(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 32 175 T2** 2004.03.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 689 618 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 32 175.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US94/03193**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 911 694.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 94/021841**
(86) PCT-Anmeldetag: **24.03.1994**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **29.09.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.01.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.02.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.03.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C23C 16/00**
C23C 16/50, C23C 16/40, C23C 16/44

(30) Unionspriorität:
36554 **24.03.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Georgia Tech Research Corp., Atlanta, Ga., US

(72) Erfinder:
HUNT, Andrew T., Atlanta, US; COCHRAN, Joe K., Marietta, US; CARTER, William Brent, Atlanta, US

(74) Vertreter:
Riebling, P., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 88131 Lindau

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR VERBRENNUNGS CVD VON FILMEN UND BESCHICHTUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Ein Verfahren für die Beschichtung von Trägermaterialien durch Combustion Chemical Vapor Deposition, unter Mischung reaktiver Stoffe in einer Lösung und folgender Entzündung der Lösung um eine Flamme zu erzeugen oder Durchfluss der Lösung durch einen Plasmabrenner, in welchem der Großteil der reaktiven Stoffe verdampft wird und eine Phase bildet, welche dann in Form der dampfförmigen Phase der reaktiven Stoffe das Trägermaterial erricht und zu Materialabscheidung führt, welche zumindest Teilweise aus der Dampfphase stattfindet, einer Beschichtung des reaktiven Stoffes, welches so beeinflusst werden kann, dass die Schicht eine bevorzugte Orientierung aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

[0002] Das generelle Anwendungsgebiet der hier beschriebenen Erfindung ist die CCVD (Combustion Chemical Vapor Deposition) eines Reagens in normaler Umgebung mit Hilfe einer Flamme, genauer gesagt das CCVD von gasförmigen Reagens und/oder Reagens die in brennbarem flüssigen organischen Lösungen gelöst sind, oder von selbigen getragen werden, welche, wenn mit Hilfe eines Oxidationsmittels verbrannt, die Reagens verdampfen und in Folge aus der gasförmigen Phase eine Beschichtung auf ein Trägermaterial (Substrat), welches direkt hinter der Flammenspitze oder in dem heißen Gas der Flamme positioniert ist, abscheiden.

2. Stand der Technik

[0003] Während des letzten Jahrhunderts wurden zahlreiche Methoden zur Erzeugung dünner Schichten entwickelt und kommerziell genutzt. Dünne Schichten werden generell mit einer dicke von weniger als 10 Mikrometer bezeichnet. Das Buch "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques" (Noyes Pubs. 1988; Schuegraf, K.K. editor) beschreibt verschiedene Methoden zur Abscheidung von dünnen Schichten. Die zu dem hier beschriebenen Verfahren am nähesten verwandten Methoden sind Chemical Vapor Deposition (CVD), sowie Spray Deposition und Thermal Spraying Deposition.

[0004] Chemical Vapor Deposition (CVD) ist ein Syntheseprozess, in welchem Teile Bestandteile der dampfförmigen Phase einer chemischen Reaktion in der nähe von, oder direkt an der Oberfläche eines Trägermaterials untergehen und eine feste Schicht erzeugen. In der Regel werden die Dämpfe in eine Reaktorkammer geleitet in der CVD stattfindet. Die chemische Reaktion wird unter gehobener Temperatur durchgeführt, entweder mit Hilfe eines Ofens oder mit RF-Induktions- und hochintensiven Strahlungslampen die das Trägermaterial erwärmen. Verschiedene CVD Prozesse, wie Plasma, Mikrowellen, Photo, Laser und RF – unterstützte Prozesse wurden in der Vergangenheit entwickelt. All diese Methoden unterscheiden sich von der hier beschriebenen Erfindung, indem sie eine Reaktorkammer nutzen um das Trägermaterial zu erhitzen. Das hier beschriebene combustion CVD (CCVD) Verfahren, welches unter atmosphärischen Bedingungen ausgeführt werden kann, unterscheidet sich von sämtlichen in der Literatur beschriebenen Methoden, indem keine sekundäre Wärmequelle zur Erhitzung des Trägermaterials benötigt wird.

[0005] In den vierziger Jahren wurde ein CVD Prozess entwickelt, welcher mit Hilfe einer Gasflamme aus pulverförmigen Titan, Zirkonium, Eisen, Aluminium und Silizium Oxyden homogene Kristallkeime bilden. Dieser Prozess ist im Schweizer Patent Nr. 265192 beschrieben. Eine Gasflamme würde durch Einspritzung eines Metall-, Halogenidgases und eines Sauerstoffgemischs durch die zentrale Öffnung eines Brenners, Brennstoffgas durch einen Zwischenring und Sauerstoff durch einen Äußeren Ring produziert. Die 950 bis 1000 Grad Celsius warme Flamme rief Oxydation des Metall-Halogenidgases hervor, welches in Folge kondensierte und ein äußerst feines Oxydpulver bildete.

[0006] Die US Patente Nr. 2,239,551, 2,272,342, und 2,326,059 wurden für die Herstellung von Glas und Glasbeschichtungen mit Hilfe einer aus Brennstoffgasen und dem Dampf hydrolisierbarer Verbindungen von Silizium entweder alleine oder in Verbindung mit anderen flüchtigen Verbindungen, welche ein oder mehr zusätzliche Oxyde wie Titandioxid oder Aluminiumoxid zur Verfügung stellen, bestehender Flamme vergeben. Diese Methoden nutzen nur Gas oder Dampf Quellen um Glasbeschichtungen herzustellen, während die hier beschriebene neuartige Methode eine Flüssige Lösung nutzt um Glasbeschichtungen herzustellen.

[0007] Diamant- (Kohlenstoff) Schichten wurden mit Hilfe der inneren Region einer Flamme (Reduktionszone) einer Azetylen und Sauerstoff-Flamme, in welcher Kohlenstoff durch den Zerfall des Azetylen zur Verfügung gestellt wurde, auf das Trägermaterial abgeschieden. Hirose, Y., et al., The Synthesis of High Quality Diamond in Combustion Flame, 89-12 Proc. Electrochem. Soc. (1989); Zhu, W. et al., Growth and Characterization of Diamond Films on Non-Diamond Substrates for Electronic Applications, IEEE Proceedings, May 1991, pp. 621-46; Murakawa, M. et al., An Experiment in Large Area Diamond Coating Using a Combustion Flame Brenner in its Traversing Mode, Surf. and Coatings Tech., pp. 22-9 (Dec. 5, 1990). Zwei-Komponenten Oxydpulver wurden mit Hilfe einer Verbrennungsflamme in einem Reaktor hergestellt, welcher sämtliche Gase in einer Wasserstoff-Sauerstoff Flamme mit Stickstoff vermischt. Hori, S. et al., Characterization and Processing of CVD Powders for Fabrication of Composite and Compound Ceramics, 155 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. pp. 3-12 (1989). Ruß bildet sich auf Trägermaterialien welche direkt in oder hinter Sauerstoffarme Flammen

gehalten werden. Im Falle von Diamant- und anderen reinen Kohlenstoff-Beschichtungen bildet sich die Schicht aus dem Brennstoffgemisch selbst; in der hier Beschriebene Methode jedoch wird das Reagens, aus welchem sich die Beschichtung auf dem Trägermaterial bildet dem Brennstoff zugesetzt.

[0008] CVD wurde in der Vergangenheit unter anderem durch Nutzung einer gesprühten oder zerstäubten Lösung erreicht. Groth, R., 14 Phys. Stat. Sol., p. 69 (1966). Ein solcher Prozess, der Pyrosol RTM, bezieht sich auf durch Ultraschall induzierte Herstellung eines aus organischen und anorganischen Verbindungen bestehendes Aerosols in einem Ofen, welches in der Lage ist, einen Dampf zu produzieren, von welchem Abscheidung auf ein Trägermaterial erfolgt. Blandenet, G. et al., Indium Oxide Deposition on Glass by Aerosol Pyrolysis, 5th Int'l. Conf. on CVD, p. 190-203 (1975). Eine weitere Methode, Pyrolytic Spray TM, produziert Aluminiumbeschichtungen durch Zerstäubung von erhitztem Aluminium Alkyl in entweder rein flüssiger Form oder in mit Kerosin verdünnter Lösung, über dem Trägermaterial in einer Reaktorkammer: Withers, J. C. et al., Aluminum Coatings by a Pyrolytic Spray CVD Process, Second. Int'l Conf. on CVD, p. 393–402 (1970). Diese Reaktionen sind räumlich auf die Reaktorkammer oder den Ofen beschränkt und benötigen eine externe Wärmequelle. Das grundlegende Prinzip ist, dass die Zerstäubte Flüssigkeit verdampft, bevor sie das Trägermaterial erreicht, und dann auf oder in unmittelbarer Nähe des Trägermaterial reagiert, wie in dem konventionellen CVD Prozess. Keine in der Vergangenheit beschriebenen Prozesse nutzen eine Flamme oder Verbrennung, wie in der hier beschriebenen Methode.

[0009] CVD wurde durch direkte Zufuhr von Reaktionsfähigen Pulvern wie Organischen Metallen oder Haliden in einen Ofen erreicht. Hollabough, C. M. et al., Chemical Vapor Deposition of ZrC Made by Reactions of ZrCl.sub.4 with CH.sub.4 and with C.sub.3 H.sub.6, 35 Nucl. Tech., p. 527-35 (1977); U.S. Pat. No. 4,202,931; Lackey, W. J. et al., Rapid Chemical Vapor Deposition of Superconducting YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x, 56-12 Appl. Phys. Lett., pp. 1175-7 (1990); U.S. Pat. No. 5,108,983. Beim Betrachten dieser Organischen Metallpulver CVD Methode durch eine speziell entwickelte Öffnung des Ofens fällt auf dass das Pulver sich in der heißen Zone des Ofens entzündet und verbrennt. Die Qualität der aus der Gasphase abgeschiedenen Beschichtungen, die mit dieser Methode hergestellt werden, lässt darauf schließen, dass die Metallpulver-Komponenten während der Verbrennung verdampfen. Dies unterscheidet sich vom Gebrauch einer flüssigen Lösung, und macht im Gegensatz zu CCVD die Nutzung eines Ofens oder einer Reaktorkammer unentbehrlich.

[0010] Im US Patent Nr. 3,883,336 wird eine Methode zur Herstellung von Glas in einer Flamme beschrieben, welche offensichtlich eine CVD Methode ist, obwohl der Begriff CVD nicht erwähnt wird. Eine Flamme von einer brennbaren Mischung eines Gases mit Sauerstoff wird mit zusätzlichem Silizium-tetrachlorid-dampfhaltigem Sauerstoff verbunden, welche auf das Aerosol einer wässrigen Salzmischung trifft und einen durchsichtigen, homogenen, aus wenigstens zwei Oxyden bestehenden Glaskörper bildet. In einem der gegebenen Beispiele wird eine Methanol-Lösung aerosoliert und von der darauftreffenden Flamme verbrannt. Die Patentansprüche beziehen sich nur auf den Gebrauch von wässrigen Lösungen. Die Methode ist komplizierter als CCVD und benötigt zwei Düsen. Außerdem wird die Methode für die Herstellung von Glaskörpern und nicht von dünnen Schichten und Beschichtungen genutzt, welche durch das hier beschriebene CCVD hergestellt werden können.

[0011] Sprüh Pyrolyse ist eine Methode zur Herstellung dünner Schichten, in welcher eine Lösung auf ein erhitztes Trägermaterial gesprüht wird und dort eine Beschichtung bildet. Die Beschichtung untergeht meist einer weiteren Wärmebehandlung um die erwünschte Phase der Schicht zu bilden. Eine Spray Deposition Methode nutzt Metall/2-Ethyl Hexanoat, spin coated auf ein Trägermaterial, welches später erhitzt wird um die Schicht zu Pyrolysieren und eine YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x (von Experten oft als 123' bezeichnet) Schicht zu bilden. Gross, M. E. et al., Versatile New Metalorganic Process for Preparing Superconducting Thin Films, Appl. Phys. Lett., pp. 160-2 (Jan. 11, 1988). In einer weiteren Methode werden YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x Schichten durch Aufsprühen von Nitratlösungen auf ein 180 Grad Celsius warmes Trägermaterial hergestellt und nachfolgend getempert und wärmebehandelt. Gupta, A. et al., YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x Thin Films Grown by a Simple Spray Deposition Technique, Appl. Phys. Lett., pp. 163-5 (Jan. 11, 1988). Das US Patent Nr. 5,002,928 beschreibt eine dritte Methode, in welcher Superleitende Oxydschichten durch Ultrasonic Wave Spraying einer homogenen Lösung oder homogener Lösungen, welche organisch oder anorganisch seien können und als gelöster Stoff diejenige Metallverbindung beinhalten, welche in der Lage ist, einen Superleiter auf dem erwärmten Trägermaterial zu bilden, abgeschieden werden. Die Temperatur des Trägermaterials kann hoch genug sein, so dass späteres Feuern nicht durchgeführt werden muss. Diese Methoden nutzen keine Flamme und erfordern Erhitzung des Trägermaterials während und/oder nach Abscheidung der Schicht, im Gegensatz zu dem hier beschriebenen CCVD Verfahren.

[0012] Die meisten Thermal Spraying Methoden erzeugen dicke Schichten (>10 Mikrometer) indem sie ein Pulver in einen Gas oder Plasmabrenner (Flame Spraying & Plasma Spraying) leiten, wo das pulverisierte Ablagematerial geschmolzen wird und daraufhin auf das Trägermaterial gesprüht wird und eine Schicht bildet. Matejka, D. et al., Plasma Spraying of Metalic and Ceramic Materials (John Wiley & Sons, 1989). Thermal Spraying unterscheidet sich erheblich von CVD und CCVD Verfahren. Physical Vapor

Deposition (PVD) gleicht dem Thermal Spraying Verfahren, allerdings wird hier das Pulver vor dem Aufsprühen auf das Trägermaterial über den Siedepunkt erhitzt. Das verdampfte Material kondensiert, sobald es an der Oberfläche des Trägermaterials abkühlt. Dieses Verfahren wurde in den Anfängen der Superleiterforschung genutzt, um c-Axen bevorzugte Orientierung von YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x unter Abscheidungsgeschwindigkeiten von bis zu 10 Mikrometer/s. zu erzielen. Terashima, K., Preparation of Superconducting Y-Ba-Cu-O Films by a Reactive Plasma Evaporation Method, Appl. Phys. Lett., pp. 1274-6 (Apr. 11, 1988). Durch einfaches Schmelzen des YBa.sub2 Cu.sub.3 O.sub.x vor der Abscheidung konnte keine bevorzugte Orientierung des YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x beobachtet werden, und die elektrischen Eigenschaften der Schicht ähnelten denen des Schüttgut. Pawlowski, L. et al., Properties of Plasma Sprayed 123 High Temperature Superconductors, Proc. Third National Thermal Spray Conf, p. 641-6 (May 1990). Die meisten Thermal Spray Verfahren sind auf eine Reduzierung des verdampfenden Pulvers ausgerichtet, um die Effizienz des Systems zu erhöhen, die durch das Verhältnis zwischen dem auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Material und dem vom Spray-Prozess verbrauchten Pulver/Material. Varacalle, D. J. et al., Plasma Spraying of Zirconia Coatings, 155 Mat. Res. Soc. Symp. Proc, pp: 235-46 (1989). Die mit diesem Verfahren hergestellten Schichten können in ihren Eigenschaften denen des CVD Verfahren ähneln, unterscheiden sich aber in ihrer Herstellung.

[0013] Eine Variationen des Flame Spraying ist möglich indem anstelle des Pulvers eine Lösung in die Flamme gegeben wird. Zerstäubte Nitratlösungen aus Y, Ba und Cu wurden in einer Sauer-Wasserstoff Flamme zur Reaktion gebracht, um feine, superleitende Pulver zu bilden. Zachariah, M. R. et al., Aerosol Processing of YBaCuO Superconductors in a Flame Reactor, 6 J. Mater. Res., No. 2, pp. 264-9 (February 1991); Merkle, B. D. et al., Superconducting YBa.sub2 Cu.sub.3 O.sub.x Particulate Produced by Total Consumption Burner Processing, A124 Mat. Sci. Eng., pp. 31-8 (1990). Die Flamme verdampft das Wasser und hinterlässt Y, Ba und Cu Nitrat-Teilchen, welche, mit den OH und O Radikalen der Flamme reagieren und durch Oxydation YBa.sub2 Cu.sub.3 O.sub.x Teilchen bilden. Die Temperatur einer Stoichimetrischen H.sub.2-O.sub.2 Flamme ist um die 2600 Grad Celsius unter atmosphärischem Druck, jedoch wird die Flamme durch die Lösung und Hinzugabe von Ar auf zwischen 700 und 1100 Grad Celsius abgekühlt, so dass Verdampfung von Y, Cu und Ba reduziert wird. In dieser Variante ist nicht die Lösung die Wärmequelle, und das Produkt ist ein Pulver. Die besten Pulver werden mit diffusiver Flamme bei zwischen 700 und 900 Grad Celsius durch eine über-entlüftete Diffusionsflamme hergestellt, da die niedrigere Flammentemperatur, in welcher YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x eine stabile Phase ist, und die Wasserdampflconzentration verringert ist, die Bildung von BaCo.sub.3 reduziert. Die dabei anfallenden YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.x Teilchen, die kurz hinter der Flamme auf das.Platin-Trägermaterial abgeschieden werden, sind generell von der Größenordnung 20 bis 300 nm. Die Flamme erhitzt zusätzlich das Trägermaterial zu einer Temperatur von 550 bis 650 Grad Celsius. Die 200 Mikrometer dicke Schicht, die sich nach einer Stunde kontinuierlicher Abscheidung bildete, hatte Eigenschaften kleiner Partikel, ohne eine bevorzugte Orientierung.

[0014] Prior art CVD Verfahren benötigen spezifische Betriebsvoraussetzungen, Gerät, reaktive Stoffe und Trägerstoffe. Selbst mit diesen gegebenen Parametern erzeugen viele dieser prior art Verfahren dicke Schichten oder Schichten ohne bevorzugte Orientierung. Daher folgt, dass ein einfacheres Abscheideverfahren stark erwünscht, aber nicht verfügbar ist. Das hier beschriebene Verfahren ist auf dieses Ziel ausgerichtet; das heißt, ein Flame CCVD Verfahren, in welchem die reaktiven Stoffe mit einem Oxydationsmittel vermischt werden, und daraufhin mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht werden, wo die erwünschte dünne Schicht auf das Trägermaterial abgeschieden wird.

[0015] Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Aufbringung eines metall- oder oxidbeinhaltenden Films, weniger als 10 µm in der Dicke, auf eine Oberfläche eines Substrates, einschließend die Schritte:

a) die zur Verfügung Stellung eines brennbaren Gemisches in Dampf oder atomisierter flüssiger Form, wobei besagtes, brennbares Gemisch beinhaltet, eine Reagenz oder ein Gemisch von Reagenzien und beinhaltend eine Brennstoffkomponente, welcher unter Verbrennungsbedingungen reagieren kann, um das Metall oder Oxid zu formen, welches abgelagert werden soll, um besagtem Film zu formen, besagte Reagenz oder das Gemisch von Reagenzien anwesend ist als Lösung, in einer Flüssigkeit oder einer gasförmigen Lösung, mit einer ausreichend geringen Konzentration um besagtes Metall oder Oxid aus dem Dampf abzulagern;

b) unterwerfen, besagter Reagenz oder Mischung von Reagenzien im Dampf oder der atomisierten Flüssigkeit, einer Verbrennungs-Reaktion in einer Flamme in der Nähe von besagtem Substrat, um einen Gasfluss zu bilden, beinhaltend Arten von Reaktionsmittel aus besagter Verbrennungs-Reaktion, überwiegend in Form von Dampf; und

c) zusammenführen von besagter Substratoberfläche mit besagtem Gasfluss, um besagten metall- oder oxidbeinhaltenden Film durch die Ablagerung aus dem Dampf in besagtem Gasfluss zu formen.

[0016] Das Verfahren wird mit Combustion CVD (CCVD) bezeichnet.

[0017] Der Kern der Erfindung ist die direkte Verbrennung von Flüssigkeiten oder Dämpfen, welche

die Elemente oder reaktiven Stoffe enthalten, die auf das entsprechende Trägermaterial abzuscheiden sind. Die reaktive Stoffe werden vorzugsweise in organische Solvents gelöst, in ein oxydationsförderndes Gas gesprüht oder zerstäubt, und folglich verbrannt. In dem bevorzugten Prozess liegen die abzuscheidenen Stoffe in Lösung vor; die Mischung ist daher gleichmäßig, was Abscheidung mehrkomponentigen Schichten vereinfacht.

[0018] Das zu beschichtende Trägermaterial muss nicht in einem Ofen oder einer Reaktorkammer erhitzt werden. Die Hitze der Abscheidungsgeschwindigkeiten Verbrennung kann die notwendigen Vorraussetzungen beschaffen für die Reaktionen der reaktiven Stoffe. Das zu beschichtende Trägermaterial kann ebenfalls von der Verbrennung erhitzt werden, welche dadurch ideale Bedingungen für Oberflächenreaktion, Diffusion, Keimbildung (der Beschichtung) and Schichtwachstum schafft. Das zu beschichtende Trägermaterial muss sich in der Nähe der Flammenspitze befinden, so dass die aufgelösten Stoffe in den heißen Verbrennungsgasen verteilt sind, aber nicht so weit entfernt dass homogene Keimbildung in dem Gasfluss auftritt. Homogene Keimbildung kann durch Verdünnen der Lösung verhindert werden.

[0019] Die genutzten aufgelösten Stoffe müssen ausreichend reaktiv sein um die erwünschte Schicht zu erzeugen. Während Oxyde bevorzugt sind, können auch Metallen abgeschieden werden. Ein Beispiel für eine elementare Metallschicht ist Silber, falls die Temperatur des Trägermaterials über der Stabilitätstemperatur von AgO gehalten wird. Es ist weiterhin möglich, nur gerade genug Sauerstoff zuzuführen, um die Lösung teilweise zu verbrennen, und so ein heißes Gas zu erzeugen, welches reduzierende Wirkung hat, und dann ein Material abzuscheiden, welches zur Abscheidung. eine reduzierende Umgebung benötigt.

[0020] Das beschriebene Verfahren ist eine einfache und preisgünstige Methode für die Herstellung der selben oder ähnlichen Werkstoffe/Materialien, die zur Zeit mit anderen Chemical Vapor Deposition Verfahren hergestellt werden. Da für das Verfahren kein Ofen benötigt wird, und das Verfahren unter atmosphärisch offenen Bedingungen durchgeführt werden kann, ist es wesentlich flexibler. Große und ungewöhnliche Formen können gänzlich oder teilweise beschichtet werden, je nach dem wie die Flamme ausgerichtet ist. Die Erfindung wird für Fachkundige einfacher verständlich wenn folgende detaillierte Beschreibungen im Zusammenhang mit den im Anhang eingefügten Abbildungen betrachtet werden.

[0021] **Abb.** 1a, 1b und 1c sind Schematische Darstellungen des hier beschriebenen Combustion Chemical Vapor Deposition Apperates

[0022] **Abb.** 2 ist ein Röntgenstrahlen-Beugungsbild einer YBa.sub2 Cu.sub.3 O.sub.x CCVD Schicht auf einem Einzelkristll MgO Trägermaterial vor der der Abscheidung folgenden Wärmebehandlung

[0023] **Abb.** 3 ist ein Graf von dem Wiederstand als Funktion von Temperatur, einer YBa.sub.2 Cu. sub.3 O.sub.x CCVD Schicht auf einem Einzelkristall MgO Trägermaterial nach der der Abscheidung folgenden Wärmebehandlung

[0024] **Abb.** 4 ist ein Photomicrograph eines Querschnitts einer YSZ CCVD Schicht auf Saphir.

[0025] **Abb.** 5 ist ein Reflected Light Photomicrograph einer Y.sub.2 BaCuO.sub.5 CCVD Schicht auf einem MgO Trägermaterial.

[0026] **Abb.** 6 ist ein Röntgenstrahlen-Beugungsbild einer YSZ CCVD Schicht auf einem MgO Trägermaterial, unter Nutzung von AcAs Präkursors.

[0027] **Abb.** 7 ist ein Röntgenstrahlen-Beugungsbild einer YSZ CCVD Schicht auf einem MgO Trägermaterial, unter Nutzung von 2-Ethylhexanoate reaktiven Stoffen.

[0028] **Abb.** 8 ist ein Röntgenstrahlen-Beugungsbild einer BaTiO.sub.3 CCVD Schicht auf der Seite eines MgO Trägermaterials gegenüber der Flamme, unter Nutzung von 2EH reaktiven Stoffen.

[0029] **Abb.** 9 ist ein Röntgenstrahlen-Beugungsbild einer Ag CCVD Schicht auf einem MgO Trägermaterial unter Nutzung von Ag Nitrat als reaktivem Stoff.

[0030] **Abb.** 10 ist ein Photomicrograph eines Querschnitts einer BaTiO.sub.3 CCVD Schicht auf einem MgO Trägermaterial.

Detaillierte Beschreibung der Bevorzugten Prozesse

[0031] Combustion CVD (CCVD) beinhaltend die Dampfabscheidung einer Schicht auf ein Trägermaterial in der Nähe oder in einer Flamme, was dazu führt, dass die in die Flamme geleiteten reaktiven Stoffe chemischen Reaktionen untergehen. Die beschriebene Erfindung beansprucht CCVD kristallförmiger, anorganischer Schichten, und geht über die mit herkömmlichen Methoden (unter Nutzung einer gesprühten Lösung) erzeugten Ruß, Diamant und Glasschichten hinaus. Brennbare organische Lösungsstoffe in denen reaktive Stoffe, die für die Abscheidung der gewünschten Schicht nötigen Elemente, gelöst sind, werden durch eine Düse gesprüht und verbrannt. Alternativ können auch reaktive Dampfstoffe in die Flamme geleitet und verbrannt werden. Auch nicht brennbare Lösungsmittel können in einer Gas-betriebenen Flamme genutzt werden. Ein Oxydationsfördernder Stoff, wie zum Beispiel Sauerstoff, wird in die Düse eingeleitet und reagiert mit dem Lösungsmittel während der Verbrennung. Während der Verbrennung reagieren und verdampfen die sich in der Flamme befindenden reaktiven Stoffe und werden dann auf das Trägermaterial abgeschieden, welches in der oder unmittelbar hinter dem Ende der Gasflamme platziert ist. Während der Abscheidung von Oxydschichten ist Sauerstoff von wenigstens einer der drei möglichen Quellen verfügbar: das oxydationsfördernde Gas; die Gase in der Umgebung; und die gelösten chemisch reaktiven Stoffe.

[0032] Die Vorraussetzungen, welche CVD ermöglichen, werden in dem CCVD Verfahren durch die Flamme geschaffen. Weder ein Ofen, zusätzliche Wärmezufuhr, oder eine. Reaktionskammer werden benötigt. Weiterhin kann CCVD unter atmosphärisch offenen Bedingungen durchgeführt werden. Die Flamme dient als Quelle für die für CVD notwendige Energie, welche in Form von kinetischer Energie der in der Flamme befindlichen Teilchen und in Form von Strahlung zur Verfügung gestellt wird. Diese Energie schafft die nötige thermische Umgebung um reaktive Stoffe zu bilden und erhitzt gleichzeitig das Trägermaterial, womit die Bedingungen für chemische Reaktionen an der Oberfläche des Trägermaterials gegeben sind, und Diffusion, Keimbildung und Wachstum stattfinden können. Das Lösungsmittel hat zwei zentrale Rollen in dem CCVD Verfahren, wenn brennbare Lösungen genutzt werden. Erstens bringt das Lösungsmittel die für die Bildung der Schicht notwendigen reaktiven Stoffe in die Nähe des Trägermaterials wo CVD stattfindet, wodurch kostengünstige lösliche Präkursor genutzt werden können. Gleichmäßige Einflussraten jeder gewünschten Stoichiometrie der reaktiven Stoffe können durch Variationen der jeweiligen Konzentration, sowie der Durchflussgeschwindigkeit des reaktiven Stoffes erzielt werden. Zweitens liefert die Verbrennung der Lösungsmittel die für CCVD nötige Flamme.

[0033] Für die Bildung einer Schicht wird CCVD gewöhnlich unter Atmosphärischen Bedingungen in einem offenen System durchgeführt. Die Schicht sollte Kristallförmig sein, kann aber auch amorph sein, was darauf ankommt welche reaktiven Stoffe und Abscheidebedingungen genutzt werden. Der reaktive Stoff oder die chemisch reaktive Verbindung wird in einem Lösungsmittel getragen oder aufgelöst, welches normalerweise ein flüssiges organisches Lösungsmittel wie Alken, Alkyd oder Alkohol ist. Die daraus gebildete Lösung wird durch Sauerstoffangereicherte Luft angetrieben und aus einer Düse gesprüht und entzündet. Das Trägermaterial ist am oder in der Nähe des Flammenendes. Das Ersticken der Flamme kann durch Nutzung eines heißen Element wie einem kleinen „pilot-light" verhindert werden. Die reaktiven Stoffe verdampfen in der Flamme und werden folgend als Schicht auf das Trägermaterial abgeschieden. Es zeigt sich in den Röntgenstrahlungs-Beugungsbildern, dass die hergestellten Schichten eine bevorzugte Orientierung aufzeigen, ein Zeichen dass CVD durch heterogene Keimbildung stattfand, was eine solch geordnete Orientierung der Struktur der Schicht zur Folge hat.

[0034] Abscheidung kann alternativ auch durch Zuführung einer Lösung durch einen Zerstäuber erfolgen, zum Beispiel eine Nadel, welche in einen dünnen, schnell fließenden Luftstrom gehalten wird und damit die Flüssigkeit zerstäubt, welche dann entzündet und verbrannt werden kann. Auf diese Weise können andere Materialien wie Y.sub.2 O.sub.3 stabilisiertes ZrO.sub.2 (YSZ) auf ein Trägermaterial wie einen MgO Einzelkristall und Saphir abgeschieden werden. Zwei verschiedene Lösungsmittel, Ethanol und Toluol, sowie zwei verschiedene Metall-Organische Präkursor, Acetylacetonates (AcAc) und 2-Ethylhexanoate sind bevorzugt, und werden hier in Beispielen für die Abscheidung von YSZ genutzt. Andere reaktive Stoffe und Lösungsmittel können auch genutzt werden, so lange eine Flamme erzeugt werden kann, welche in der Lage ist, die reaktiven Stoffe zu verdampfen. Zum Beispiel wurden auch Schichten aus BaTiO.sub.3, Y.sub.2 BaCuO.sub.5, YIG (Y.sub.3 Fe.sub.5 O.sub.12) sowie Ag auf ein Trägermaterial abgeschieden.

[0035] Es fällt auf, das bestimmte Abscheidebedingungen von Vorteil sind, wenn man die Eigenschaften der Flamme in Betracht zieht. Erstens sollte das Trägermaterial so positioniert werden, dass die Strahlungsenergie sowie die heißen, von der Flamme produzierten Gase das Trägermaterial ausreichend erhitzen um Diffusion zu ermöglichen.

[0036] Die Zone in welcher diese Bedingung erfüllt ist, beginnt in der Mitte der Flamme und reicht etwas über die Spitze hinaus. Die Flammentemperatur kann zu einem gewissen Grad durch Zufuhr nicht-reaktiver Gase, Zufuhr von nicht-brennbaren Flüssigkeiten in die Lösung, sowie Änderung des Oxydationsmittel – Brennstoff Verhältnisses variiert werden. Zweitens müssen die Metallkomplexe verdampft und in den gewünschten chemischen Zustand gebracht werden. Dies findet im Falle von Oxyden in der Flamme statt, falls genug Sauerstoff vorhanden ist. Die hohe Temperatur, Strahlungsenergie (Infrarot, Ultraviolett und andere Wellenlängen) und das Plasma der Flamme unterstützen die Reaktivität der Präkursor. Letztlich sollte das abzuscheidende Material im gasförmigen Zustand vorliegen wenn Einzelkristallschichten hergestellt werden, und Bildung unstabiler Teilchen kann verhindert werden, indem die Konzentration der gelösten Stoffe niedrig gehalten wird, und die Distanz, und damit Zeit zwischen dem Punkt wo die reaktiven Stoffe reagieren und dem Trägermaterial reduziert wird. Wenn diese Vorraussetzungen eingehalten werden, ergibt es sich, dass die beste Region für die Durchführung des CVD Prozesses sich in unmittelbarer Nähe der Flammenspitze befindet. Wenn die Lösung gesprüht wird, können Tropfen das Trägermaterial treffen, wenn es zu weit im inneren der Flamme positioniert ist, was zur Folge haben kann, dass die Schicht Charakteristiken der Sprüh Pyrolyse aufweist. Eine Mischung aus CVD und der Sprüh Pyrolyse kann in manchen Fällen für die Eigenschaften der Schicht erwünscht sein. In manchen Fällen kann es unvermeidbar sein, dass Sprüh Pyrolyse auftritt.

[0037] Unabhängig von der Flammentemperatur, dem Druck oder der Temperatur der Abscheideregion, oder der Oberflächentemperatur des Trägermaterials, kann CCVD genutzt werden, solange in dem Verfahren eine Flamme genutzt wird. Die Flammentemperatur hängt vom Typ und der Qualität der reak-

tiven Stoffe, Lösungsmittel, Brennstoffe und Oxydationsfördernden Stoffe, sowie dem Trägermaterial und dessen Form ab, und kann von Experten leicht bestimmt werden, wenn die Art der reaktiven Stoffe, Lösungsmittel, Brennstoffe, Oxidanten und andere Parameter vorgegeben sind. Die erwünschte Flammentemperatur liegt zwischen 300 und 2800 Grad Celsius, je nach dem welche Lösung und welche Materialien benutzt werden. Da die Flamme selbst unter starker Abweichung vom Normdruck Druck gebildet werden kann, ist es möglich CCVD zwischen 10 torr und etwa 10000 torr Druck durchzuführen. Auch kann, wenn ein Plasma für die Abscheidung gebildet wird, sich die Temperatur des Plasma zwischen 800 Grad Celsius und etwa 10000 Grad Celsius bewegen. Die Temperatur des Trägermaterials kann ebenfalls während des CCVD variieren, je nach dem welche Eigenschaften der abgeschiedenen Schichterwünscht sind, welches Trägermaterial verwendet wird, und welche Eigenschaften die Flamme hat. Die Oberflächentemperatur des Trägermaterials sollte zwischen ungefähr 100 Grad Celsius und 2200 Grad Celsius liegen.

[0038] Eine Mischung aus Sprüh Pyrolyse und CVD kann eintreten, wenn Tropfen das Trägermaterial erreichen. Die Äußere Oberfläche des Tropfen kann mit gelösten Stoffen angereichert sein, da die Lösungsmittel teilweise verdampfen, während sich die Tropfen durch die Flamme auf das Trägermaterial zu bewegen. Der auf das Trägermaterial auftreffende Tropfen sollte abprallen und möglicherweise die Region kühlen und dann erhitzen, und einen ringförmigen Punkt hinterlassen. Der Ring kann Außen dicker sein, da die gelösten Stoffe hier in größerer Konzentration vorliegen. Diese Art von Abscheidung hilft möglicherweise, die Abscheideeffizienz zu vergrößern, während heterogene Keimbildung beibehalten wird.

[0039] Die Chemischen Eigenschaften der Flamme wurden bisher nicht im Detail in Betracht gezogen, da die Flammen ein relativ komplexes Phänomen darstellt und eine nicht gänzlich verstandene chemische Umgebung für Reaktionen darstellt. Dennoch können die Charakteristiken der Flamme durch folgende Parameter kontrolliert werden: Änderungen des Gas zu Brennstoff Verhältnisses, um die Temperatur zu kontrollieren; Änderung des Brennstoffes, um die Temperatur zu kontrollieren; Lumineszenz and Rauchbildung; Mischung der Lösungsmittel mit nicht brennbaren Flüssigkeiten; Reduktion des Sauerstoffgehalts um Kohlenstoffabscheidung zu initialisieren und zu fördern; Abscheidung von nich-Oxyd Phasen in der reduzierenden Umgebung, welche zwischen dem inneren und äußeren Teil der Flamme liegt, mit Hilfeeines Smithell Seperators, beschrieben in **Abb.** 1c, durch Einleitung reaktiver Gase in den Smithhell Seperator; Reduzierung der Tropfengröße um das Verhalten einer Flüssigbrennstofflamme dem einer Gasgemischflamme anzupassen, da die reaktiven Stoffe in der Lage sind, vor Eintritt in die Flamme zu verdampfen; Anpassung der Düsenkonfiguration und der Durchflussgeschwindigkeit um die Form und Geschwindigkeit der Flamme zu kontrollieren; Reduzierung des Drucks, da viele Flammen je nach Brennstoff und Oxydationsmittel bis zu einem niedrigen Druck von 10 torr Stabilität aufweisen.

[0040] Die Abscheidegeschwindigkeit der Schicht auf das Trägermaterial hängt stark von der Schichtqualität, der Schichtdicke, dem reaktiven Stoff, dem Trägermaterial und den Charakteristiken der Flamme ab. Zum Beispiel können längere Abscheidezeiten dickere Schichten zur Folge haben, vorausgesetzt die Einflussrate in die Flamme ist relativ gesehen konstant, weniger Porösität in der Schicht, vorausgesetzt die Einflussrate in die Flamme ist relativ gesehen niedriger, oder mehr Porösität, vorausgesetzt die Einflussrate in die Flamme ist relativ gesehen höher. Genauso kann eine länger Abscheidezeit und niedrigere Einflussrate notwendig sein, um höhere Qualität der Schicht zu erzielen, während eine rohe Schicht relativ schnell mit höheren Einflussraten erzielt werden kann. Es ist relativ leicht für einen Fachmann in dem Gebiet, die für die gewünschte Schicht notwendigen Einflussraten und Abscheidezeiten zu ermitteln. Die bevorzugten Abscheidezeiten reichen von 0.1 mu.m/std. bis 1000 .mu.m/std.

[0041] Die angehängte **Abb.** 1a ist eine schematische Darstellung des Gerät **10** zur Combustion Chemical Vapor Deposition in der hier beschriebenen Erfindung, welches eine turbulente Flamme generiert, welche keine nennenswerten Unterschiede zwischen der inneren und äußeren Flamme aufweist. Ein Lösungsmittel-reaktiver Stoff Gemisch, welches aus entzündbaren oder nicht entzündbaren Lösungsmitteln mit Flüssigen, verdampften oder gasförmigen reaktiven Stoffen bestehen kann, aber meistens eine Lösungsmittel-reaktiver Stoff – Lösung darstellt 12, wird in den Brenner **14** oder andere Flammen-generierende Apparaturen geleitet. Die Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung **12** wird in Gegenwart eines Oxydationsmittels **16** entzündet und ergibt die Flamme **18**. Die Lösungsmittelreaktiver Stoff – Lösung **12** kann mit konventionellen Methoden entzündet werden, und die Flamme **18** kann wenn nötig mit Hilfe eines Pilot light (nicht in der ABB.) oder einer Induktionsspule **34**, welche in **Abb.** 1.c abgebildet ist, erhalten werden. Während die Lösungsmittel-reaktiver Stoff – Lösung **12** verbrennt, verdampfen die reaktiven Stoffe und verlassen die Flamme zusammen mit anderen heißen Gasen **20** und Produkten der Verbrennung. Der Apparat **10** welcher in **Abb.** 1b gezeigt wird, ähnelt dem in **Abb.** 1b gezeigten Apparat **10**, ist aber auf eine nicht-turbulente Flamme ausgerichtet, passend für gasförmige reaktive Stoffe und nicht entzündbare Lösungen. Die von dem Brenner **14** produzierte Flamme **18** in **Abb.** 1b hat normalerweise die Charakteristiken einer inneren Flamme **18a**, welche die reduzierende Region definiert, wo der Großteil des Oxydationsfähigen Gases, zusammen mit den reaktiven Stoffen zur Verfügung steht, sowie die äußere Flamme **18b**, welche die Oxydationszone defi-

niert, wo der überschüssige Brennstoff mit Hilfe jeglicher in der Atmosphäre befindlichen Oxydationsfähigen Gase Oxydiert.

[0042] **Abb.** 1c zeigt eine Schematik eines CCVD Apparates unter Nutzung eines Smithell Seperators **30**. Das Trägermaterial **22** kann in die reduzierende Zone **32** des Smithell Seperators **30** zwischen innerer und äußerer Flamme positioniert werden. Alternativ kann das Trägermaterial 22a an dem Ausgang des Smithell Seperator **30** positioniert werden, wo es sich noch in der reduzierenden Zone **32** befindet, so dass Trägermaterialien **22a**, die größer sind als Querschnitt des Smithell Separator **30**, benutzt werden können, was dadurch erreicht wird, dass entweder der Apparat selber oder das Trägermaterial verschoben wird. Zusätzliche oder andere reaktive Stoffe können mit Zulieferern **28** in die reduzierende Zone **32** des Smithell Separator geleitet werden. Der Apparat in **Abb.** 1c hat eine kontrollierte Atmosphäre, in welcher durch Regulierung des Verhältnis des Brennstoffgases zu dem Oxydationsfördernden Gases eine reduzierende Zone **32** hinter der inneren Flamme **18a** geschaffen werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht die Abscheidung von Materialien, welche eine reduzierende Umgebung benötigen, um Qualitativ hochwertige Schichten zu bilden, wie zum Beispiel Karbide, Nitride und Boride. Die Induktionsspule **34** hilft dabei die Flamme zu erhalten. Ein Brennstoff **36**, wie das Wasserstoffgas H.sub.2, NH.sub.3, oder ein anderes Gas wird der Lösungsmittelreaktiver Stoff – Lösung **12** vor dem Entzünden zugefügt.

[0043] Das Trägermateria122 welches zu beschichten ist, befindet sich nahe der Flamme **18**, normalerweise direkt an oder in der Nähe der Flammenspitze **24** der Flamme **18**, und auf jeden Fall innerhalb der heißen Gasregion **20**. Es wird bevorzugt, dass die Oberfläche **26** des Trägermaterials **22**, welches zu beschichten ist so positioniert wird, dass die Oberfläche in Richtung der Flamme ausgerichtet ist, entweder tangential wie in **Abb.** 1a oder schrägwinklig wie in **Abb.** 1b, oder in einem Winkel zu der Flamme **18**, der es dem heißen Gas **20**. welches den dampf der reaktiven Stoffe enthält in Kontakt mit der zu beschichtenden Oberfläche **26** ist. Andererseits kann CCVD wie in Beispiel 4 und **Abb.** 8 auf der Seite des Trägermaterials stattfinden, welche nicht in Richtung der Flamme ausgerichtet ist, was dafür spricht, dass CCVD nicht auf Abscheidung entlang der Sichtlinie begrenzt ist.

[0044] Während des Betriebs wird die chemisch reaktive Verbindung oder Stoff mit einem entzündbaren Flüssigen Träger (Lösungsmittel) vermischt. Organische oder Anorganische Verbindungen, welche in der Umgebung der Flamme reagieren werden bevorzugt, und der Träger sollte ein organisches Lösungsmittel sein, obwohl jeder reaktive Stoff, welcher in der Lage ist eine Schicht zu bilden und jeder beliebige Träger verwendet werden kann. Es wird ebenso bevorzugt, dass der reaktive Stoff in dem Träger aufgelöst wird, da eine flüssige Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung besser in die Brenner **14** gesprüht werden kann, und damit besser brennbar ist, und auch größere Homogenität des Dampfes des reaktive Stoffes und damit größere Homogenität der Schicht auf dem Trägermaterial **22** zur Folge hat. In dieser Beschreibung des Verfahrens wird das Gemisch aus reaktivem Stoff und Träger durchgängig als Lösungsmittelreaktiver Stoff Lösung **12** bezeichnet.

[0045] Die Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung **12** wird in die Brenner **14** geleitet. Der Begriff Brenner wird im weiteren Sinne benutzt um alle möglichen Apparate zu beschreiben, welche eine durch Brennstoff getriebene Flamme produzieren. Ein Oxydationsfördernde Stoff **16** wird dem Brenner **14** ebenfalls auf irgendeine Weise zugeführt. Wie zuvor beschrieben kann der Oxydationsfördernde Stoff **16** der Brenner **14** separat zugeführt werden, kann in sich in der umgebenden Atmosphäre befinden, kann der umgebenden Atmosphäre oder dem Entzündungspunkt der Flamme separat zugeführt werden, oder kann sich in in dem reaktiven Stoff befinden. Die Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung 1-2 wird in Präsenz des Oxydationsfördernden Stoffes **16** entzündet und bildet die Flamme **18**. Die durch Verbrennung generierte Hitze dient zwei wichtigen Funktionen. Erstens bringt die Hitze in Flüssigkeit gelöste reaktive Stoffe zum Verdampfen. Zweitens erhitzt die Hitze das Trägermaterial **22** zu einer Temperatur, bei welcher Abscheidung des reaktiven Stoffs, wenn gewünscht, eine Schicht auf dem Trägermateria122 bildet, welche Gleichmäßig ist und eine bevorzugte Orientierung der Struktur aufweist.

[0046] Nachdem der flüssige reaktive Stoff durch die Verbrennungshitze des Oxydationsfördernden Stoffs **16** und des Lösungsmittels verdampft ist, verlässt der Dampf des reaktiven Stoffs zusammen mit den weiteren heißen Gasen **20** die Flamme **18**. Das zu beschichtende Trägermaterial wird in eine Position gebracht, in welcher der Dampf des reaktiven Stoffes in Kontakt mit der Oberfläche **26** des zu beschichtenden Trägermaterials **22** ist. Indem die Dämpfe des reaktiven Stoffs in Kontakt mit der zu beschichtenden Oberfläche **26** sind, kondensieren die sie und bilden eine Schicht. Wie im Folgenden detaillierter beschrieben, kann die Schicht eine bevorzugte Orientierung sowie Heterogenität aufweisen.

[0047] Wie zuvor beschrieben ist die für den Prozess bevorzugte Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung **12** ein flüssiger reaktiver Stoff, welcher in einem flüssigen Lösungsmittel gelöst ist. Dennoch können auch feste, flüssige, in form eines Dampfes vorliegende und Gasförmige reaktive Stoffe in Verbindung mit einem flüssigen oder gasförmigen Lösungsmittel benutzt werden, so lange wie die Flamme **18** von allgemein flüssiger oder gasförmiger Natur ist. Obwohl flüssige Lösungen bevorzugt werden, kann die Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung **12** auch feste Teilchen des reaktiven Stoffes beinhalten, in einer Konzentration die normalerweise unter 50% liegt und im Idealfall unter 10% liegen sollte, wobei die Angaben

in Prozent des Volumens der Lösungsmittelreaktiver Stoff Lösung gegeben sind. Ebenso können sich feste Teilchen des reaktiven Stoffes in den heißen Gasen **20** befinden, wenn solche Teilchen in der Lösungsmittelreaktiver Stoff Lösung **12** präsent sind. Auch können sich Teilchen des reaktiven Stoffes in jedem Fall in den heißen Gasen **20** befinden, unabhängig davon, ob eine vollständig flüssige Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung **12** benutzt wird, oder eine selbige, welche feste Teilchen beinhaltet. Die Qualität der Schicht wird im allgemeinen nicht durch die Präsenz fester Teilchen des reaktiven Stoffes beeinflusst, und Schichten mit bis zu 50% Anteil von festen Teilchen können mit dem hier beschriebenen Verfahren und der Apparatur hergestellt werden.

[0048] Im folgenden werden Optimale Bedingungen für das hier beschriebene Verfahren erläutert. Erstens wird das Trägermaterial in einer Region positioniert, in welcher es ausreichend durch die Flamme erhitzt wird, oder durch die Hitze der Verbrennung der Lösungsmittel-reaktiver Stoff Lösung **12** und des Oxydationsförderden Stoffes **16**, um Diffusion an der Oberfläche der Schicht entlang des Trägermaterials **22** zu ermöglichen. Diese Temperatur ist im inneren der Flamme **18** bis zu einer bestimmten Entfernung von der Flammenspitze **24** gegeben. Zweitens werden die Metallkomplexe des reaktiven Stoffes vorzugsweise Chemisch verändert, so dass sie sich in dem letztlich erwünschten Zustand befinden. Für Oxyde passiert dies zwischen der Mitte der Flamme **18** und der Flammenspitze **24**. Letztlich muss das Abzuscheidende Material in Form eines Dampfes vorliegen, und darf nicht eine gewisse Größe überschreiten (in Form stabiler, fester Teilchen). Dies wird durch niedrig halten der Konzentration des gelösten Stoffes, sowie Minimalisierung der Entfernung zwischen der zu beschichtenden Oberfläche **26** und der Stelle an der Oxydation auftritt. Durch die Kombination dieser Faktoren kann die optimale Region für die Materialabscheidung der unmittelbaren Nähe der Flammenspitze **24** zugewiesen werden.

[0049] Ein Plasmabrenner kann auf ähnliche Weise wie eine Flamme genutzt werden um das selbe CCVD Verfahren zu erzeugen. Reaktive Stoffe werden durch den Plasma Brenner gesprüht und auf ein Trägermaterial abgeschieden. Die reaktiven Stoffe und andere Materie, welche durch den Plasmabrenner gespeist werden, werden erhitzt und erhitzen in Folge das Trägermaterial, ähnlich wie die Flamme und die heißen Gase das Trägermaterial in dem zuvor beschriebenen Verfahren erhitzen. Sowohl reaktionsfähige als auch inerte oder reaktionsträge Gase können in den Plasmabrenner gespeist werden, was Vorraussetzungen für sowohl CVD als auch CCVD schafft. Im sogenannten Plasma Torch (Plasmabrenner) CCVD kann eine niedrigere Plasmatemperatur verwendet werden, verglichen mit konventionellem Plasma Spraying, da lediglich ausreichend Hitze für die Chemischen Reaktionen der reaktiven Stoffe benötigt wird; die Reaktionen finden bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die für von konventionelle Plasma Spray Verfahren zum Schmelzen des Materials benötigten Temperaturen statt. Solch niedrige Temperaturen ermöglichen den Gebrauch von kostengünstigerem, sichererem und leichter umherzubewegendem Gerät, und die Qualität der hergestellten Schichten ähnelt der anderer CVD Verfahren.

[0050] Für einige Anwendungen ist CCVD ein vielseitigeres Beschichtungsverfahren als existierende CVD Verfahren. Die Beschichtung komplexer Strukturen und größerer Teile kann leichter und ökonomischer erzielt werden als mit konventionellen CVD Verfahren, welche in einer Reaktorkammer oder einem Ofen durchgeführt werden müssen. Sich auf der Innenseite bestimmter zu beschichtender Teile befindliche Oberflächen sind zudem für CCVD zugänglich.

BEISPIEL 1

[0051] Eine Beschichtung mit dem Suprarleiter YBa.sub.2 Cu.sub.3 0.sub.x. Metall organische reaktive Stoffe die Y-Ba-Cu-O Präkursor enthielten, wurden in Xylene aufgelöst. Die Lösung wurde in mit 10 Prozent Saurstoff angereicherter Luft, welche der Oxydationsförderung dient, aus einer Luftbürste gesprüht. Ein von Drähten getragenes Einzelkristall MgO Trägermaterial wurde in unmittelbare Nähe der Flammenspitze, und etwa 30cm von der Luftbürste entfernt platziert. Verbrennung wurde mit einem Propan Schweißbrenner auf niedrigster Stufe mit der Flamme im 45 Grad Winkel zu der Sprührichtung der gesprühten Lösung durchgeführt, wobei der Brenner als Pilot light genutzt wurde. Die Abscheidung wurde unter offenen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, wobei sich das Trägermaterial nach der Beschichtung schnell abkühlte.

[0052] **Abb.** 2 ist ein Röntgenstrahlen Beugungsbild (XRD) von diesem Prüfkörper, ohne jegliche Nachbehandlung. Das Beugungsbild zeigt, dass die Schicht eine Orientierung nach der C-Achse aufweist, was Beweis dafür ist, dass CVD durch heterogene Keimbildung stattfand. Eine aus homogener Keimbildung entstehende Schicht würde ein XRD Bild erzeugen, welches dem eines ungeordneten YBCO Pulver gleicht.

[0053] Den in **Abb.** 2, dargestellten Tests folgend wurde die Beschichtung der folgenden Wärmebehandlung in einem Quartzrohrofen unter Atmosphärischem Druck unterzogen: 1. Erhitzen bis ungefähr 830 Grad Celsius in 20/80 (0.sub.2/N.sub.2) Atmosphäre Tränken in 20/80 (0.sub.2/N.sub.2) Atmosphäre für 1 Std. bei ungefähr 830.degree.C.

[0054] Langsames abkühlen auf Zimmertemperatur in 50/50 (0.sub.2/N.sub.2) Atmosphäre

[0055] **Abb.** 3 zeigt die Ergebnisse einer Vier-Punkt Wiederstands- gegen Temperatur Messung auf der wärmebehandelten Oberfläche. Es ist offensichtlich, dass der Übergang zu Supraleitenden Eigenschaften zwischen 80 und 85 K beginnt.

BEISPIEL 2

[0056] Ein CCVD System wurde in einer Abzugshaube konstruiert um eine stabilere und besser kontrollierbare Umgebung zu schaffen. Y.sub.2 0.sub.3 stabilisiertes ZrO.sub.2 (YSZ) wurde als Beschichtungsmaterial auf jeweils MgO, Al.sub.2 O.sub.3 und Rostfreiem Stahl als Trägermaterial getestet. Zwei verschiedene Lösungsmittel, Ethanol und Toluol, und zwei verschiedene Metall-organische Präkursor, 2-ethyl hexanoates (2EH) und Acetalacetonates (AcAc) wurden verwendet.

[0057] **Abb.** 6 zeigt ein Röntgen Beugungsbild des ersten Versuchs bei dem mit 10% atomaren Y und 90% Zr AcAc in Ethanol Abscheidung auf ein single crystal (100) MgO Trägermaterial vorgenommen wurde. Die so erzeugte Schicht ist sehr dünn und unvollständig, was eine Folge der niedrigen Löslichkeit der AcAcs und der kurzen Abscheidezeit (10 min.) ist. Zu Beachten ist die mit dem Standard File Card Muster verglichen hochgradige Orientierung, welche auf dem unteren Teil der Abbildung zu erkennen ist. Eine solche Orientierung ist ein Zeichen dafür, das Dampfabscheidung stattfindet. **Abb.** 7 zeigt ein Röntgen Beugungsbild des zweiten Versuchs, wobei das selbe atomare Verhältnis benutzt wurde, jedoch mit 2EH Präkursor in Toluol auf ein ähnliches MgO Trägermaterial abgeschieden. Auch hier ist die mit dem Standard File Card Muster verglichen hochgradige Orientierung (heterogene Keimbildung) zu beachten, welche in dem unteren Teil der Abbildung zu sehen ist. In beiden Fällen wurde das Trägermaterial in die Flamme, nahe der Flammenspitze gehalten, wo die Temperatur zwischen 1200 und 1300 Grad Celsius betrug. Die Schichten der Versuche **1** und **2** wiesen eine hochgradig bevorzugte Orientierung auf. Die Schicht in Versuch **2** wurde mit 10 Molprozent Y-2EH und 90 Molprozent Zr-2EH in Toluol auf MgO abgeschieden. Das Resultat war wie für diese Zusammensetzung erwartet eine Würfelgitter YSZ Schicht.

[0058] Die YSZ Schicht wurde auf polykristallförmigen rostfreien Stahl aus der 2EH-Toluol Lösung abgeschieden, wobei die selbe Prozedur benutzt wurde. Die 2EH Konzentration war höher als die AcAc Konzentrationen, so dass diese Schichten dicker wurden und bessere Oberflächenabdeckung aufwiesen. Die Löslichkeit des 2EH ist wesentlich höher als die hier angewandten Konzentrationen.

BEISPIEL 3

[0059] **Abb.** 4 ist ein Querschnitt einer YSZ Schicht auf Saphir, welche eine dichte Struktur und hohe Bruchfestigkeit zeigt. Die Bruchfestigkeit der Beschichtung wird in **Abb.** 4 illustriert, da der nach der Abscheidung erfolgende Bruch nicht in das YSZ vordringt. Die Trägermaterialien wurden während der Beschichtung in die Flammenspitze gehalten um die Temperatur der Trägermaterialien auf ungefähr 1200 Grad Celsius zu bringen.

BEISPIEL 4

[0060] Beschichtungen aus BaTiO.sub.3, Y.sub.2 BaCuO.sub.5, YIG (Y.sub.3 Fe.sub.5 O.sub.12 oder Yttrium Eisen Garnet), Ag und Pt wurden ebenfalls abgeschieden. **Abb.** 10 zeigt den Querschnitt einer Beschichtung die auf eine auf die Flamme ausgerichteten Oberfläche eines MgO Trägermaterials abgeschieden wurde. BaTiO.sub.3 wurde mittels 2EH Präkursor, welche in Toluol gelöst wurden auf beide Seiten des Trägermaterials abgeschieden, auf Oberflächen die von der Flamme weg, sowie auf die Flamme hin ausgerichtet waren. Dies zeigt, dass CCVD nicht auf Sichtlinienabscheidung beschränkt ist, was durch das Röntgen Beugungsbild in **Abb.** 8 bewiesen wird. **Abb.** 8 zeigt weiterhin eine mit dem Standard File Muster verglichen hochgradige Orientierung im unteren Teil der Abbildung. YIG wurde mit jeweils AcAc Präkursor in Ethanol und mit 2EH Präkursor in Toluol abgeschieden. Energy Dispersive X-Ray zeigt, dass die Schichten Stoichiometrisch, mit Abweichungen von weniger als 10 Atomprozent sind. Anzeichen; dass YIG in beiden Schichten die Hauptphase war, können von dem XRD abgeleitet werden. Eine hauptsächlich aus Y.sub.2 BaCuO.sub.5 bestehende Schicht wurde abgeschieden und optisch untersucht. Der Photomicrograph in **Abb.** 5 lässt auf epikaxiales Wachstum auf einem (100) MgO Trägermaterial schließen. Ag wurde aus einer in Ethanol mit 10% Wasser gelösten Ag Nitratlösung abgeschieden. Das XRD in **Abb.** 9, bei einer Abscheidetemperatur von ungefähr 700 Grad Celsius auf (100) MgO, zeigte das Ag (200) Maximum etwa 500 mal intensiver als das Maximum einer wahllos Orientierten Schicht. Das XRD von Pt, welches von Pt AcAc in Ethanol und Toluol abgeschieden wurde zeigt Variationen in der bevorzugten Orientierung, zwischen dem (100) MgO und a-Axen Saphir Trägermaterial. Ag, Pt und alle der obigen Oxyde wurden beim ersten Versuch erfolgreich abgeschieden, was zeigt, wie einfach und flexibel das Abscheideverfahren ist.

[0061] CCVD ist für einige Anwendungen vielfältiger verwendbar und kostengünstiger als andere CVD Verfahren. Prinzipiell kann CCVD für Abscheidung von Oxiden, Nitriden, Carbiden, Fluoriden, Boriden und einigen Elementen auf ein Trägermaterial angewandt werden. Die Abscheidung von nicht-Oxyd Schichten kann erzielt werden, wobei normalerweise eine Röhre mit offenem Ende benutzt wird, welche die Flamme einschließt, und eine Brennstoffreiche, sauerstoffarme Mischung und eine Quelle für anionische Teile, wie N. sub.2 Gos oder Nitrate für die Abscheidung von Nitriden, benutzt wird. Stabile nicht-Oxyd Phases können den Gebrauch eines Brennstoffes ohne Kohlenstoffgehalt erfordern, damit sich kein Ruß bildet. Die meisten Abscheideverfahren werden unter atmosphärischem Druck durchgeführt, allerdings sind viele der Flammen bis zu einem Druck von 10 torr noch stabil. Sich abwechselnde Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung

könnten durch Auswechseln der Lösung oder des Gases erzielt werden. Die Beschichtung komplex geformter, sowie großer Träger, und die Beschichtung von inneren Oberflächen bestimmter Teile mit CVD Qualität ist bei Anwendung von CCVD möglich.
[0062] Die vorausgehende detaillierte Beschreibung der bevorzugten Prozesse sowie die gegebenen Beispiele dienen nur zur Illustration des Verfahrens und sollen die in den Anforderungen definierte Grundlegende Idee in keiner weise auf selbige Beispiele beschränken.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren für die Aufbringung eines metall- oder oxidbeinhaltenden Films, weniger als 10 µm in der Dicke, auf eine Oberfläche eines Substrates, einschließend die Schritte:
a) die zur Verfügung Stellung eines brennbaren Gemisches in Dampf oder atomisierter flüssiger Form, wobei besagtes, brennbares Gemisch beinhaltet, eine Reagenz oder ein Gemisch von Reagenzien und beinhaltend eine Brennstoffkomponente, welcher unter Verbrennungsbedingungen reagieren kann, um das Metall oder Oxid zu formen, welches abgelagert. werden soll, um besagtem Film zu formen, besagte Reagenz oder das Gemisch von Reagenzien anwesend ist als Lösung, in einer Flüssigkeit oder einer gasförmigen Lösung, mit einer ausreichend geringen Konzentration um besagtes Metall oder Oxid aus dem Dampf abzulagern;
b) unterwerfen, besagter Reagenz oder Mischung von Reagenzien im Dampf oder der atomisierten Flüssigkeit, einer Verbrennungs-Reaktion in einer Flamme in der Nähe von besagtem Substrat, um einen Gasfluss zu bilden, beinhaltend Arten von Reaktionsmittel aus besagter Verbrennungs-Reaktion, überwiegend in Form von Dampf; und
c) zusammenführen von besagter Substratoberfläche mit besagtem Gasfluss, um besagten metall- oder oxidbeinhaltenden Film durch die Ablagerung aus dem Dampf in besagtem Gasfluss zu formen.

2. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei besagte Beschichtung geringer ist, als 1 µm in der Dicke.

3. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 1 oder 2, wobei besagte Beschichtung ein kristalliner Film ist.

4. Ein Verfahren, nach Anspruch 3, wobei besagte Beschichtung epitaxial ist.

5. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 1 oder 2, wobei besagte Reagenz(ien) ist (sind), eine flüssige Lösung, und besagte Beschichtung ein nichtkristalliner Film ist.

6. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Reagenz oder Mischung von Reagenzien brennbar ist.

7. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagtes Lösungsmittel ein flüssiges, organisches Lösungsmittel ist.

8. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Reagenz(ien) Mischung ein flüssiges Lösungsmittel ist; und besagte Dampf-Phase im Wesentlichen besteht aus Dampf aus den Reagenz(ien).

9. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Beschichtung beinhaltet eine Kombination von Dampfablagerung und durch Sprüh-Pyrolyse abgelagertem Film von besagter Reagenz.

10. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Reagenz(ien) Mischung(en) ist (sind) ein flüssiges Lösungsmittel, welches beinhaltet, feste Partikel von besagter Reagenz und besagter Dampf beinhaltet, Dämpfe der Reagenz(ien) und feste Partikel der Reagenz(ien).

11. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 10, wobei besagte Beschichtung ein Film ist, beinhaltend feste Partikel der Reagenz(in).

12. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 11, wobei besagte Beschichtung beinhaltet weniger als 50% von besagten, festen Partikeln.

13. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Beschichtung ein im Wesentlichen heterogener, atomarer Film ist, der aus den Reagenz(ien) besteht.

14. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagtes Substrat überwiegend durch die Wärme der Verbrennung erhitzt wird, die durch die Verbrennung von besagter Reagenz(ien)-Mischung herrührt.

15. Ein Verfahren, wie beansprucht in jedem der Ansprüche 1 bis 13, wobei besagtes Substrat überwiegend durch eine sekundäre Wärmequelle erhitzt wird.

16. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Beschichtung thermodynamisch stabil in einer oxidierenden Umgebung ist; welche eine Temperatur von annähernd 300°C oder höher aufweist.

17. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei besagte Beschichtung

nicht stabil ist in einer oxidierenden, hochtemperierten Umgebung.

18. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Reagenz(ien) ist (sind) eine metallorganische Komponente.

19. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Reagenz(ien)- Mischung weiters beinhaltet nicht reaktive Partikel, welche sich auf besagtem Substrat mit besagter Beschichtung ablagern.

20. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 19, wobei besagte, nicht reaktive Partikel geschmolzen werden, wenn sie auf besagtes Substrat auftreffen.

21. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Verbrennungsreaktion eine Flamme hervorruft.

22. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 21, wobei besagte Flamme aufrechterhalten wird mit einer heißen Zündquelle.

23. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 21 oder 22, wobei besagte Flamme eine Temperatur von zwischen 300°C und 2800°C aufweist, wobei besagtes Substrat eine Oberflächentemperatur von zwischen 100°C und 2200°C aufweist, und besagte Ablagerung stattfindet bei einem Druck von zwischen $13{,}33 \times 10^2$ Pa und $13{,}33 \times 10^5$ Pa (10 Torr and 10.000 Torr).

24. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 23, wobei besagte Beschichtung aufgebracht wird auf besagtes Substrat, mit einer Ablagerungsrate von zwischen 0,1 µm/hr und 100 µm/hr.

25. Ein Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 23 oder 24, wobei besagtes Substrat eine Oberflächentemperatur von zwischen 400 °C und 1300 °C aufweist.

26. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Ablagerung unter atmosphärischem Druck stattfindet.

27. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagte Beschichtung eine Metall-Oxid-Beschichtung ist, und die Reagenz(ien) ausgewählt ist (sind), so dass wenigstens ein Teil der Reagenz(ien) das Metalloxid formt.

28. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, weiters beinhaltend den Schritt der Alternierung der Reagenz aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Reagenzien zu einer anderen, aus einer Vielzahl von verschiedenen Reagenzien, so dass besagte Beschichtung eine Vielzahl von verschiedenen, zusammengesetzten Schichten aufweist.

29. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der Ansprüche 1 bis 26, wobei die Reagenz eine Mischung ist, beinhaltend eine Vielzahl von verschiednen oxidformenden Reagenzien, so dass besagte Beschichtung eine Vielzahl von unterschiedlichen Oxiden beinhaltet.

30. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der Ansprüche 1 bis 26, wobei die Beschichtung ein Metall ist, die Reagenz(ien) ausgewählt ist (sind), so dass wenigstens ein Teil der Reagenz(ien) eine Metallbeschichtung bildet.

31. Ein Verfahren wie beansprucht in Anspruch 30, wobei die Metallbeschichtung epitaxial ist.

32. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung eine aus mehreren Schichten bestehende Metall- und/oder Oxidbeschichtung ist, und das Verfahren weiters beinhaltet: Die Auswahl einer Vielzahl von Reagenzien und korrespondierenden Trägermedien, und die Zusammenmischung besagter Vielzahl von Reagenzien und besagter, respektiver Trägermedien, um eine Vielzahl von respektiven Reagenz-Mischungen zu bilden, wobei die Reagenz so ausgewählt ist, dass wenigstens ein Teil von jeder Reagenz die Beschichtung ausbildet, Selektive Verbrennung von wenigstens einem Teil von jeder besagten Reagenz-Mischung, der Reihe nach, durch das Wechseln von einer der besagten Reagenz-Mischungen zu einer anderen der besagten Reagenz- Mischung, wobei serielle Verdampfung von wenigstens einem Teil der respektiven Reagenzien erfolgt, um eine Dampfphase auszubilden, Anbringen besagter Substrate in einer Zone, welche ausreichend ist, um es zu erlauben, dass besagte Dampfphase die mehrschichtige Beschichtung auf besagtem Substrat ermöglicht, und Aufbringen besagter Dampfphase von besagten Reagenzien auf besagtem Substrat, in besagter Zone für die Bildung der aus Metall oder Oxid bestehenden, mehrschichtigen Beschichtung auf besagtem Substrat.

33. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Verbrennungsschritt im Wesentlichen die vollständige Verdampfung der Reagenz (ien) beinhaltet.

34. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagtes Substrat erhitzt wird, durch die Wirkung von strahlender Energie, zugeführt durch eine Flamme, welche durch die Verbrennungsreaktion erzeugt wird.

35. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei besagtes Substrat erhitzt wird, durch die Wirkung eines heißen Gases, erzeugt durch besagte Verbrennungsreaktion.

36. Ein Verfahren, wie beansprucht in einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Schritt des Verbindens der Reagenz(ien) umfasst, die Anbringung besagten Substrates in einer Zone, so dass das Substrat ausreichend erhitzt wird, um es der Dampfphase zu ermöglichen die Beschichtung auf besagtem Substrat auszubilden, und zusammenführen von besagter Dampfphase der Reagenz(ien) mit besagtem Substrat in besagter Zone, für die Bildung der Beschichtung auf besagten Substrat.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

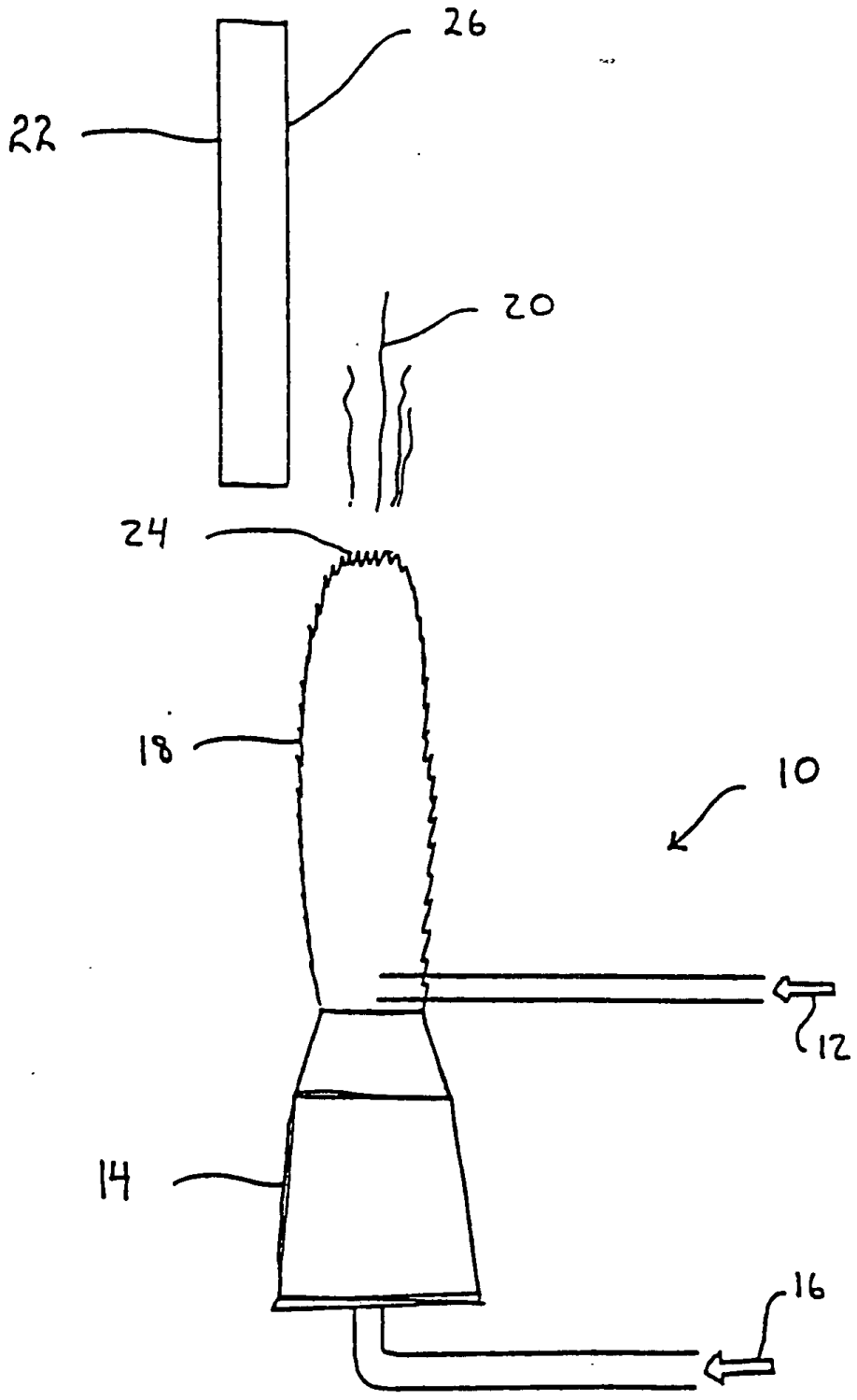

FIG. 1a

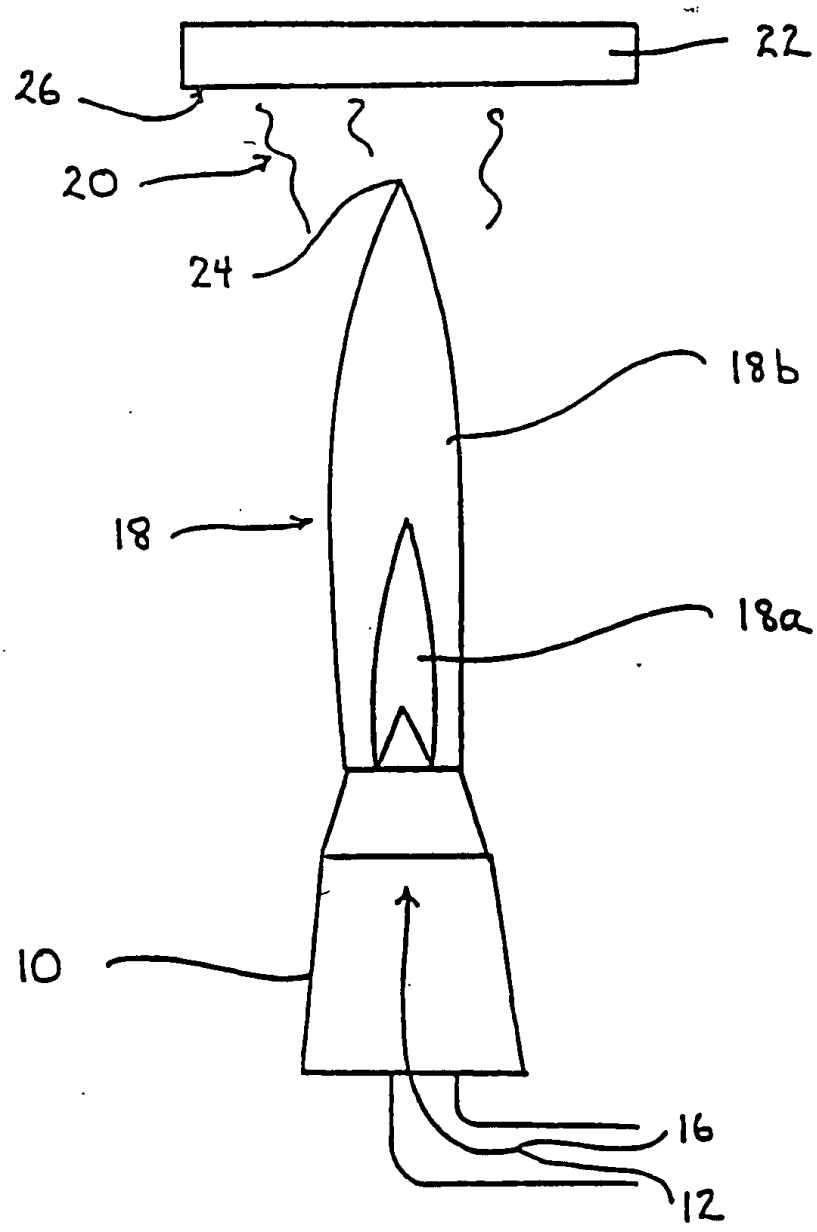

FIG. 1b

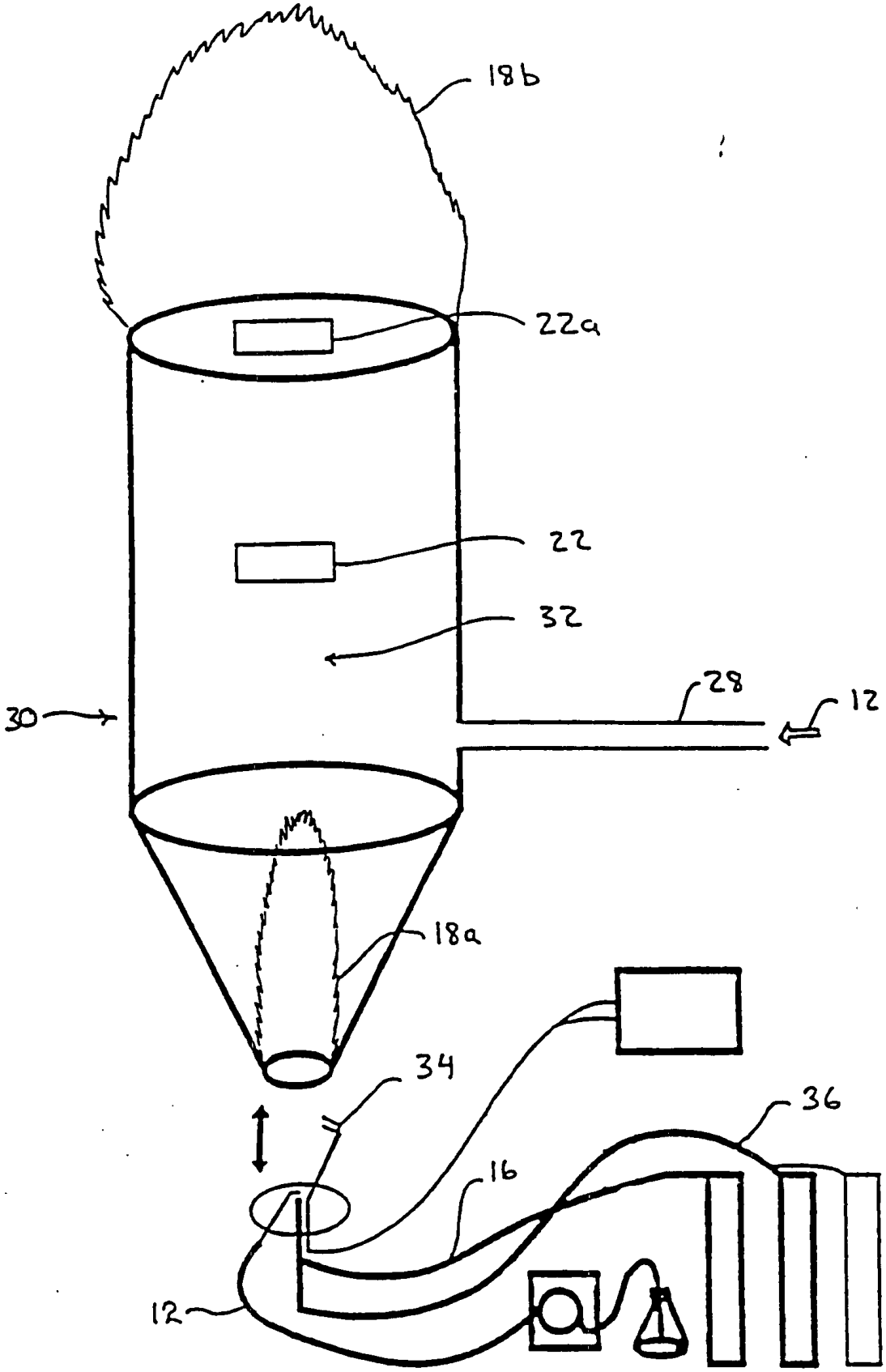

FIG. 1c

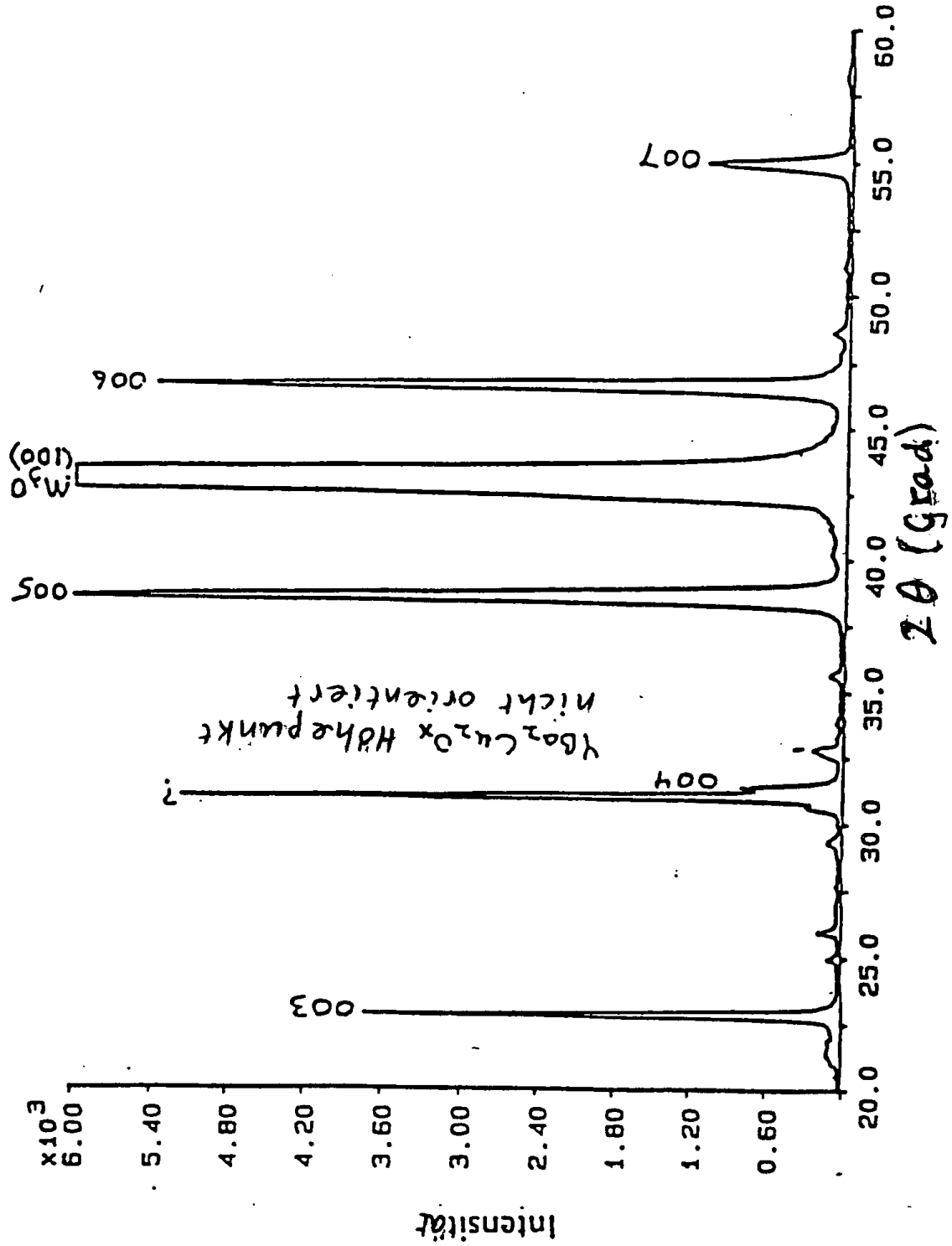
Intensität
x10^3
6.00
5.40
4.80
4.20
3.60
3.00
2.40
1.80
1.20
0.60
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0
55.0
60.0
2θ (Grad)
003
?
004
005
006
007
YBa2Cu2Ox Höhepunkt
nicht orientiert
M3O
(100)

FIG. 2

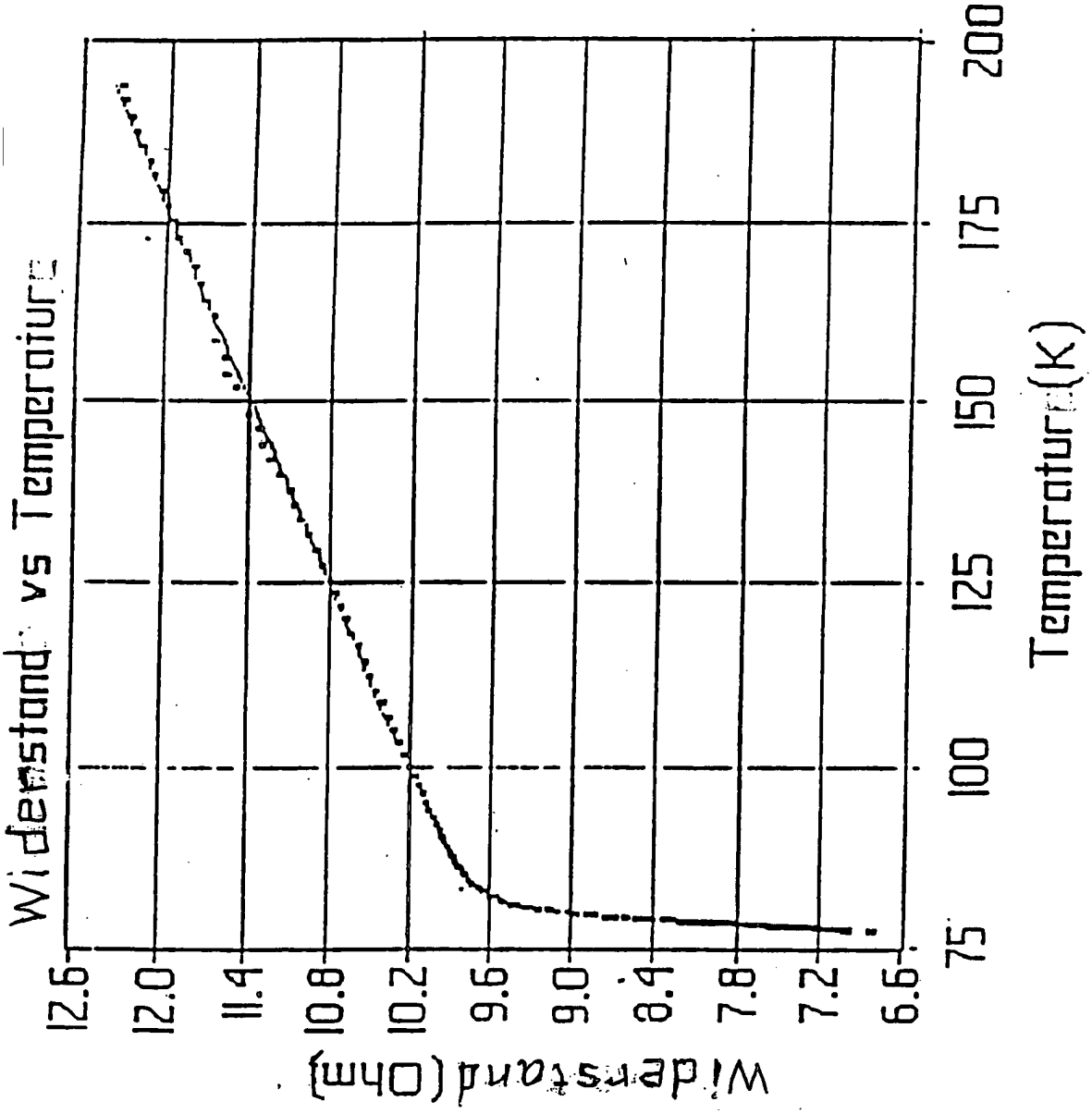
Widerstand vs Temperatur
Widerstand (Ohm)
12.6
12.0
11.4
10.8
10.2
9.6
9.0
8.4
7.8
7.2
6.6
75
100
125
150
175
200
Temperatur (K)

FIG. 3

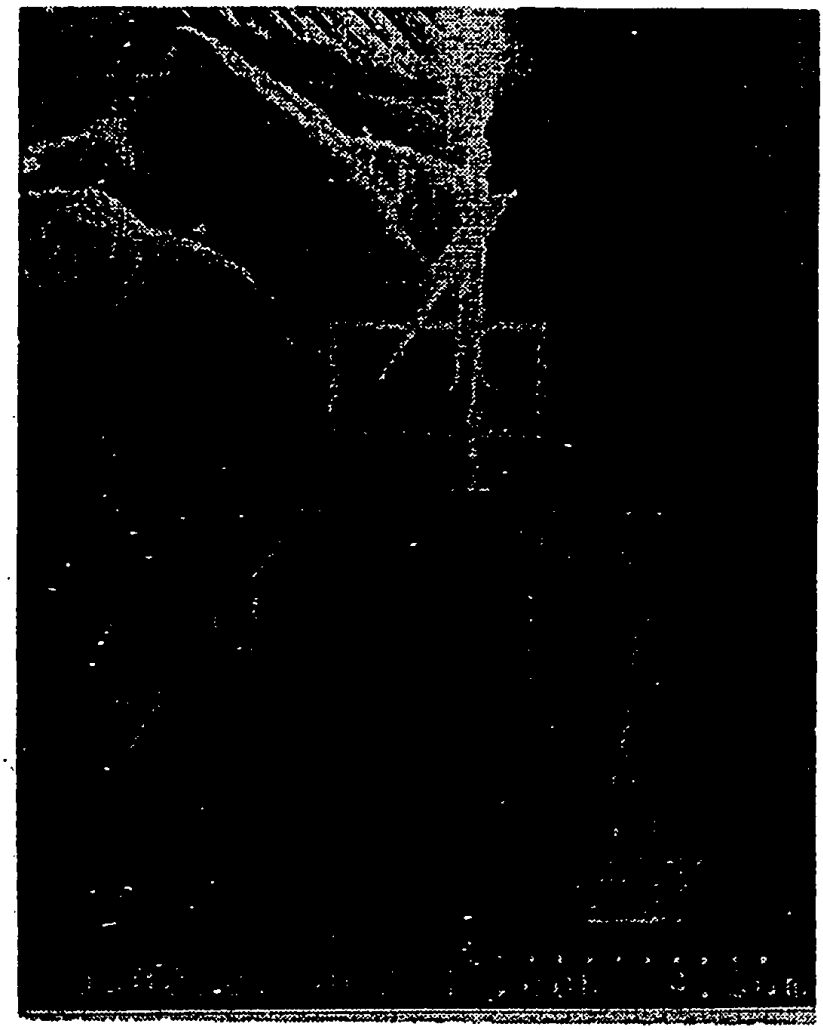

FIG. 4

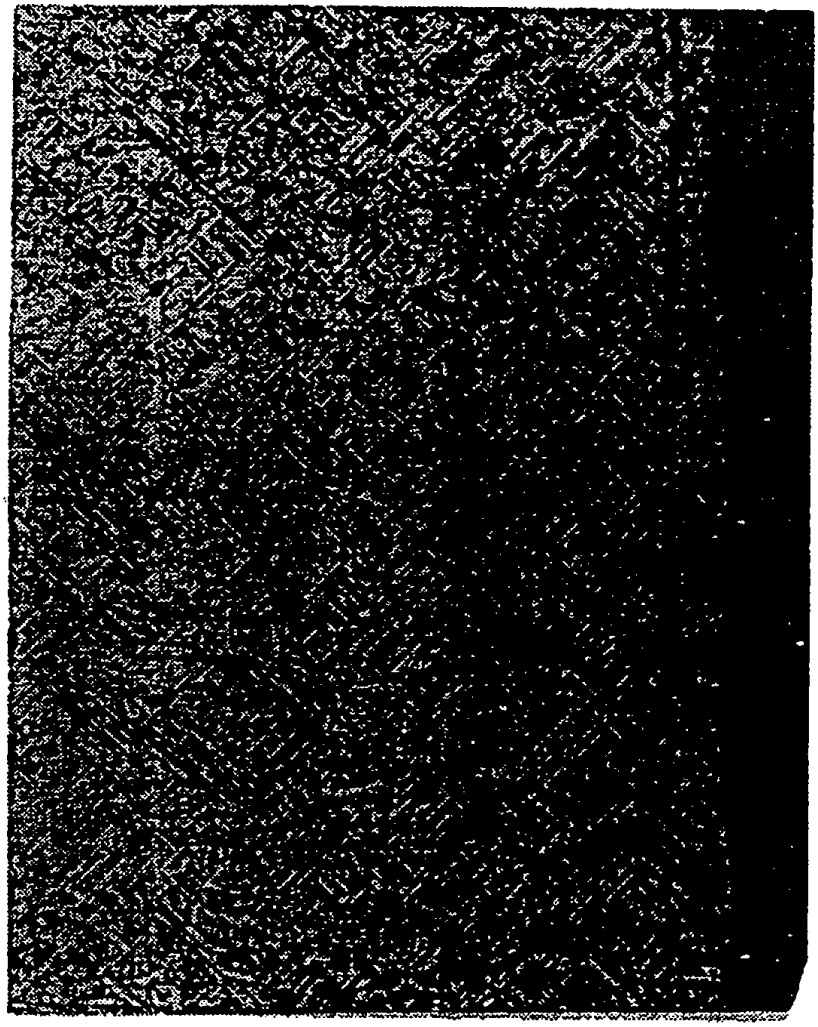

FIG. 5

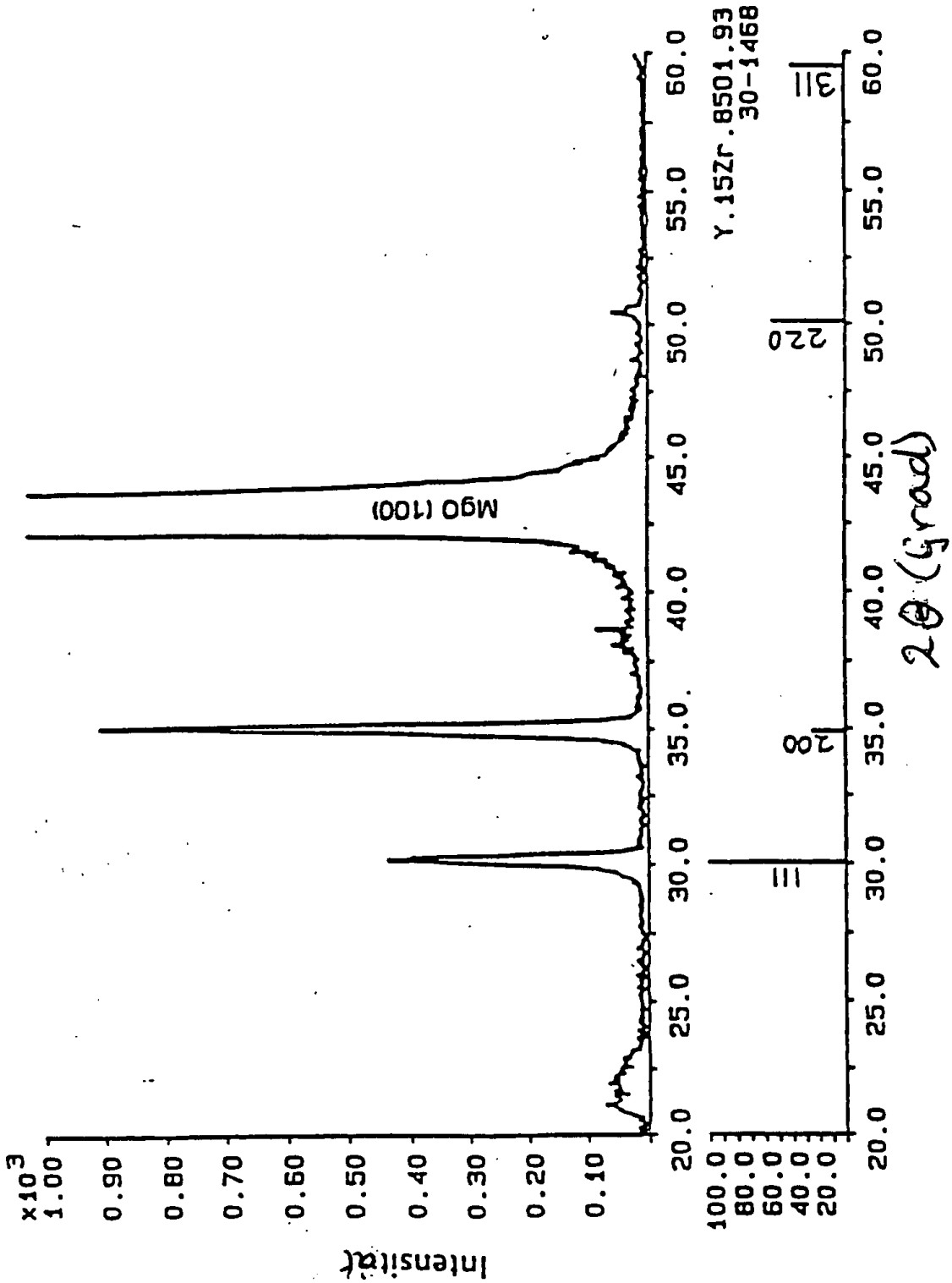
Intensität
x10^3
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
MgO (100)
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0
55.0
60.0
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
Y.15Zr.8501.93
30-1468
111
200
220
311
2Θ (Grad)

FIG. 6

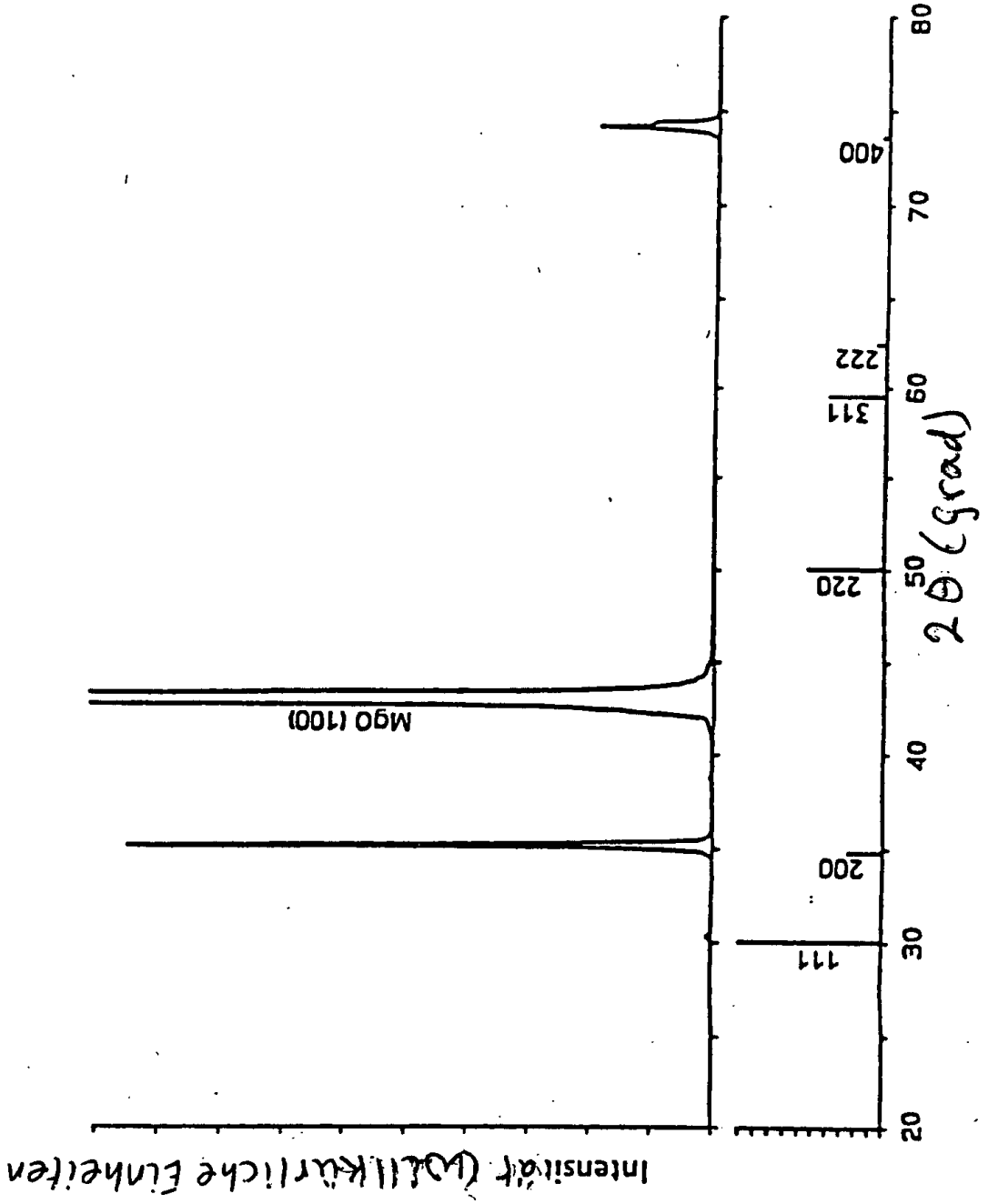
Intensität (willkürliche Einheiten)
MgO (100)
111
200
220
311
222
400
20
30
40
50
60
70
80
2Θ (Grad)

FIG. 7

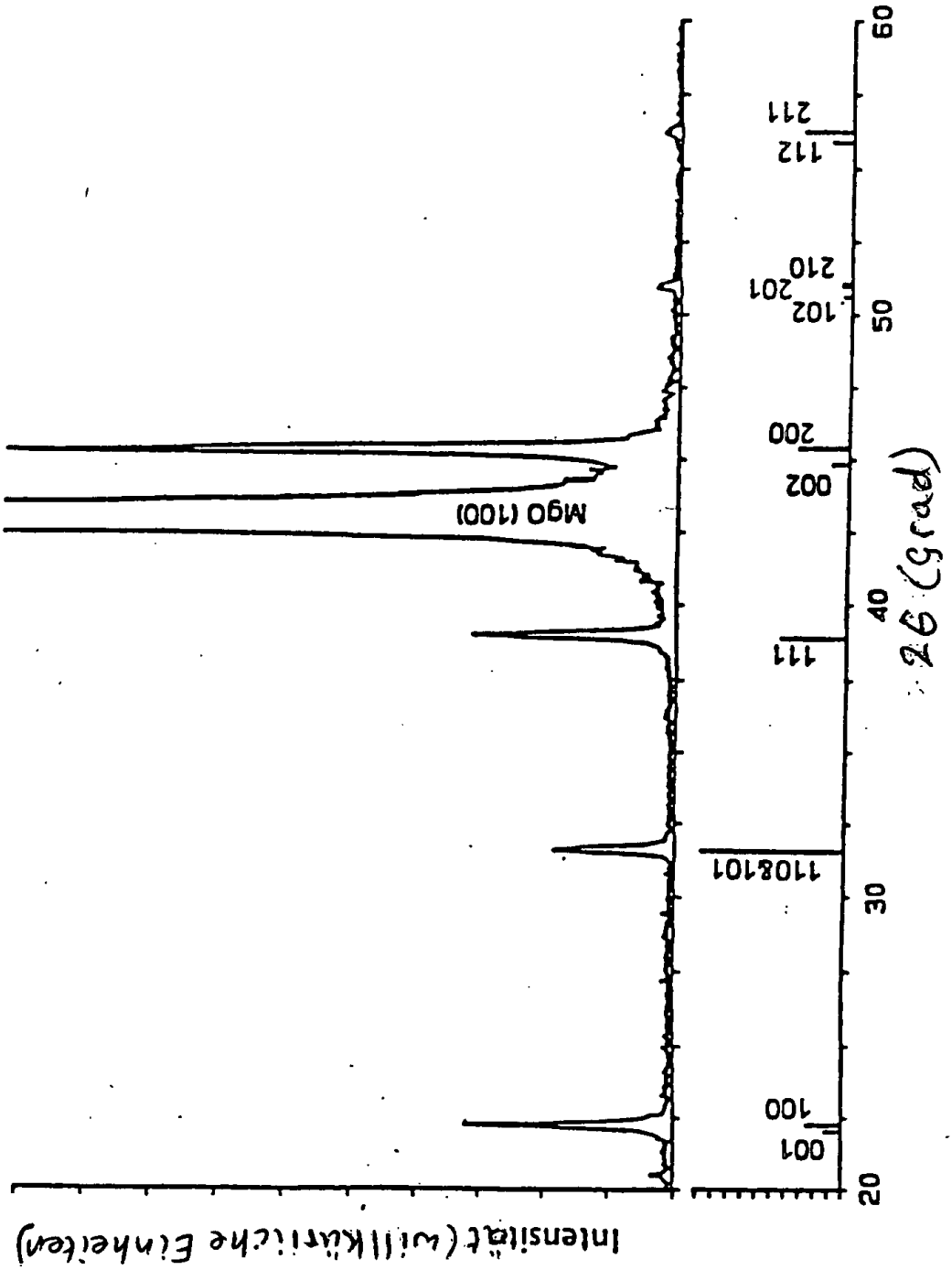
Intensität (willkürliche Einheiten)
MgO (100)
001
100
110
101
111
002
200
102
201
210
112
211
20
30
40
50
60
2θ (Grad)

FIG. 8

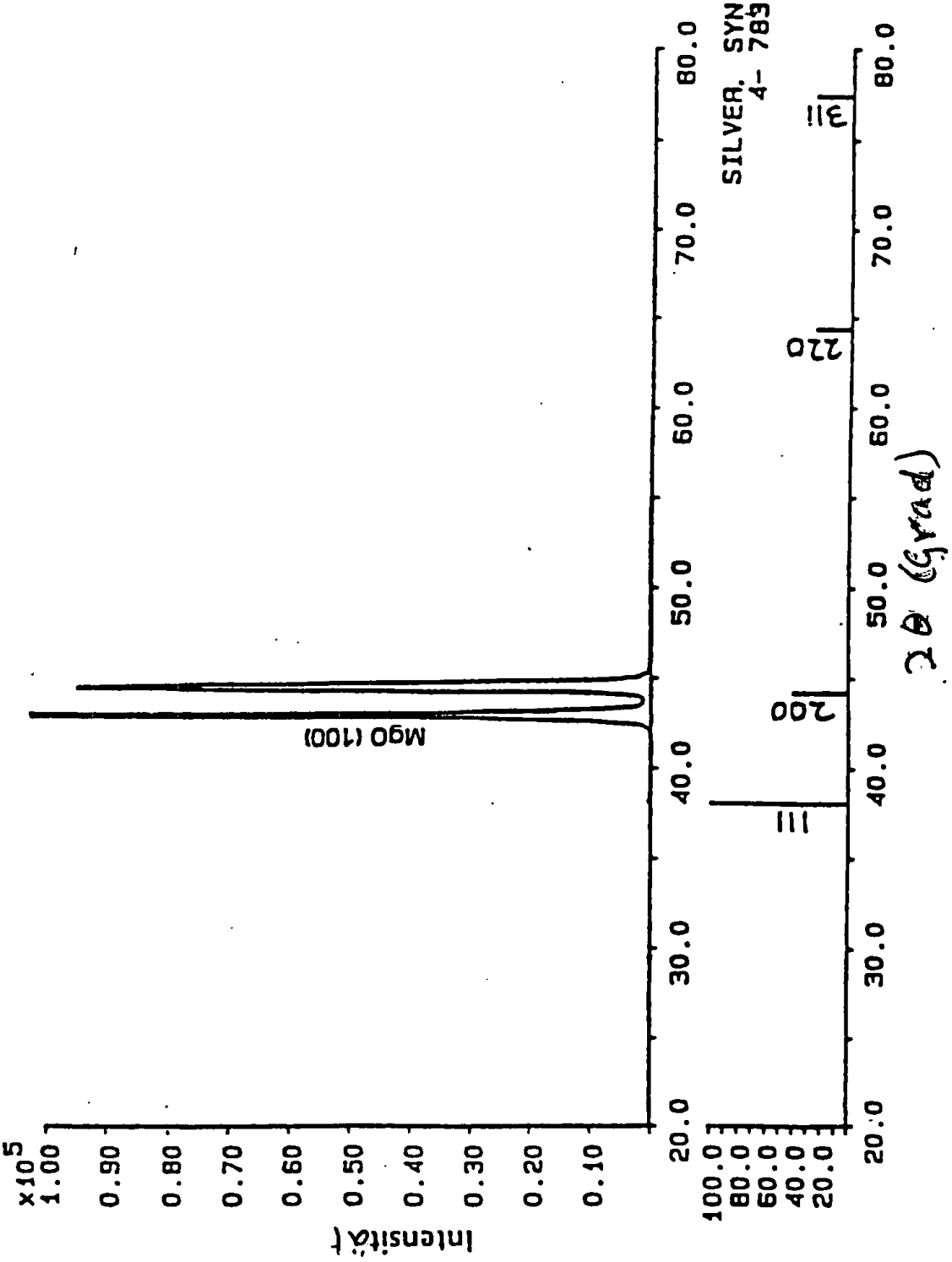
Intensity
x10^5
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
MgO (100)
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
2θ (Grad)
SILVER, SYN
4- 783
111
200
220
311

FIG. 9

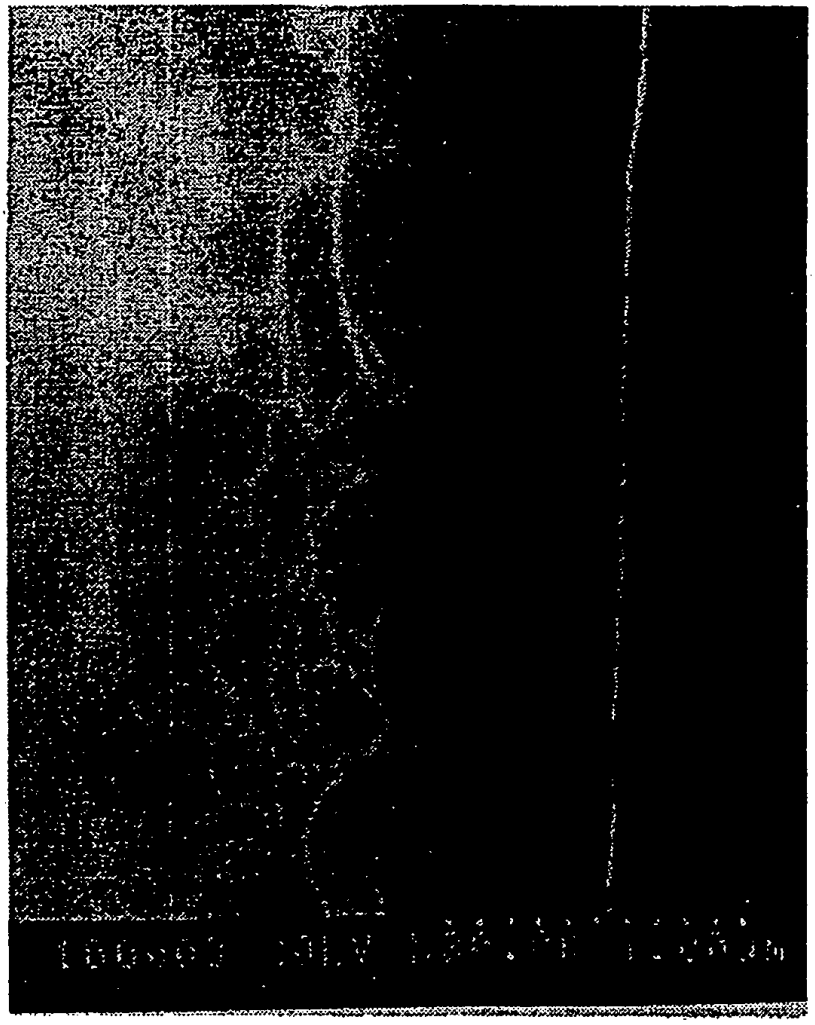

FIG. 10