepufferte YBCO-Schichten auf YSZ-Einkristallen.

(YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂-Mehrlage ist gleiche Probe wie in Abb. 62)

Wie man in Abb. 62 sieht ist die biaxiale Textur von YBCO bei der YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂-Mehrlage sehr hoch. Die Reflexe sind mit $\Delta\phi=2,4^\circ$, $\Delta\omega=2,4^\circ$ sehr scharf und es sind keine störenden um 45° verdrehten Nebenmaxima zu sehen. Daher sind gute Transporteigenschaften zu erwarten. Ein Vergleich von mehreren induktiv bei verschiedenen Magnetfeldern gemessenen T_c-Übergängen in Abb. 63 zeigt, dass bei beiden Proben der T_c-Übergang mit T_c > 90 K sehr hoch und sehr scharf ist ($\Delta T < 1$ K) und durch das Magnetfeld kaum beeinflusst wird. Daher ist zu erwarten, dass die Transporteigenschaften von YBCO auch bei YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen durch Einfügen einer CeO₂-Schicht verbessert werden können.

4.1.12. Herstellung und Charakterisierung von YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen

Bei der in diesem Kapitel behandelten YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage bzw. YBCO//CeO₂-Kontrollprobe wurde die YBCO//CeO₂-Bilage mit folgenden Prozessparametern auf einer YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage bzw. einem STO-Einkristall hergestellt:

Die YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage und ein STO-Einkristall (Kontrollprobe) wurden mit Leitsilber auf den Heztisch geklebt und 120 min lang bei 200°C getrocknet. Danach wurde die Anlage evakuiert und die Proben langsam mit $+10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 800°C erhitzt, bei der sowohl die CeO₂- als auch die YBCO-Schichten hergestellt wurden. Die CeO₂-Pufferschichten wurden in einer reinen Argon-Atmosphäre von 4,4 Pa und mit einer Sputterleistung von $P_{\text{RF}}=200 \text{ W}$ 30 min lang gesputtert und waren 100 nm dick.

Die YBCO-Schichten wurden reaktiv in einer Atmosphäre aus 1:1 Argon und Sauerstoff mit Partialdrücken von jeweils 20 Pa, mit einer Sputterleistung von $P_{\text{dc}}=200 \text{ W}$ und einer Depositionsrate von $\dot{r}_+ = 0,8 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ deponiert und waren 200 nm dick. Nach der Herstellung der Schichten wurde die Mehrlage zur Sauerstoff-Beladung langsam mit $-10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ in 1 bar Sauerstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

Durch Einfügen einer CeO₂-Pufferschicht zwischen YSZ und YBCO wurde die biaxiale Textur deutlich verbessert, wie man im ϕ -Scan in Abb. 64 sieht. Es gibt ausschließlich die gewünschte Wachstumsorientierung. Die Halbwertsbreiten von $\Delta\phi \leq 2,3^\circ$ und $\Delta\omega \leq 2,4^\circ$ sind sehr klein, wie man in Abb. 66 und Abb. 67 sieht.

Im θ -2 θ -Scan in Abb. 65 sind deutlich die 00 l -Reflexe der einzelnen Schichten zu sehen. Es hat sich zwar Nickeloxid gebildet, doch ist der 002-Ni-Pd-Reflex sehr hoch. Daher ist anzunehmen, dass ein Großteil des Nickels noch nicht oxidiert ist und deshalb die YSZ-Schicht nicht durch Rissbildung zerstört wurde. Aus dem 2 θ - Wert des 002-Ni-Pd-Reflexes $2\theta_{\text{Ni-Pd}}=51,16^\circ$ errechnet sich eine Gitterkonstante von $a_{\text{Ni-Pd}}=3,57 \text{ \AA}$. Daraus lässt sich mit Tabelle 2 ein Palladium-

Anteil von $c_{Pd}=14\%$ abschätzen. Dieser Wert stimmt gut mit dem aus den gegebenen Nickel- und Palladium-Schichtdicken berechneten Palladium-Anteil überein. Die (111)-Anteile von CeO_2 und YSZ sind gegenüber den entsprechenden (001)-Anteilen sehr klein. Dadurch gibt es weniger Wachstumsstörungen, was für die CeO_2 -Schicht und die nachfolgenden Schichten zu kleinen Mosaikbreiten $\Delta\omega$ und $\Delta\phi$ führt.

Die induktive T_c -Messung dieser Probe in Abb. 68 zeigt einen Einsatz der Supraleitung bei hohen Temperaturen $T_{con}\approx 90\text{ K}$, einen Abfall des Induktionssignals innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches $\Delta T < 5\text{ K}$ und besitzt verglichen mit dem sehr breiten T_c -Übergang in Abb. 58 eine geringe Magnetfeldabhängigkeit.

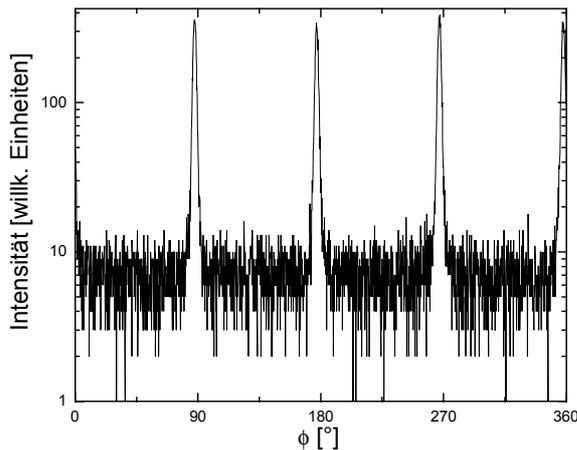


Abb. 64: ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO// CeO_2 //YSZ// CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlage

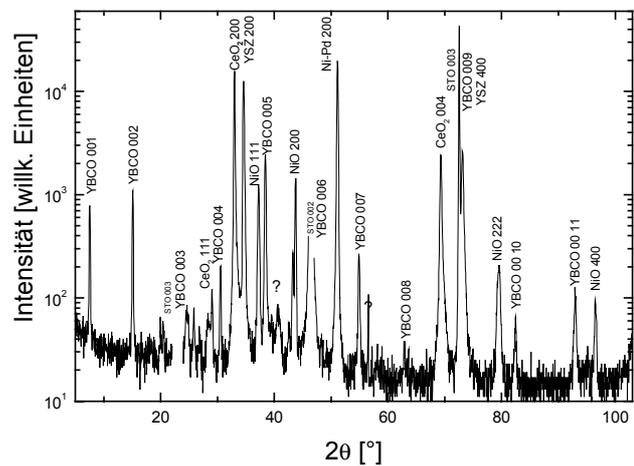


Abb. 65: θ - 2θ -Scan an einer YBCO// CeO_2 //YSZ// CeO_2 //Pd//Ni-Mehrlage

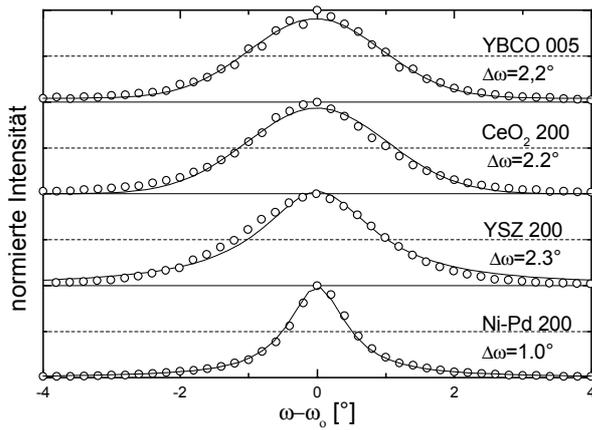


Abb. 66: Vergleich von ω -Scans, die an den verschiedenen Schichten einer YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage gemessen wurden

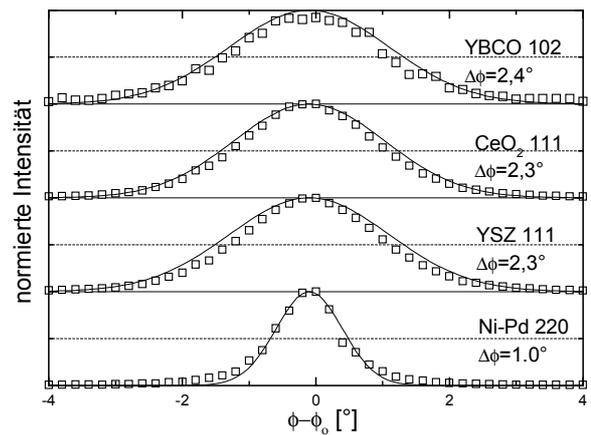


Abb. 67: Vergleich von ϕ -Scans, die an den verschiedenen Schichten einer YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage gemessen wurden

Gleiche Probe wie in Abb. 66.

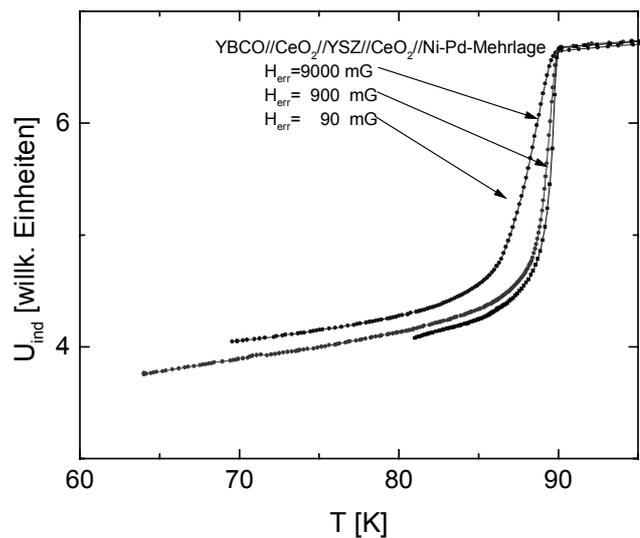


Abb. 68: Bei verschiedenen Magnetfeldern durchgeführte induktive T_c -Messungen bei einer YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage

Bei resistiven Transportmessungen an der YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Probe mit einem Messstrom von $I_M=160$ mA gibt es im Temperaturbereich $90,4 \text{ K} \geq T \geq 86,4 \text{ K}$ einen kleinen Sprung des Widerstandes, sonst einen linearen Temperaturverlauf. Ähnlich wie in Kapitel 4.1.9 kann es sein, dass während des

Abkühlvorgangs wegen der dann auftretenden mechanischen Spannungen, sich Risse in der YBCO-Schicht gebildet haben. Dadurch war die YBCO-Schicht besonders empfindlich und degenerierte während des Strukturierungsprozesses.

Da die YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Probe nicht vollständig supraleitend war, wurde die kritische Stromdichte nicht an ihr, sondern lediglich an der YBCO//CeO₂-Kontrollprobe gemessen, die gleichzeitig beschichtet worden war. Die kritische Stromdichte der Kontrollprobe ist mit $j_c=0,5 \text{ MA/cm}^2$ etwas kleiner als die kritische Stromdichte der zur YBCO/YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage gehörenden Kontrollprobe (Abb. 53). Da die biaxiale Textur sowohl der YBCO//CeO₂//YSZ//Pd//Ni-Mehrlage als auch der YBCO//CeO₂-Bilage sehr gut ist, wie man in Abb. 67 sieht, kann die starke Stromabhängigkeit des Widerstandes nicht damit begründet werden, dass Großwinkelkorngrenzen die kritische Stromdichte begrenzen.

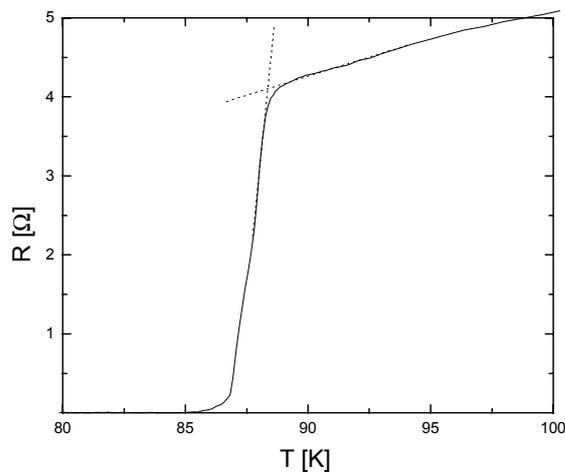


Abb. 69: R-T-Messung an der Kontrollprobe

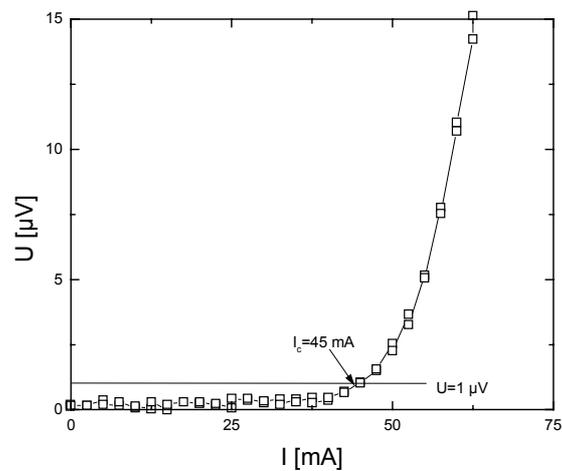


Abb. 70: I-U-Kennlinie der Kontrollprobe (gleiche Probe wie in Abb. 70)

Da auszuschließen ist, dass die unzureichenden resistiv gemessenen Transporteigenschaften bei der YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Probe durch die biaxiale Struktur der YBCO-Schicht verursacht wurden, ist es wahrscheinlich, dass die Transporteigenschaften durch Rissbildung während des Abkühlvorgangs und durch Degenerationseffekte während des Strukturierens beeinträchtigt wurden. Um die Oberfläche vom strukturierten YBCO auf Degenerationseffekte zu überprüfen, wurde mit dem AFM im Tapping-Modus das Ober-

flächenprofil der strukturierten YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage gemessen. Das Grauwertbild in Abb. 71 zeigt das Oberflächenprofil der Mehrlage. Die höheren Bereiche sind hell und die tieferen Bereiche dunkel dargestellt. In der linken Bildhälfte verläuft die YBCO-Leiterbahn von oben nach unten. Rechts ist die CeO₂-Oberfläche zu sehen. Die mit AFM bestimmte Leiterbahndicke beträgt 200 nm. Die Oberfläche der YBCO-Schicht zeigt Ausscheidungen und besitzt daher eine hohe Oberflächenrauigkeit. Untersuchungen mit AFM, zeigen dass die Ausscheidungen bei der Leiterbahn genauso hoch sind wie auf der CeO₂-Oberfläche. Dies lässt sich damit erklären, dass die Ausscheidungen während des Strukturierungsprozesses durch Phosphorsäure nicht angegriffen werden und daher auf der CeO₂-Oberfläche stehen bleiben.

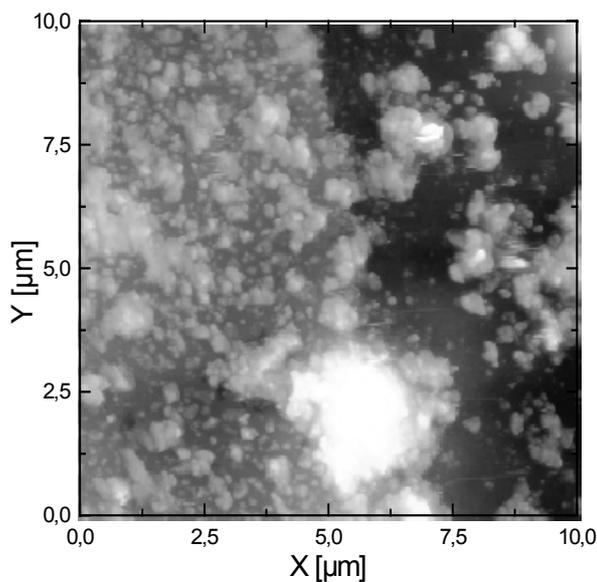


Abb. 71: Grauwert-AFM-Bild einer YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage, das nach Strukturierung und Messung der R-T-Kennlinie aufgenommen wurde

Wenn man die Oberflächenstruktur der YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage in Betracht zieht, so ist es nicht verwunderlich, dass die Transporteigenschaften der YBCO-Schicht durch Risse oder Ausscheidungen beeinträchtigt werden und dadurch die YBCO-Schicht ein weak-link-Verhalten zeigt, auch wenn die YBCO-Schicht sehr gut biaxial texturiert ist.

4.2. Deposition epitaktischer YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlagen auf Nickel-RABiTS-Folien

Um zu testen, wie weit die Erkenntnisse, die bei der Herstellung der YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlagen gewonnen wurden, auf die Herstellung dieser Mehrlagen auf RABiTS-Folien übertragbar sind, wurde eine YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlage auf einer 120 µm dicken Nickel-RABiTS-Folie mit den gleichen Prozessparametern hergestellt, wie die Mehrlage in Kapitel 4.1.8.

In Abb. 72 sind die Mosaikbreiten der Nickel-RABiTS-Folie und der einzelnen Schichten zum Vergleich übereinander dargestellt. Man sieht, dass die Mosaikverteilung aus der Filmebene von YBCO eine Einhüllende der Mosaikverteilung der Nickel-RABiTS-Folie ist. Dies bedeutet, dass die Güte der RABiTS-Unterlage auf das YBCO ohne wesentliche Degeneration übertragen wird.

Es wurde eine Wellenbildung ($\Delta h \approx 2$ mm) der Nickel-Folie beobachtet, wenn Nickel-Folien auf hohe Temperaturen $< 700^\circ\text{C}$ erhitzt wurden, wogegen bei den Nickel-Schichten lediglich die Rauigkeit ($R_{\text{rms}} \approx 100$ nm) zunahm. Durch die Wellenbildung ist eine Rissbildung in den keramischen Schichten wahrscheinlich, wodurch ebenfalls die epitaktischen Eigenschaften der keramischen Schichten beeinträchtigt werden könnten.

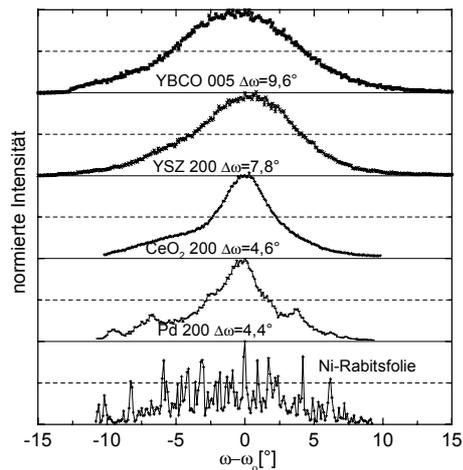


Abb. 72: ω -Scans einzelner Schichten einer auf einer RABiTS-Folie deponierten YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlage

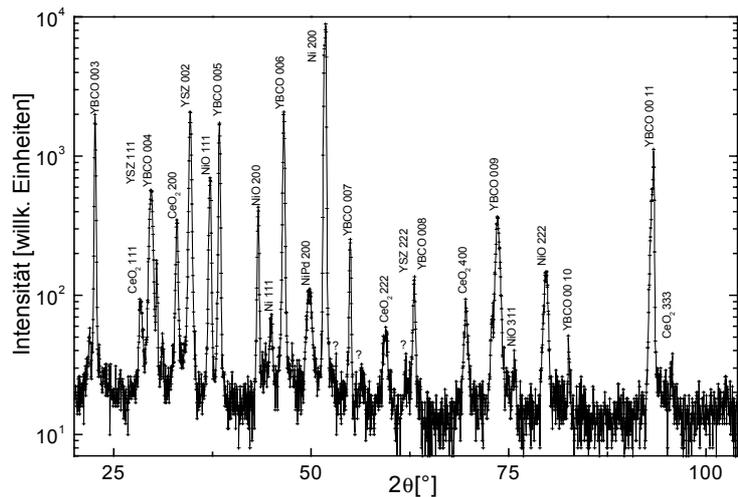


Abb. 73: θ - 2θ -Scan an einer auf Nickel-RABiTS-Folie deponierten YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlage

Im θ - 2θ -Scan in Abb. 73 fällt auf, dass zwar ein Teil des Nickels mit Palladium eine Legierung gebildet hat, dass aber im Gegensatz zu den Mehrlagen auf Nickel-Schichten, der Großteil des Nickels weder oxidiert noch mit Palladium reagiert hat. Aus dem 2θ -Wert $2\theta_{\text{Ni-Pd}}=49,78^\circ$ des 002-Ni-Pd-Reflexes berechnet sich für die Ni-Pd-Legierung eine Gitterkonstante von $a=3,66 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich mit Tabelle 2, dass sich eine Pd_{0,4}Ni_{0,6}-Legierung gebildet hat.

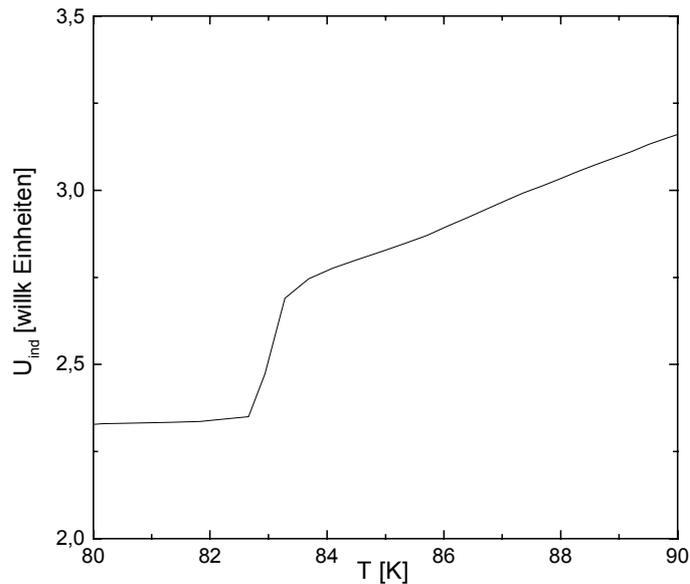


Abb. 74: Induktive Messung des supraleitenden Übergangs an einer auf einer Nickel-RABiTS-Folie deponierten YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlage

Die YBCO-Schicht der YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlage auf der Nickel-Folie zeigte einen T_c -Übergang, der in Abb. 74 zu sehen ist. Verglichen mit den Mehrlagen, die auf Nickel-Schichten hergestellt wurden (Abb. 48 in Kapitel 4.1.9), setzt der Sprung bei einer etwas niedrigeren Temperatur ein; dafür ist der Sprung auch bei einem Magnetfeld von $H=4$ G mit $\Delta T < 4$ K schärfer. Die kleinere Sprungtemperatur kann damit erklärt werden, dass der thermische Kontakt zwischen RABiTS-Folie und Heztisch nicht so gut war als zwischen Heztisch und STO-Substrat und dass daher die optimale Depositionstemperatur nicht genau getroffen wurde. Die kritische Stromdichte der YBCO-Schicht dieser Mehrlage konnte nicht resistiv ermittelt werden, da die Probe wegen ihrer Welligkeit nicht strukturierbar war.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Untersuchung des Einflusses von Zwischenschichten auf die Vererbung d.h. die Weitergabe von Korngrenzen einer Trägerfolie (RABiTS-Folie) auf die oberen Schichten zu untersuchen, wurden epitaktische Nickel-Schichten auf (001)-orientierten Strontiumtitanat-Substraten (STO) zur Simulation idealer Nickel-RABiTS-Folien deponiert und hierauf YBCO//YSZ//CeO₂//Pd- bzw. YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlagen hergestellt. Für die Beschichtung wurde eine Aufdampfanlage um- und eine Kathodenzerstäubungsanlage aufgebaut. Die Aufdampfanlage ermöglichte eine in situ Deposition der Materialien Nickel, Palladium und CeO₂. Mit der Kathodenzerstäubungsanlage konnten die Materialien Nickel, Palladium, CeO₂, YSZ und YBCO in situ hergestellt werden.

Nickel: Die Experimente zur Schichtdeposition in der Sputteranlage und in der Elektronenstrahlverdampfungsanlage haben gezeigt, dass sich ausschließlich das Aufdampfverfahren gut zur Herstellung epitaktischer Nickel-Schichten eignet. Als wesentliche Herstellungsparameter erwiesen sich die Substrattemperatur T_s und die Abscheiderate \dot{n}_+ , die in weiten Bereichen von $100^\circ\text{C} \leq T_s \leq 900^\circ\text{C}$ bzw. $2 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \leq \dot{n}_+ \leq 200 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ variiert wurden. Die Schichtdicken lagen in einem Bereich von $10 \text{ nm} < d < 20 \text{ }\mu\text{m}$ und zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf die Wachstumseigenschaften. Untersuchungen der Oberflächenrauigkeit und der Mosaikbreite als Funktion der Substrattemperatur und der Abscheiderate zeigten folgendes:

Die Nickel-Schichten wachsen ab 170°C epitaktisch auf und haben die gewünschte (001)-Orientierung. φ -Scans zeigen mit $\Delta\varphi < 1^\circ$ auch eine gute Orientierung in der Filmebene. Die Rauigkeit $R_{\text{rms}}(T_s=100^\circ\text{C})=5 \text{ nm}$, $R_{\text{rms}}(T_s=900^\circ\text{C})=50 \text{ nm}$ nimmt mit der Temperatur zu und die Mosaikbreite mit der Temperatur ab ($\Delta\omega(T_s=170^\circ\text{C})=3,5^\circ$, $\Delta\omega(T_s=900^\circ\text{C})=0,2^\circ$). Ein Kompromiss zwischen der Güte der biaxialen Textur und der Oberflächenrauigkeit mit den Prozessparametern $T_s=300^\circ\text{C}$ und $\dot{n}_+ = 20 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ führt zu epitaktischen Nickel-

Schichten, die Mosaikbreiten $\Delta\omega < 0,4^\circ$ und Oberflächenrauigkeiten $Ra_{rms}=4,5$ nm zeigen.

Pd//Ni: Um eine Bildung von (111)-orientiertem NiO bei der Deposition von keramischen Pufferschichten auf den Nickel-Schichten zu verhindern, wurde zwischen diesen Schichten eine Palladium-Schicht eingefügt. Die Palladium-Schichten wurden in situ durch Elektronenstrahlverdampfen deponiert. Sie zeigten ein ähnliches Temperaturverhalten der Rauigkeiten ($Ra_{rms}(T_s=200^\circ\text{C})=2,5$ nm; $Ra_{rms}(T_s=500^\circ\text{C})=12$ nm) und der Mosaikbreiten ($\Delta\omega(T_s=200^\circ\text{C})=1,6^\circ$, $\Delta\omega(T_s=500^\circ\text{C})=0,24^\circ$) wie die Nickel-Schichten. Optimierte Prozessparameter $T_s=450^\circ\text{C}$ und $\dot{n}_+ = 22 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ führen zu kleinen Mosaikbreiten $\Delta\omega(T_s=450^\circ\text{C})=0,3^\circ$ und Rauigkeiten $Ra_{rms}=3$ nm.

Ni-Pd-Legierungsbildung: Die Palladium-Schicht legiert mit Nickel ab $T_s \approx 500^\circ\text{C}$. Um zu verhindern, dass das gesamte Palladium in die Nickel-Schichten diffundiert bevor die darauf deponierte nächste Schicht einen durchgehenden Film gebildet hat, muss die Palladium-Schicht eine Mindestschichtdicke von 200 nm haben und die nachfolgende Schicht bei nicht zu hohen Temperaturen, d.h. $T_s < 550^\circ\text{C}$ und schnell (Depositionszeit $t < 10$ min) deponiert werden.

CeO₂//Pd//Ni: Bei der CeO₂-Deposition auf Pd//Ni-Bilagen wurden die besten Ergebnisse durch reaktives Aufdampfen aus einem Wolfram-Schiffchen erreicht. Dabei wurde eine abgewogene Menge Cer von 5 mg bei einem Sauerstoffpartialdruck 0,5 Pa und einer Substrattemperatur von 450°C vollständig verdampft. Bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken über 0,5 Pa verbesserte sich die Schichtqualität nicht. Bei Verringerung des Druckes unter 0,1 Pa bildete sich keine epitaktische CeO₂-Schicht mehr, sondern die Palladium-Oberfläche verfärbte sich metallisch-gelb. Es wird angenommen, dass bei zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken das Cer nicht zu CeO₂ oxidiert sondern mit Palladium der Pd//Ni-Bilage zu CePd₃ reagiert, da bei diesen Proben in Röntgenbeugungsdiagrammen Reflexe gefunden wurden, die mit denen von (001)-orientiertem CePd₃ gut übereinstimmen. Beste CeO₂-Schichten auf Pd//Ni-Bilagen, die mit diesem Verfahren hergestellt wurden, sind (001)-

orientiert, zeigen keine (111)-Orientierungsanteile und haben kleine Halbwertsbreiten der Mosaikverteilungen aus der Filmebene ($\Delta\omega \leq 1,5^\circ$) und in der Filmebene ($\Delta\phi \leq 2^\circ$) und kleine Oberflächenrauigkeiten ($R_{\text{rms}} < 20 \text{ nm}$).

Sauerstoffempfindlichkeit: Die so hergestellten $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen sind bei Temperaturen oberhalb von 700°C sauerstoffempfindlich. Dies führte dazu, dass größere Bereiche von CeO_2 abplatzen können (Seite 111). Wurden $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen aber bei Temperaturen $T_s < 100^\circ\text{C}$ mit Leitsilber auf den Heztisch geklebt, dann langsam mit einer Rate $\dot{T} \leq 5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ aufgeheizt und schließlich die nachfolgenden Schichten bei hohen Temperaturen $T_s > 900^\circ\text{C}$ deponiert, so konnten Abplatzungen verhindert werden.

YSZ//CeO₂//Pd//Ni: Bei der Deposition von YSZ-Schichten mit einem Invertierten Zylinder-Magnetron auf $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlagen wurde deutlich, dass die Sauerstoff-Empfindlichkeit der $\text{CeO}_2//\text{Pd}//\text{Ni}$ -Mehrlage, die Schichteigenschaften der YSZ-Schicht entscheidend beeinflusst. Um eine Nickel-Oxidation während der YSZ-Deposition zu vermeiden, wurde auf das Vorsputtern des YSZ-Targets verzichtet und die YSZ-Schichten mit hohen Leistungen in reiner Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 1 Pa hergestellt. Die hohen Substrattemperaturen $T_s \geq 900^\circ\text{C}$ während der Deposition verhindern eine NiO-Bildung, da dann der Dissoziationsdruck ($p_{\text{diss}}(T_s=900^\circ) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) von NiO höher ist als der Sauerstoff-Partialdruck. Um eine Verformung der YSZ-Schichten während des Abkühlvorgangs zu verhindern, mussten sie eine Mindestschichtdicke von 700 nm besitzen und langsam abgekühlt werden. Die besten Schichten zeigen die gleichen epitaktischen Eigenschaften und Oberflächenrauigkeiten wie die unterliegende CeO_2 -Schicht. Da die so hergestellten YSZ-Schichten sauerstoffdefizitär waren, wurden sie direkt nach der Deposition mit Sauerstoff beladen, indem sie langsam in 1 bar Sauerstoff-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

YBCO//YSZ//CeO₂//Pd//Ni: Auf dieser YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlage deponiertes YBCO hatte bei unterschiedlichen Depositionsparametern zwar kleine Mosaikbreiten $\Delta\omega < 2^\circ$, jedoch keine gute biaxiale Textur und eine störende

um $\delta\phi=45^\circ$ verdrehte Orientierung und daher schlechte Transporteigenschaften. Um ausschließen zu können, dass die Störung der biaxialen Textur durch eine möglicherweise mangelnde Qualität von YSZ in der Mehrlage verursacht wurde, wurde YBCO auf YSZ-Einkristallen mit gleichen Herstellungsparametern wie auf YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen hergestellt. Die so hergestellten YBCO-Schichten besitzen eine ähnliche Störung der biaxialen Textur wie YBCO-Schichten auf YSZ//CeO₂//Pd//Ni-Mehrlagen, d.h. die Wachstumsstörung von YBCO liegt am YSZ selbst.

YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni: Durch Einfügen einer weiteren CeO₂-Zwischenschicht zwischen die YSZ- und die YBCO-Schicht wurde die biaxiale Textur der YBCO-Schicht deutlich verbessert: Das YBCO einer YBCO//CeO₂//YSZ//CeO₂//Pd//Ni//STO-Mehrlage hat eine scharfe biaxiale Textur $\Delta\phi=2,4^\circ$, $\Delta\omega=2,2^\circ$ keine zusätzlichen Orientierungsrichtungen und wird bei hohen Temperaturen supraleitend, $T_{\text{conset}}=90$ K Resistive T_c -Messungen zeigten bei dieser Probe noch bei $T=4$ K einen Restwiderstand von $R=1,5 \Omega$. Da induktive T_c -Messungen sehr gute Transporteigenschaften zeigten, ist anzunehmen, dass sich während des Abkühlens Risse gebildet haben, wodurch die Probe während der Strukturierung stärker degradierte.

YBCO//YSZ//CeO₂//Pd auf Ni-RABiTS-Folie: YBCO//YSZ//CeO₂//Pd-Mehrlagen, die mit gleichen Depositionsparametern auf Nickel-RABiTS-Schichten wie zuvor auf dünnen Nickel-Schichten hergestellt wurden, zeigten, dass die Mosaikverteilung aus der Filmebene von YBCO eine Einhüllende der Mosaikverteilung der Nickel-RABiTS-Folie war. Dies bedeutet, dass die Güte der Unterlage auf das YBCO ohne wesentliche Degeneration übertragen wird.

Weitere Untersuchungen: Da es bei kompletten Mehrlagen mit 5 oder 6 verschiedenen Schichten schwierig zu beurteilen ist, wie sich die einzelnen Schichten beeinflussen, wurden folgende Techniken angewandt:

- Um zu testen, welchen Einfluss die Deposition einer oberen Schicht auf die unteren Schichten hat, wurde die Deposition der

oberen simuliert, indem die unteren Schichten unter den gleichen Parametern (Temperatur und Atmosphäre) getempert wurden, unter denen sonst die obere Schicht deponiert wurde.

- Um einen Einfluss bestimmter unterer Schichten auf die obere Schicht beurteilen zu können, wurde die Schichtfolge durch Auslassen von Schichten vereinfacht.

Da vereinfachte CeO₂-Ein- oder YSZ//CeO₂-Mehrlagen einfacher und reproduzierbarer herzustellen waren als CeO₂//Pd//Ni- oder YSZ//CeO₂//Ni-Pd-Mehrlagen, wurden YBCO-Ein- und YBCO//CeO₂-Bilagen zuerst auf vereinfachten Ein- bzw. Mehrlagen optimiert.

Fazit: Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Herstellung der Mehrlagen die Nickel-Palladium-Legierungsbildung und die Nickel- und Palladiumoxidbildung die Eigenschaften der nachfolgenden Schichten stark beeinflusste:

- Wurden keramische Schichten direkt auf Nickel deponiert, so bildete sich leicht (111)-orientiertes NiO, das die epitaktischen Eigenschaften der keramischen Schicht beeinträchtigte. Um eine NiO-Bildung zu verhindern, wurde daher auf das Nickel eine Palladium-Schicht deponiert.
- Die keramischen Schichten konnten auf Pd//Ni-Bilagen durch Kathodenzerstäubung auch bei niedrigen Temperaturen von 450°C nicht hergestellt werden, da dann Nickel mit Palladium eine Legierung bildete, und an der Oberfläche zu (111)-orientiertem NiO oxidierte. Darauf deponierte keramische Schichten zeigten dann eine (111)- anstatt der gewünschten (001)-Orientierung.
- Wurden CeO₂//Pd//Ni-Trilagen auf Temperaturen von 500°C erhitzt, dann legierte das Palladium mit dem Nickel und es bildete sich eine CeO₂//Ni-Pd-Bilage. Waren in dieser Bilage Risse in der

CeO₂-Schicht vorhanden, dann oxidierte das Nickel in der Ni-Pd-Legierung. Da Nickeloxid gegenüber Nickel ein größeres Volumen einnimmt, konnte die Nickeloxidation zum Abplatzen von Teilen der CeO₂-Schicht führen.

- Wurden YSZ-Schichten auf CeO₂//Ni-Pd-Bilagen bei einem Argonpartialdruck von 1 Pa bei hohen Temperaturen $T_s \geq 900^\circ\text{C}$ und Sputterleistungen von $P_{\text{RF}}=200\text{ W}$ deponiert, so hatten sie die kleinsten Oberflächenrauigkeiten und die besten epitaktischen Eigenschaften. Als Grund wird angenommen, dass bei diesen Depositionsparametern eine Nickeloxid-Bildung am besten gehemmt wird.
- Rein (001)-orientierte CeO₂-Schichten konnten nur auf Pd-Einfachschichten hergestellt werden, wenn sich während der Deposition PdO bildete. Als Grund wird angenommen, dass zwischen PdO und CeO₂ die Adsorptionsenergie höher war als zwischen Palladium und CeO₂.

Ausblick: Die Experimente der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass die Kenntnis von Adsorptions- und Diffusionsenergien für das Verständnis des epitaktischen Filmwachstums wichtig ist. Da hierüber in der Literatur kaum Daten zu finden sind, wurden zusätzlich Messungen durchgeführt, um diese Werte abzuschätzen. Weil die Deposition keramischer Schichten auf metallischen Oberflächen ein großes Problem bei der Herstellung von Mehrlagen auf RA-BiTS-Folien ist, sollten für verschiedene Materialien die wichtigen Größen noch genauer bestimmt und das Schichtwachstum keramischer Materialien auf metallischen Oberflächen experimentell wie theoretisch grundlegender untersucht werden.

Da sich die Herstellung der Mehrlagen als sehr kompliziert erwies, werden mögliche Vereinfachungen diskutiert:

Die Deposition von Palladium verhinderte einerseits eine Bildung von (111)-orientiertem NiO, andererseits erschwerte sie die Herstellung der Mehrlage, da es schon bei noch relativ niedrigen Temperaturen $T > 550^\circ\text{C}$ mit Nickel reagiert und, wie Abschätzungen ergeben, die Adsorptionsenergie zwischen Palladium und CeO_2 deutlich kleiner ist als die Bildungsenthalpie von CeO_2 . Daher sind die atomaren Kräfte innerhalb des deponierten Filmes größer als zwischen Substrat und Film. Dies dürfte die Ursache sein, dass CeO_2 leicht (111)-orientiert auf Palladium aufwächst.

Eine Möglichkeit zur Vereinfachung der Mehrlagenherstellung wäre, dass man bei der RABiTS-Band-Herstellung nicht die Oxidbildung zu verhindern versucht, sondern biaxial texturierbare Legierungen sucht, bei denen das sich bildende Oxid folgende Eigenschaften besitzt: Es ist kubisch, in (001)-Richtung und nicht wie bei Nickel in (111)-Richtung gut an die Metalloberfläche angepasst und dissoziiert im Gegensatz zu PdO nicht bei höheren Temperaturen. Dies hätte den Vorteil, dass die Oxidbildung nicht aufwendig verhindert werden muss und die Deposition epitaktischer Oxidfilme auf der Oxid-Oberfläche wahrscheinlich einfacher ist, weil anzunehmen ist, dass die Adsorptionsenergie zwischen verschiedenen Oxiden kleiner ist als zwischen Metall und Oxid.

Da Y_2O_3 , ZrO_2 und CeO_2 zusammen $(\text{Y}_2\text{O}_3)_a(\text{ZrO}_2)_b(\text{CeO}_2)_{1-a-b}$ Mischkristalle bilden, die für viele verschiedene Zusammensetzungen a und b eine kubische CaF_2 -Struktur besitzen [29], kann man möglicherweise die positiven Eigenschaften von YSZ und CeO_2 in einem Mischkristall aus Y_2O_3 , ZrO_2 und CeO_2 vereinen und damit die $\text{CeO}_2//\text{YSZ}//\text{CeO}_2$ -Trilage durch eine Einfachschicht aus $(\text{Y}_2\text{O}_3)_a(\text{ZrO}_2)_b(\text{CeO}_2)_{1-a-b}$ ersetzen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.Hott, "ISTEC 1998 International Workshop on Superconductivity",
Scenet, Extended Report, **10** (1998)
- [2] A.Goyal, "Epitaxial Superconductors on Rolling-Assisted Biaxially-Textured
Substrates (RABiTS): A Route Towards High Critical Current Density Wire",
Applied Superconductivity, **4**, 403-427 (1996)
- [3] John E. Mathis, "Biaxially textured YBaCu₃O_{7-d} conductors on rolling as-
sisted biaxially textured substrates with critical densities of 2-3 MA/cm²",
Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: **11 B**, 1379-1382 (1998)
- [4] H. Severin, "Sputtern",
Physik in unserer Zeit, **3**, 71 (1986)
- [5] L. Chopra, "Thin Film Phenomena",
New York, MacGraw-Hill, 204 (1975)
- [6] H. Römpp, "Chemielexikon",
9. Auflage, Band 2, Thieme Verlag Stuttgart, 1195 (1990)
- [7] B. Lewis, "Nucleation and Growth of Thin Films",
Academic Press (London) (1978)
- [8] Lars Ickert, "Wachstum einkristalliner Schichten",
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 168 (1983)
- [9] P. Vincett, "Structure and Properties of Vacuum-Deposited Thin Films: A
New Basic Relationship",
J. Appl. Physics, **48**, 3800-3806 (1977)
- [10] C. Gerthsen, "Physik - Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen"
16. Auflage, Springer Verlag Berlin, (1989)
- [11] H.-H. Wehrmann, "Strain Relaxation and Threading Dislocation Density in
Lattice-Mismatched Semiconductor Systems",
5th GADEST '93, 9-14, Chossewitz in Germany, (1993)
- [12] E.A. Fitzgerald, "In Search of Low-Dislocation-Density-Hetero-Epitaxial
Structures", AT&T Bell Laboratories, Murrall Hill, New Jersey,
[http:// sauvingon.mit.edu/papers/10/article10.htm](http://sauvingon.mit.edu/papers/10/article10.htm)
- [13] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie",
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. [**A II**], 8. Auflage, Ni-57, (1967)
- [14] T. Burmann, "Einfluss der Depositionsrate auf das Wachstum dünner YBa-
CuO-Filme" Diplomarbeit, Institut für Nukleare Festkörperphysik, For-
schungszentrum, (1993)
- [15] Stefan Poelders, "Untersuchungen zum Wachstum von Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}-
Schichten auf (110)-orientierten SrTiO₃-Substraten",
Diplomarbeit, Institut für Nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum
Karlsruhe, (1994)

- [16] AMT Bell, "Calculated X-Ray Powder Diffraction Patterns and Theoretical Densities for Phases Encountered in Investigations of Y-Ba-Cu-O superconductors",
Supercond. Science, Technol., **3**, 55-61 (1990)
- [17] T. Scheerer, "Herstellung und Charakterisierung von wenig verzwilligten $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Schichten",
Dissertation, TH Karlsruhe, Fakultät für Elektrotechnik, (1993)
- [18] J. Geerk "Epitaxial Growth and Properties of YBaCuO Thin Films" Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik,
KFK **4601**, (1989)
- [19] Gang Xiao, "Effect of Transition-Metal Elements on the Superconductivity of Y-Ba-Cu-O", Phys. Rev. B **35**, 8782 (1987)
- [20] Nianhua Peng, "The Effect of Ni Substitution in Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ "
Supercond. Science. Technology, **4**, 313-315 (1991)
- [21] M. Strikovsky, "Grain-Misorientation Control of the Critical Current in High- j_c Epitaxial $YBa_2Cu_3O_7/SrTiO_3$ films" Institute of Applied Physics,
Physical Review B, **45**, 12522 (1991)
- [22] S. Nicoletti, "Electrical Behavior of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Grain Boundary Junctions Under Low Magnetic Fields",
J. Appl. Phys. **82** (1), 303-308 (1997)
- [23] Rolf Aidam, "Präparation und Charakterisierung großflächiger CeO_2 - und YBCO-Schichten auf 3'' Saphirwafern im Hinblick auf Hochfrequenzanwendungen"
Diplomarbeit, Institut für Nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe, (1995)
- [24] "Hoch Tc-Substrate Lanthanaluminat Sorte II",
CrysTec GmbH Berlin, Informationsblatt des Herstellers
- [25] Erwin Riedel, "Anorganische Chemie",
Walter de Gruyter Verlag Berlin, 3. Auflage, 757 (1990)
- [26] M. von Ardenne, "Effekte der Physik und ihre Anwendungen",
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, (1988)
- [27] G. Bauer, "Über die Oxide des Cers-V",
J. Inorg Nucl. Chem. **16**, 87-99 (1960)
- [28] Hartmut Bergmann, "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie",
Springer-Verlag Berlin, 8. Auflage SE, [C1] CeO_2 -39, (1974)
- [29] M. Forstier "Domaine D'Existence et Parametere Cristallin de La Phase Fluoritique dans le Systeme $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ "
Mat. Res. Bull. **4**, 727-740 (1969)

- [30] R. Unger "Charakterisierung von Josephson-Kontakten an Korngrenzen über bikristallinen Substraten"
Diplomarbeit D-82, Universität Karlsruhe (1995)
- [31] H.Takagi, Ceramic Forum International, **62**, 195-198 (1985)
- [32] Editor J. Hague "Refractory Ceramics for Aerospace",
A Materials Selection Handbook, The American Ceramic Society, Columbus Ohio,
43214 (1964)
- [33] Peter Haasen "Physikalische Metallkunde",
3. neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag Berlin 341 (1994)
- [34] W. Goldacker, EUCAS, 1279 (1997)
- [35] Jaeun Yoo, "Fabrication of YBCO Coated Conductors Using Biaxially Textured Pt_{0.66}Pd_{0.34} Tapes As Their Substrates"
Physica C, **319**, 133-140 (1999)
- [36] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie"
Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. [B] 8.Auflage, Ni-57,(1967)
- [37] C.Park "Nucleation of Epitaxial Yttria-Stabilized Zirconia on Biaxially Textured (001) Ni for Deposited Conductors",
Applied Physics Letters, **76**, 2427 (2000)
- [38] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie"
Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.,
8. Auflage Pd-65, (1955)
- [39] Shunji Shirai, "Structure of Thin Layer of Some FCC Metals Deposited on Oriented Ag-, Pd- and Ni-Films"
J. of the Physical Society of Japan, **16**, 1989 (1961)
- [40] Rodney P. Elliott, "Constitution of Binary Alloys",
Mc. Graw Hill, Inc, First Supplement, 1030 (1965)
- [41] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie"
Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie GMBH., Weinheim / Bergstraße, 8. Auflage, Pt-68, [A], 609 (1951)
- [42] A.Goyal, "High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of YBa₂Cu₃O_x Thick Films on Biaxially Textured Metals"
Appl. Phys. Lett. **69** (12), 1795-1797 (1996)
- [43] Superconductor Week, März **23**, 2 (1998)
- [44] "ESV 6 Elektronenstrahlverdampfer",
Datenblatt, Leybold AG Wilhelm-Rohn Str. 25 63450 Hanau, (1995)

- [45] P. Schneider, "Auswirkungen des Materialangebotes auf die Eigenschaften von gesputterten YBaCuO-Schichten",
Dissertation, Institut für Nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum,
(1995)
- [46] internes Datenblatt der Messapparatur
- [47] JCPDS-ICDD © 1886 PDF-2 Sets 1-46 Database International Centre for Diffraction Data, Swartmore, Pa 19081 USA
- [48] U. Jeschke, "Einfluss des Substratmaterials auf das Wachstum dünner Y-BaCuO-Schichten",
Diplomarbeit, Institut für Nukleare Festkörperphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, (1994)
- [49] Topo Metrix, "User's Manual, Version 3.05"
TMX 2000 Discoverer Scanning Probe Microscope A2-2
- [50] W.K Chu, "Backscattering Spectrometry", Academic Press (1978)
- [51] R. Aidam, "Untersuchung des epitaktischen Wachstums dünner Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃-Schichten und ihre Anwendung in ferroelektrischen supraleitenden Feldeffekttransistoren", Dissertation, Institut für Nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe, S. 38, (1998)
- [52] G. Linker, "Programm zur Messung von Energieverlustdaten",
Institut für Nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe
- [53] G. Linker "Supraleitende Eigenschaften und Struktur ionenbeschossener Übergangsmetallschichten",
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kernphysik, KfK **3146**, (1981)
- [54] Messer-Spezialgase-Katalog-Reine Gas-Argon 4.8
http://www.spezialgase.de/spezialgasekatalog/gase/argon/4_8/index.html
- [55] Editor G.V. Samsonov, "The Oxide Handbook"
2. ed, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, (1982)
- [56] Schüle, "Arrhenius Parameters for Single-Atom Surface Self-Diffusion on Ni", Diffusion Information Center 21330 Center Ridge Road, Cleveland Ohio 44116 USA,
Diffusion Data **25**, Table 24, 82 (1981)
- [57] „Surface Self-Diffusion of Nickel“
Diffusion Data **2**, 26 (1968)
- [58] „Ni, Surface Self-Diffusion of Ni in the Temperature Range 700°C-1000°C “
Diffusion Data **7**, 381 (1973)
- [59] „Mutual Diffusion Coeffizients in Ni-Pd-Couples“
Diffusion Data **7**, 381 (1973)

- [60] P. Eckerlin "Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik"
Neue Serie Gruppe III **6** "Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen", Springer-Verlag Berlin, 418 (1971)
- [61] J. Geerk "Systematic Studies Of Thin Film Growth By ICM-Sputtering",
Physica C **180**, 11-16 (1991)
- [62] T.B. Lindemer "Decomposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ for $p_{\text{O}_2} \leq 0,1$ MPa",
Physica C **178**, 93-104 (1991)
- [63] U. Wozniak "Entwicklung eines Magnetron-Sputterprozesses zur Herstellung von Mehrschichten aus oxidischen Supraleitern"
Diplomarbeit Nr. D-83, Universität Karlsruhe, Institut für Elektrotechnische Grundlagen der Informatik, 9 (1995)
- [64] AMT Bell, "Calculated x-ray powder diffraction patterns and theoretical densities for phases encountered in investigations of Y-Ba-Cu-O superconductors"
Supercond. Sci. Technol. **3**, 55-61 (1990)
- [65] I. Halasz, J. Cryst. Growth **91**, 444 (1988)
- [66] H.S. Gamchi "Resistive transition for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - Y_2BaCuO_5 composites: Influence of a magnetic field",
Physical Review B, **50**, 12950 (1994)
- [67] D. M. Hwang "Interface between Y-Ba-Cu-O thin film and cubic zirconia substrates",
Appl. Phys. Lett. **58**, 2429 (1991)
- [68] G. Skofronick "Interfacial Reaction Products and Film Orientation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on Zirconia Substrates with and without CeO_2 Buffer Layers"
J. Mater. Res., **8**, 2785-2798 (1993)

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1 : Skizze eines Clusters, der die Form eines Kugelabschnitts besitzt, zur Veranschaulichung der Parameter θ und r und der Oberflächenspannungen γ_c , γ_s und γ_{sc}	11
Abb. 2 : Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Defizits δ bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken von $\text{CeO}_{2-\delta}$	21
Abb. 3 : Phasendiagramm: Darstellung der Phasengebiete von α -, $\alpha+\alpha'$ - und $\alpha+\delta$ - $\text{CeO}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit des Sauerstoff-Defizits δ und der Temperatur.....	21
Abb. 4 : Schematische Darstellung der Aufdampfanlage zur Herstellung der metallischen und der CeO_2 -Schichten	29
Abb. 5 : Schematische Darstellung der Sputteranlage	30
Abb. 6 : Magnetfeldabhängigkeit des induktiv gemessenen supraleitenden Übergangs eines auf einen STO-Einkristall deponierten YBCO-Films.....	32
Abb. 7 : Magnetfeldabhängigkeit des induktiv gemessenen supraleitenden Übergangs eines auf einen symmetrischen STO-Bikristall ($\delta\phi=20^\circ$) deponierten YBCO-Films	32
Abb. 8 : Schematische Darstellung zur Veranschaulichung des θ - 2θ -Scans	36
Abb. 9 : Schematische Darstellung zur Veranschaulichung eines $\delta\omega$ -Kippwinkels.....	36
Abb. 10 : Schematische Darstellung zur Veranschaulichung des ϕ -Scans und eines $\delta\phi$ -Drehwinkels	36
Abb. 11 : Temperaturabhängigkeit der Epitaxie und Rauigkeit von auf STO aufgedampften Nickel-Schichten ..	43
Abb. 12 : Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von auf STO aufgedampften Nickel-Schichten	43
Abb. 13 : Clusterbildung bei einer Nickel-Schicht, die bei einer Temperatur von 700°C hergestellt wurde.....	44
Abb. 14 : ϕ -Scan einer auf (001)-STO aufgedampften Nickel-Schicht an 111-Ni gemessen	46
Abb. 15 : ϕ -Scan einer auf (001)-STO aufgedampften Nickel-Schicht an 111-Ni gemessen	46
Abb. 16 : Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite von auf Nickel-Schichten aufgedampften Palladium-Schichten	48
Abb. 17 : ϕ -Scan einer Pd-Schicht, die mit optimierten Depositionsparametern auf einem Nickel-Film hergestellt wurde.	48
Abb. 18 : RBS-Spektren an einer Pd//Ni-Bilage die einmal willkürlich und einmal (001)-ausgerichtet wurde	51
Abb. 19 : Temperaturrampen zur Untersuchung der Interdiffusion zwischen Nickel und Palladium.....	52
Abb. 20 : θ - 2θ -Scans von bei verschiedenen Temperaturen getemperten Pd//Ni-Bilagen	53
Abb. 21 : Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und der Gitterkonstante a_0 von getemperten Pd//Ni-Bilagen.....	55
Abb. 22 : Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO_2 -Schichten, die auf STO mit einem Wolfram-Schiffchen reaktiv aufgedampft wurden	59

Abb. 23 : Ratenabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und des (111)-Orientierungsanteils bei CeO ₂ -Schichten, die auf STO mit der Elektronenstrahlkanone reaktiv aufgedampft wurden	59
Abb. 24 : Schichtdickenabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ und des (001)-Orientierungsanteils bei CeO ₂ -Schichten, die auf Pd//Ni-Bilagen mit einem Wolfram-Schiffchen reaktiv aufgedampft wurden.....	65
Abb. 25 : Temperaturabhängigkeit der Mosaikbreite $\Delta\omega$ von CeO ₂ -Schichten, die auf Pd//Ni-Bilagen mit einem Wolfram-Schiffchen reaktiv aufgedampft wurden.....	65
Abb. 26 : θ - 2θ -Scans an CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlagen.....	66
Abb. 27 : ω -Scans an θ_1 , θ'_1 , θ_2 und θ'_2 zur Bestimmung des (111)-CeO ₂ -Anteils bei CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlagen	66
Abb. 28 : ϕ -Scan an 111-CeO ₂ bei einer CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	67
Abb. 29 : Vergleich von ϕ -Scans an 111-Ni, 222-Pd und 111-CeO ₂ bei einer CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	67
Abb. 30 : Mit AFM aufgenommenes Oberflächenprofil einer CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage.....	68
Abb. 31 : ω -Scans am Reflex ($2\theta=33,6^\circ$) eines Palladium-Films, der bei einem Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)=3$ Pa und einer Substrattemperatur $T_s=500^\circ\text{C}$ getempert wurde.....	70
Abb. 32 : θ - 2θ -Scan an CeO ₂ //Pd.....	71
Abb. 33 : Vergleich zweier ω -Scans am Reflex ($2\theta=33,6^\circ$) einer CeO ₂ //Pd-Mehrlage.....	71
Abb. 34 : θ - 2θ -Scan an YSZ//CeO ₂ //Pd	73
Abb. 35 : Vergleich von Mosaikbreiten von 002-CeO ₂ und 002-YSZ an YSZ//CeO ₂ //Pd	73
Abb. 36 : Mit AFM abgetastetes Oberflächenprofil einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, die sehr schnell auf Depositionstemperatur erhitzt wurde	75
Abb. 37 : AFM- Oberflächenprofil einer CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, die mit $\dot{T} = +10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ im Vakuum auf 900°C erhitzt; dann mit $\dot{T} = -10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde	76
Abb. 38 : AFM- Oberflächenprofil einer CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, die mit $\dot{T} = +1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ im Vakuum auf 900°C erhitzt; dann mit $\dot{T} = -1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.....	76
Abb. 39 : AFM-Oberflächenprofil einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, bei der die CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage langsam auf Depositionstemperatur erhitzt wurde	80
Abb. 40 : AFM-Oberflächenprofil einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage die langsam auf Depositionstemperatur erhitzt wurde und bei der die YSZ-Schicht mit höherer Sputterleistung hergestellt wurde als bei der Probe in Abb. 39.....	80
Abb. 41 : AFM Oberflächenprofil einer YSZ//CeO ₂ // Pd//Ni-Mehrlage bei der direkt vor der Deposition vorgespüttet wurde	81
Abb. 42 : θ - 2θ -Scan einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, die nach der YSZ-Deposition mit Sauerstoff beladen wurde	82
Abb. 43 : Vergleich zweier an 002-YSZ gemessenen ω -Scans einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, die vor und nach der Beladung gemessen wurden	82
Abb. 44 : AFM-Bild einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage vor der YBCO-Deposition.....	85

Abb. 45 : AFM-Bild von Probe aus Abb. 44 nach der Deposition von YBCO	85
Abb. 46 : ω -Scans der einzelnen Schichten einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	88
Abb. 47 : θ -2 θ -Scan einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	88
Abb. 48 : Induktive T _c -Messungen einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni und einer YBCO-Kontrollprobe, welche gleichzeitig deponiert wurden.....	89
Abb. 49 : Resistive T _c -Messungen einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni und einer YBCO-Kontrollprobe, welche gleichzeitig deponiert wurden.....	89
Abb. 50 : AFM-Bild einer YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni Mehrlage	91
Abb. 51 : AFM-Bild einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage nach YBCO-Deposition auf der in Abb. 50 gezeigten Mehrlage.....	91
Abb. 52 : I _c -Messung bei 4 K an der Mehrlagen-Probe.....	91
Abb. 53 : I _c -Messung bei 77 K an der Kontrollprobe.....	91
Abb. 54 : ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	93
Abb. 55 : ϕ -Scan an YSZ 111 einer YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	93
Abb. 56 : ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO//YSZ//CeO ₂ -Mehrlage	94
Abb. 57 : ϕ -Scan an YSZ 220 einer YBCO//YSZ//CeO ₂ -Mehrlage.....	94
Abb. 58 : Induktive T _c -Messungen bei verschiedenen Erregerfeldern einer YBCO//YSZ//CeO ₂ -Mehrlage.....	95
Abb. 59 : ϕ -Scan an YBCO 102 eines auf einen YSZ-Einkristall deponierten YBCO-Films	96
Abb. 60 : Induktive T _c -Messungen bei verschiedenen Erregerfeldern eines auf einen YSZ-Einkristall deponierten YBCO-Films.....	96
Abb. 61 : Vergleich der induktiven T _c -Messungen un- bzw. CeO ₂ -gepufferten YBCO-Schichten auf YSZ- und YBCO-Schichten auf STO-Einkristallen.	97
Abb. 62 : ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ -Mehrlage.....	98
Abb. 63 : Induktive T _c -Messungen bei verschiedenen Erregerfeldern einer YBCO//YSZ//CeO ₂ -Mehrlage.....	98
Abb. 64 : ϕ -Scan an YBCO 102 einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage	100
Abb. 65 : θ -2 θ -Scan an einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage.....	100
Abb. 66 : Vergleich von ω -Scans, die an den verschiedenen Schichten einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage gemessen wurden.....	101
Abb. 67 : Vergleich von ϕ -Scans, die an den verschiedenen Schichten einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage gemessen wurden.....	101
Abb. 68 : Bei verschiedenen Magnetfeldern durchgeführte induktive T _c -Messungen bei einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage.....	101
Abb. 69 : R-T-Messung an der Kontrollprobe.....	102
Abb. 70 : I-U-Kennlinie der Kontrollprobe (gleiche Probe wie in Abb. 70).....	102

Abb. 71 : Grauwert-AFM-Bild einer YBCO//CeO ₂ //YSZ//CeO ₂ //Pd//Ni-Mehrlage, das nach Strukturierung und Messung der R-T-Kennlinie aufgenommen wurde	103
Abb. 72 : ω -Scans einzelner Schichten einer auf einer RABiTS-Folie deponierten YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd-Mehrlage	105
Abb. 73 : θ -2 θ -Scan an einer auf Nickel-RABiTS-Folie deponierten YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd-Mehrlage	105
Abb. 74 : Induktive Messung des supraleitenden Übergangs an einer auf einer Nickel-RABiTS-Folie deponierten YBCO//YSZ//CeO ₂ //Pd-Mehrlage	106

BEZEICHNUNGEN

a,b,c	Gitterkonstanten	Δf	Gitterfehlpassung
d,b,l,r	Dicke, Breite, Länge, Radius Ausdehnungskoeffizient	ξ	therm.
x,y,z	Koordinaten	ρ	Atomdichte
Λ	charakteristische Länge	$\dot{n}_{\text{gas}}, \dot{n}_+, \dot{n}_-$	Gas-,Auf-, Abdampftrate
λ	Wellenlänge	T	Temperatur
A	Fläche	\dot{T}	Temperaturrate
V	Volumen	p	Gasdruck
t	Zeit	m	Masse
τ	charakteristische Zeit	U	Spannung
ν	charakteristische Frequenz	I	Strom
θ, ϕ, ω	Winkel	j	Stromdichte
$\Delta\omega, \Delta\phi$	Halbwertsbreiten	E	Energie
$\delta\phi$	Differenzwinkel	γ	Oberflächenspannung
$R\alpha_{\text{rms}}$	Rauigkeit	\hat{E}	Elastizitätsmodul
H	Bildungsenthalpie	G	freie Enthalpie pro Atom
k	Boltzmann Konstante	X	Sättigungsgrad
D	Diffusionskoeffizient	u	Umformgrad
ρ	Dichte	v	Geschwindigkeit
σ	mechanische Spannung	s	Spannungsexponent

ABKÜRZUNGEN

XRD	Röntgenbeugung	YBCO	YBa₂CuO_{7-δ}
AFM	Kraftmikroskop	YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid
RBS	R utherford- Rückstreuungs- S pektroskopie	STO	S trontium t itanat
HTSL	H ochtemperatur s upraleiter	LAAL	L anthan a luminat
PIT	p owder- i n- t ube	pld	p ulsed- l aser- d eposition
IBAD	i on- b eam- a ssisted- d eposition	PID	p roportional- i ntegral- d ifferential
RABiTS	r olling- a ssisted- b iaxially- t extured- s ubstrates	IZM	I nvertiertes Z ylinder- M agnetron
UHV	U ltrahoch v akuum		

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Rietschel fühle ich mich für die Anregung zu dieser interessanten Arbeit und die Aufnahme in das Institut für Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe zu besonderem Dank verpflichtet. Für die Übernahme des Referats bzw. des Korreferats der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. H. Wühl und Frau Prof. Dr. D. Gerthsen. Vielen Dank an meinen Betreuer Dr. J. Geerk für die hilfreichen Diskussionen und Hilfestellungen während der Arbeit. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. G. Linker für die konstruktive Kritik bei der Formulierung der Dissertation und für die Unterstützung bei den RBS- und Röntgenmessungen.

Vielen Dank an Dr. M. Merz für die AFM-Messungen und die fruchtbare Zusammenarbeit, besonders für seine Untersuchungen zur Herstellung von YBCO//CeO₂-Mehrlagen auf YSZ-Substraten. Ich danke Herrn J. Reiner und R. Smithey für ihre überaus wertvolle Unterstützung mit Rat und Tat bei technischen und apparativen Aufgaben. Vielen Dank an Dr. R. Aidam für das Strukturieren der Proben, an Dr. R. Fromknecht für die Ionenchannelling-Experimente und an B. Limbach für die AFM-Messungen.

Ich danke den Herren Dr. A. Zaitsev, Dr. D. Fuchs, Dr. R. Schneider, S. Massing und F. Ratzel für viele wertvolle Anregungen und Hilfen bei allen auftauchenden Problemen. Herrn Dr. O. Meyer danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe „Schicht und Ionentechnik“. Ich bedanke mich bei Herrn B. Grüninger & Co. sowie Herrn G. Ludwig & Co., die oft das Unmögliche möglich gemacht haben. Vielen Dank an Frau E. Maass für Hilfe bei allen verwaltungstechnischen und an Herrn M. Stenzel für Hilfe bei allen computertechnischen Fragen.

Meinen Doktorandenkollegen M. Adam, W. Schmitt und O. Moran, den Mitgliedern des Graduiertenkollegs „Anwendungen der Supraleitung“ und allen namentlich nicht erwähnten Kollegen danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und gute Zusammenarbeit.

Vielen Dank an meine Eltern Ingrid und Ingo Wozniak für ihre Unterstützung während des Studiums und der Promotion und besonders an meine Frau Violeta und meinem Sohn Stefan die mir besonders viel Freude und Energie gegeben haben.