

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. März 2006 (02.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/021370 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 39/24 (2006.01)

SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008962

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. August 2005 (18.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 041 053.4 25. August 2004 (25.08.2004) DE

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO
Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17
Ziffer iii) für den folgenden Bestimmungsstaat US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **TRITHOR GMBH** [DE/DE]; Heisenbergstrasse 16,
53359 Rheinbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÄCKER, Michael**
[DE/DE]; Krefelder Strasse 79A, 50670 Köln (DE).
SCHLOBACH, Brigitte [DE/DE]; Gartenstr. 6, 01728
Bannowitz (DE). **KNOTH, Kerstin** [DE/DE]; Rother-
mundstr. 4, 01277 Dresden (DE). **SCHÜPP-NIEWA,**
Barbara [DE/DE]; Altfrankener Str. 11, 01159 Dresden
(DE). **HOLZAPFEL, Bernhard** [DE/DE]; Kirchweg
23a, 01069 Dresden (DE). **FALTER, Martina** [DE/DE];
Schulstrasse 5, 01462 Cossebaude (DE).

(74) Anwalt: **PRIETSCH, Reiner**; Postfach 21 04 80, 80674
München (DE).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY TEXTURED, STRIP-SHAPED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHTEXTURIERTER, BANDFÖRMIGER HOCHTEMPERATUR-SUPRALEITER

(57) Abstract: A wet-chemical method for producing strip-shaped high-temperature superconductors with a substrate, optionally with a buffer layer and with a high-temperature superconductive layer is improved by increasing the texturing and the layer thickness of the high-temperature superconductive layer. To this end, precursor solutions are applied in layers to the substrate, of which the first is low in fluorine or does not contain fluorine, and the following have a fluorine concentration that increases with each layer.

(57) Zusammenfassung: Ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung von bandförmigen Hochtemperatursupraleitern mit einem Substrat, ggf. einer Pufferschicht und einer hochtemperatursupraleitenden Schicht wird dahingehend verbessert, dass die Textur und die Schichtdicke der hochtemperatursupraleitenden Schicht erhöht wird. Dazu werden schichtweise Precursorlösungen auf das Substrat aufgetragen, von denen die erste fluorarm oder fluorfrei ist und die nachfolgenden eine mit der Schicht zunehmende Fluorkonzentration aufweisen.

WO 2006/021370 A2

**Verfahren zur Herstellung hochtexturierter, bandförmiger
Hochtemperatur-Supraleiter**

5

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochtexturierter, bandförmiger Hochtemperatur-Supraleiter sowie die Zwischen- und Endprodukte des Verfahrens.

10

Nachfolgend wird auf die Dokumente D1-D11 bezug genommen:

- D1: S. Beauquis, C. Jimenez, F. Weiss, in: High Temperature Superconductivity 1: Materials, A.V. Narlikar (Ed.), Springer-Verlag, 2004, 115-167.
- 15 D2: A.P. Malozemoff, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, Q. Li, V. Prunier, M. Rupich, C. Thieme, W. Zhang, A. Goyal, M. Paranthaman, D.F. Lee, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 473-476.
- 20 D3: DE 101 43 680 Verfahren zur Herstellung von Metallbändern mit hochgradiger Würfeltextur; J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz.
- D4: CN 1 117 879 Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung; J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. Holzapfel.
- 25 D5: DE 1000 05 861 Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung; J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. Holzapfel.

- D6: A. Gupta, R. Jagannathan, E.I. Cooper, E.A. Giess, J.I. Landman, B.W. Hussey, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2077-2079.
- D7: P.C. McIntyre, M.J. Cima, M. Fai Ng, J. Appl. Phys. 5 68 (1990) 4183-4187.
- D8: J.A. Smith, M.J. Cima, N. Sonnenberg, IEEE Trans. on Appl. Supercond. 9 (1999) 1531-1534.
- D9: M. Paranthaman, T.G. Chirayil, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, A. Goyal, F.A. List, D.F. Lee, X. Cui, S.W. Lu, 10 B. Kang, E.D. Specht, P.M. Martin, D.M. Kroeger, R. Feenstra, C. Cantoni, D.K. Christen, IEEE Trans. on Appl. Supercond. 11 (2001) 3146-3149.
- D10: T. Araki, I. Hirabayashi, Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) R71-R94.
- 15 D11: M. Leskelä, H. Mölsä, L. Niinistö; Supercond. Sci. Technol. 6, 1993, 627-656.

Stand der Technik

- Einige Kupratsupraleiter sind bereits oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (77K) supraleitend. Die Kuprat-
20 supraleiter werden deshalb auch Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) genannt. Allerdings haben diese Supraleiter schlechte mechanische Eigenschaften. Ein Ansatz, um die damit verbundenen Probleme zu überwinden, ist die Entwicklung von Bandleitern.
- 25 Bandleiter (Band-HTSL oder bandförmige HTSL) sind sogenannte Coated Conductors, die eine supraleitende Funktionsschicht haben, die über ein spezielles Verfahren auf ein bandförmiges Substrat aufgebracht wird. Als Funktionsschicht kann z.B. Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) zum Einsatz kommen.

Diese Bandleiter weisen i.a. eine Struktur aus Metallsubstrat, Pufferschicht und supraleitender Schicht auf (vgl. Abbildung 1). Die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses wird maßgeblich durch das Abscheideverfahren sowie durch die supraleitenden Eigenschaften bestimmt [D1, D2].

Hauptschwierigkeit der Produktion von Coated Conductors ist die Tatsache, dass die HTSL-Schicht eine extrem hohe Textur, d.h. kristallographische Orientierung aufweisen muss. Die einzelnen Kristallite der Schicht dürfen nur um einen minimalen Betrag gegeneinander verkippt sein, da sonst die supraleitenden Eigenschaften massiv beeinträchtigt werden.

Um einen solchen hohen Texturgrad zu erreichen, werden zwei unterschiedliche Herstellungsansätze verfolgt. Beiden Ansätzen ist gemein, dass vor dem Abscheiden der Supraleiterschicht eine texturierte Pufferschicht erzeugt wird, die ihre Textur, d.h. Orientierung, an den Supraleiter bei dessen Abscheidung überträgt. Bei beiden Ansätzen werden Metallsubstrate verwendet, weil nur so die für die spätere Verwendung in elektrotechnischen Anwendungen erforderliche Festigkeit der Bandleiter erreicht werden kann. Im ersten Ansatz wird von einem untexturierten, kristallographisch nicht orientierten, metallischen Substrat ausgegangen. Dabei wird zumeist eine Hastelloy-Legierung verwendet. Auf dieses untexturierte Substrat wird anschließend die Pufferschicht mit einer Orientierung aufgebracht. Eine solche gerichtete Abscheidung kann nur mittels physikalischer Beschichtungsverfahren, beispielsweise Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) und Inclined Substrate Deposition (ISD), im Hochvakuum erfolgen. Entscheidende Nachteile dieser Verfahren sind der hohe apparative Aufwand, z.B. durch das zu verwendende Hochvakuum und die nur geringen Abscheideraten. Im zweiten Ansatz wird bereits das Metallsubstrat durch spezielle Umform- und Temperaturbehandlungsprozesse texturiert (D3, D4, D5). Die Textur des Substrates kann damit auf die Pufferschicht und von dort auf die Supraleiterschicht übertragen werden. Vorteil die-

ser Methode ist, dass keine gerichteten Abscheideverfahren angewendet werden müssen. Hier können u.a. sowohl physikalische Verfahren wie Pulsed Laser Deposition (PLD) und Thermische Co-Verdampfung (Thermal Co-Evaporation, TCE) als auch chemische
5 Verfahren wie Chemical Solution Deposition (CSD) und Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) eingesetzt werden. Für die genannten physikalischen Verfahren gilt prinzipiell das zum ersten Verfahrensansatz Gesagte, wobei die Abscheideraten der physikalischen Verfahren mit ungerichteter Abscheidung
10 deutlich höher sind.

Besonders ökonomisch bezüglich Anlagen- als auch Betriebskosten sind chemische Beschichtungsverfahren, da diese i.a. bei Normaldruck, d.h. ohne Hochvakuum, arbeiten und eine deutlich höhere Abscheiderate ermöglichen. Daher stehen weltweit CSD-
15 Verfahren (Chemical Solution Deposition), die im Gegensatz zu physikalischen Beschichtungsmethoden bei Normaldruck erfolgen, im Mittelpunkt zahlreicher Entwicklungen. Im Labormaßstab erfolgt die Beschichtung mit CSD-Verfahren als „dip coating“, indem das Substrat in eine Lösung eingetaucht und wieder heraus-
20 gezogen wird, oder als „spin coating“. Hier werden einige Tropfen der Lösung auf ein Substrat aufgebracht und durch Rotation des Substrats verteilt (vgl. Abb. 2). Zur Produktion von größeren Längen kann das Substratband durch eine Beschichtungslösung gezogen und anschließend in einem Ofen getrocknet werden. Eine
25 schematische Darstellung einer solchen Anlage ist Abbildung 3 zu entnehmen. Bei CSD-Verfahren erfolgt die Umsetzung zur eigentlichen kristallinen Schicht in mehreren Schritten. Zunächst wird das Substrat beschichtet und anschließend getrocknet, d.h. das Lösungsmittel wird entfernt. Dabei entsteht eine i.a. amor-
30 phe Schicht aus organischen und/oder anorganischen Metallsalzen. Die zersetzbaren Anteile der Salze werden in einem anschließenden Schritt pyrolysiert. Die pyrolysierte Schicht wird in einem letzten Glühschritt zur endgültigen Schicht kristallisiert. Diese Teilschritte können sowohl nacheinander als auch mittels

eines Temperaturprogramms innerhalb einer einzigen Glühbehandlung durchgeführt werden.

Die für eine Beurteilung der Ökonomie eines Coated Conductors bzw. dessen Herstellverfahrens betrachteten supraleitenden Eigenschaften sind sowohl die kritische Stromdichte J_c als auch der kritische Strom I_c . Typischerweise werden hier die Werte bei 77 K (Siedetemperatur von Stickstoff) mit einem Kriterium von 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ Spannungsabfall zugrunde gelegt. Alle im weiteren Verlauf angegebenen Werte für die kritischen supraleitenden Eigenschaften beziehen sich auf diese Temperatur und dieses Kriterium. Die Textur der supraleitenden Schicht ist, wie oben beschrieben, maßgeblich verantwortlich für deren Güte, beeinflusst also insbesondere die kritische Stromdichte J_c . Aktuell erreichbare typische Werte für YBCO Schichten, die mittels CSD Verfahren auf verschiedenen Pufferschichten abgeschieden wurden, sind Stromdichten von ca. 2 MA/cm^2 . Dabei ist es unerheblich, welcher Ansatz gemäß der oben beschriebenen Aufbaumöglichkeiten für Coated Conductors gewählt wurde. Mögliche Pufferschichtmaterialien können Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid, Gadolinium-Zirkonat, Yttriumoxid, Lanthan-Aluminat, Lanthan-Zirkonat, Strontium-Titanat, Nickeloxid, Ceroxid, Magnesiumoxid, Lanthan-Manganat, Strontium-Ruthenat und viele andere mehr sein. Auch Schichtkombinationen aus mehreren unterschiedlichen Materialien sind möglich. Die höchsten Werte für die kritischen Stromdichten von CSD-YBCO-Schichten werden aktuell auf physikalisch hergestellten Pufferschichten erzielt.

Zwar ist die kritische Stromdichte ein zentrales Merkmal eines Coated Conductors, jedoch ist dieses Merkmal für die Beurteilung der supraleitenden Performance nicht ausreichend, da dieser Wert nichts über den absoluten kritischen Strom I_c aussagt. Ein hoher absoluter kritischer Strom lässt sich nur durch verhältnismäßig dicke, hoch-texturierte YBCO Schichten, d.h.

Schichten mit hoher kritischer Stromdichte J_c , erreichen. Das Erreichen eines hohen Texturgrades über die gesamte Dicke einer supraleitenden Schicht ist besonders bei Schichten, die über ein CSD Verfahren abgeschieden wurden, sehr schwierig. Während

5 dünne Schichten im Bereich von bis zu 500 nm eine sehr gute Textur und damit hohe J_c -Werte aufweisen, verringert sich J_c bei dickeren Schichten, die konventionell mittels CSD hergestellt wurden, vor allem an der Oberfläche dramatisch. Somit ist es mit den aktuellen CSD Verfahren nicht möglich, Coated

10 Conductors mit einem sehr hohen I_c herzustellen.

Dass dies nicht möglich ist, liegt zu einem großen Teil an den aktuell verwendeten Lösungsmittel- und Precursorsystemen für die Abscheidung der YBCO-Schichten mittels CSD. Die oben zitierten guten Ergebnisse bezüglich J_c wurden mittels des so genannten TFA-Systems (TFA = Trifluoracetat) erzielt. Bei diesem Beschichtungssystem werden alle Metalle als Acetate in Trifluoressigsäure gelöst, so dass formal vollständig Metall-Trifluoracetate entstehen, die bei der Auftrocknung der Beschichtungslösung nach dem Verdampfen von Essigsäureresten und

15 Trifluoressigsäure auf dem Substratband verbleiben. TFA-Lösungen werden vor allem deshalb verwendet, weil bei der Verwendung anderer vor allem organischer Metallsalze beim Abtrocknen bzw. bei der Pyrolyse der Beschichtung Barium-Carbonat entsteht. Barium-Carbonat ist so stabil, dass es bei den nachfolgenden Prozessbedingungen nicht mehr zerstört werden kann, und Barium somit nicht für die Bildung des YBCO-Supraleiters zur Verfügung steht und an Korngrenzen den Stromtransport behindert.

25 Durch die Bildung von Bariumfluorid nach dem ersten Pyrolyseschritt wird die Bildung von Bariumcarbonat bei der TFA-Route effektiv verhindert. Die Bildung von Bariumfluorid setzt aber auch voraus, dass der Glühatmosfera zur abschließenden Kristallisation des Supraleiters Wasserdampf zugesetzt werden muss. Der Wasserdampf muss die abgeschiedene Precursorschicht von der Oberfläche her durchdringen, um mit Bariumfluorid zu Barium-

30

Oxid und Flusssäure zu reagieren. Die Flusssäure muss die Schicht wiederum verlassen. Die benötigten langen Diffusionswege für relativ große Moleküle bewirken einerseits eine Porenbildung in der Supraleiterschicht und verhindern andererseits das Aufwachsen dicker supraleitender Schichten, da mit zunehmender Schichtdicke die Diffusionsmöglichkeiten begrenzt werden. Dieser Nachteil kann teilweise durch eine Mehrfachbeschichtung umgangen werden. Dieser Weg führt aber zu immer geringeren Schichtdickezuwächsen und schlechterer Textur bei steigender Anzahl von Beschichtungszyklen [D6-D10].

Neben der Diffusionsproblematik ist die Verwendung von fluorierten Precursoren in der Beschichtungslösung aufgrund der Giftigkeit der entstehenden Flusssäure in technischen Prozessen problematisch. Flusssäure bzw. Fluorwasserstoff sind bereits in geringsten Konzentrationen als sehr giftig eingestuft. In technischen Anlagen muss eine Vielfalt von Überwachungsmaßnahmen ergriffen werden, um eine Exposition von Mitarbeitern und eine Emission in die Umwelt zu verhindern. Zudem sollte die Menge an verwendeter Trifluoressigsäure aufgrund ihrer ökotoxischen Wirkung sowie biologischer Effekte (Schädigende Wirkung auf Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben, schädigende Wirkung durch pH-Verschiebung, auch in Verdünnung noch ätzend, Gefahr für Trinkwasser) gering gehalten werden. Es ist daher sowohl aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes als auch aus Gründen der Prozessökonomie wünschenswert, den Fluorgehalt der Beschichtungslösung so weit wie möglich zu senken, bzw. ganz auf fluorhaltige Precursoren zu verzichten.

Bisher konnte noch kein fluorfreies Beschichtungsverfahren für die supraleitende Schicht entwickelt werden, mit welchem YBCO-Schichten hergestellt wurden, die auch nur annähernd, die supraleitenden Eigenschaften aufweisen wie Schichten, welche mittels der TFA Methode hergestellt wurden. Offensichtlich ist die Verwendung fluorfreier Systeme aufgrund der oben beschriebenen

Problematik der Bariumcarbonatbildung nicht möglich. Folgerichtig wird intensiv daran gearbeitet den Fluorgehalt der Beschichtungssysteme zu erniedrigen. Dies erfolgt z.B. durch Verwendung einer Mischung aus Trifluoressigsäure und Essigsäure als Lösungsmittel, damit nicht wie bei einem reinen TFA-Prozess alle Metallionen formal vollständig als Trifluoracetat vorliegen sondern nur noch z.B. die Bariumionen. Die anderen Ionen, d.h. Kupfer und Yttrium, liegen bei diesen Systemen nach dem Auftrocknen der Beschichtungslösung als Acetate bzw. Oxide vor.

Die im Fluoranteil reduzierten Beschichtungssysteme verringern die Freisetzung von Flusssäure bzw. Fluorwasserstoff und damit den umwelttechnischen Aufwand im Prozess. Da aber die Diffusionswege durch die gesamte Schichtdicke weiterhin sehr lang sind, konnten mit diesen Systemen keine nennenswerten Verbesserungen der Textur bzw. Stromdichte dickerer Supraleiterschichten erzielt werden.

Aufgabenstellung

Die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabenstellung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines bandförmigen HTSL zu schaffen, bei dem die Schichtdicke der supraleitenden Schicht größer als 500nm ist und bei dem J_c im wesentlichen unabhängig von der Schichtdicke ist.

25 Darstellung der Erfindung

Ausgangspunkt der Lösung der Aufgabe war die Überlegung, die Diffusionswege für die Flusssäure bzw. den Fluorwasserstoff bei der Umwandlung der Precursoren (hier Bariumfluorid) in den Supraleiter bei der Glühbehandlung entscheidend zu verringern, da dieser wie oben beschrieben limitierend auf die Bildung qualitativ hochwertiger Supraleiterschichten wirkt. Die Aufgabe wurde durch eine Mehrfachbeschichtung mit unterschiedlichen Be-

schichtungssystemen gelöst. (vgl. Anspruch 1 ff.) Während konventionell mehrfach mit ein und derselben Beschichtungslösung, die ggf. fluorreduziert sein kann, beschichtet wird, wird erfindungsgemäß zunächst in einem ersten Schritt mit einer stark
5 reduzierten oder vollständig fluorfreien Beschichtungslösung beschichtet und anschließend mit einer fluorhaltigen Beschichtungslösung, ggf. weitere nachfolgende Beschichtungen erfolgen ggf. mit Beschichtungslösungen mit steigendem Fluorgehalt gegenüber der vorhergehenden. Durch dieses Vorgehen wird eine
10 zweilagige oder mehrlagige Architektur in der Precursorschicht erzeugt. Die fluorhaltige Teilschicht mit dem höchsten Fluorgehalt befindet sich direkt an der Oberfläche, so dass die Diffusionswege bei erfindungsgemäßem Schichtaufbau deutlich geringer sind als bei einem herkömmlichen Aufbau aus einer homogenen
15 Precursorschicht. Die Teilschichten aus fluorfreier bzw. fluorreduzierter und fluorhaltiger Beschichtung werden dabei in mehreren Zyklen aufgebracht.

Die erfindungsgemäße Architektur ermöglicht es, den Gesamtfluorgehalt der Precursorschicht drastisch zu senken, da die fluorhaltige Deckschicht / Teilschicht im Vergleich zur fluorfreien oder fluorreduzierten Teilschicht dünn gehalten werden kann. Dadurch wird die Emission von Flusssäure bzw. Fluorwasserstoff maßgeblich gesenkt und die Verfahrenstechnik vereinfacht.
20

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Untersuchungen zeigt sich
25 bei der erfindungsgemäßen Architektur, dass die dünne fluorhaltige Teilschicht ausreicht, um die Bariumcarbonatproblematik in der fluorfreien Teilschicht wirksam zu unterdrücken. Dies lässt sich durch Beugungsdiagramme nachweisen, die einen durchgängig hohen Texturgrad der supraleitenden Schicht zeigen und keinen
30 Hinweis auf das Vorhandensein von Bariumcarbonat liefern. Der hohe Texturgrad kann nur bei vollständiger Umsetzung der einzelnen Metallprecursoren zum Supraleiter erzielt werden. Anwesendes Bariumcarbonat würde die Textur dagegen maßgeblich stören.

Vergleiche mit konventionellen Beschichtungssystemen zeigen einen weiteren gewünschten Effekt der erfindungsgemäßen Beschichtung. Bei gleicher Anzahl von Beschichtungszyklen zeigt sich, dass mittels einer erfindungsgemäßen Schichtarchitektur
5 Schichtdicken erreicht werden, die um ein Mehrfaches über denen konventioneller Beschichtungen liegen- Die gemessene Textur über die Gesamtschicht zeigt dabei keine signifikante Variation, was eine gleichbleibend hohe Textur und damit für eine gleichbleibend hohe Stromdichte in der dicken supraleitenden Schicht
10 bedeutet.

Die Herstellung von texturierten REBCO-Schichten (RE steht für Rare Earth und bezeichnet Elemente der Gruppe der seltenen Erden, also Y, Ce, Gd, etc.) hoher Stromtragfähigkeit mit Schichtdicken > 500 nm erfolgt durch Aufbringen einer fluorfreien REBCO-Precursor-Zwischenschicht, Pyrolyse dieser fluorfreien Schicht, gefolgt von anschließender Beschichtung mit einer TFA-Lösung. Die Pyrolyse der TFA-Schicht erfolgt bei Temperaturen bis 400°C in feuchter Atmosphäre N₂ / 2,5% O₂. Anschließend wird die gemeinsame REBCO-Phasenbildung bei Maximaltemperaturen von 780-790°C in feuchter N₂ /100 ppm O₂ Atmosphäre durchgeführt. Geringe Erhöhung des Cu-Gehalts in der TFA-Precursor-Lösung kann zur Erhöhung von T_c und J_c führen. Dies geschieht durch die Erhöhung des Schmelzanteils während der Reaktion, durch Agieren der CuO-Ausscheidungen als Sauerstoffquelle, durch das Vorhandensein schneller Diffusionspfade für
15 Sauerstoff sowie durch die Eigenschaft der Ausscheidungen, als pinning-Zentren zu wirken [D11].
20

Zur Herstellung der Beschichtungslösungen kann es dabei vorteilhaft sein, diese zu erwärmen oder unter Rühren so zu erhitzen, dass diese im Rückfluss sieden. Des Weiteren können der Beschichtungslösung verschiedene Additive beigemischt werden, um den Beschichtungsprozess positiv zu beeinflussen und die Lösungsstabilität zu erhöhen. Zur Prozessverbesserung werden einerseits Benetzungsmittel, d.h. Mittel, welche die Oberflächen-
30

spannung der Beschichtungslösung herabsetzen und so eine gleichmäßige Beschichtung über die Fläche und an Kanten ermöglichen, und andererseits Geliermittel, die die gleichmäßige Auftrocknung der Beschichtung ohne Abplatzungen, Risse und Poren ermöglichen, verwendet. Zur Stabilisierung der Lösungen können u.a. Antioxidantien eingesetzt werden.

Die Beschichtung des Substrates mit erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die Lösungen können durch dip-coating (Tauchen des Substrates in die Lösung), spin-coating (Aufbringen der Lösung auf ein rotierendes Substrat), spray-coating (Aufsprühen bzw. Aufzerstäuben der Lösung auf das Substrat), capillary-coating (Abringen der Lösung über eine Kapillare), ink-jet-printing (Tintenstahldrucken) und ähnliche Techniken aufgebracht werden. Beim Aufbringen einer Lösung können optional entweder durch gezieltes Schützen von Bereichen, z.B. mittels Photolack und Entfernung nach der Beschichtung, oder durch das Verfahren selbst, z.B. bei Druckverfahren wie dem Ink-Jet-Printing, Strukturen in der Supraleiterschicht erzeugt werden.

Die Beschichtung und Trocknung kann generell sowohl im Batchverfahren als auch kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt sind hier, aufgrund des geringeren Handhabungsaufwandes, kontinuierliche Anlagen. Diese Anlagen bestehen aus einem Abwickler mit aktiver oder passiver Bremse, um das Substratband in der Anlage unter Spannung zu halten. Dies kann z.B. durch einen so genannten Tänzer (doppelte Umlenkrollen mit definierter Zugkraft) erreicht werden. Das Substratband wird anschließend durch die Beschichtungseinheit geführt, die z.B. aus einem Tauchbad bestehen kann. Durch variable Anordnungen der Führrollen können verschiedene Auszugswinkel des Substratbandes aus der Beschichtungslösung im Bad erreicht werden. Das Bad kann zusätzlich zur Erhöhung der Löslichkeit einzelner Komponenten im Lösungsmittel beheizt werden. Die Beschichtungseinheit kann erfindungsgemäß auch nach einem der weiteren, oben genannten Verfahren (außer

spin-coating) betrieben werden. Nach der Beschichtungseinheit erfolgt das Auftrocknen der Beschichtung in einer Trockenstrecke. Diese Strecke kann sowohl bei einer Temperatur als auch mit mehreren Temperaturen und Temperaturverläufen betrieben werden.

5 Vorteilhaft ist eine mindestens zweistufige Trocknung mit einer niedrigen Temperatur T_1 , die wenig unterhalb der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels liegt, und einer Temperatur T_2 , die oberhalb der Siedetemperatur liegt. Durch dieses Verfahren wird ein besonders homogenes und damit riss- und poren-

10 freies Auftrocknen erreicht. Nach dem Auftrocknen wird das Band über einen Aufspuler wieder aufgewickelt. Vorteilhaft für die anschließende Glühbehandlung ist es, das Band auf ein Trägerrohr in Form einer Flachspule (Solenoid) aufzuwickeln. Dies geschieht durch eine gleichzeitige Dreh- und Linearbewegung des

15 Aufspulers. Träger für das Band ist beispielsweise ein wärmebeständiges Keramikrohr oder ein beschichtetes Metallrohr. Die verschiedenen Einheiten, insbesondere die Beschichtungseinheit und die Trocknungseinheit sind vorteilhaft so gestaltet, dass der Prozess unter einer definierten Atmosphäre stattfinden kann. In

20 den verschiedenen Einheiten kann es vorteilhaft sein, unterschiedliche Atmosphären einzustellen. Ein hoher Dampfdruck des Lösungsmittels in der Beschichtungseinheit kann z.B. vorteilhaft sein, um ein übermäßiges Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Beschichtungsbad und damit ein Aufkonzentrieren der Beschichtungs-

25 schichtungslösung zu vermeiden.

Voraussetzung für die notwendig gute Texturierung der supraleitenden Schicht ist eine gute texturübertragende Eigenschaft des Puffers. Dher kommt vorzugsweise ein mittels CSD aufgebracht-

30 Puffer mit verbesserter texturübertragender Eigenschaft zum Einsatz. Ein solches Verfahren wird in der DE 10 2004 038 030 beschrieben. Hierbei wird mittels der Kombination polarer Lösungsmittel und Metalloxiden eine auch in den obersten Schichtbereichen gut texturierte Pufferschicht erzeugt.

Zum Schutz des Supraleiters und als alternativer Stromweg bei Ausfall der Supraleiterschicht kann eine Metallschicht als Funktionsschicht aufgebracht werden, z.B. mittels galvanischer Methoden oder durch aufdampfen.

Beispiele

Folgende Beispiele seien angeführt, ohne sich auf diese zu beschränken:

10 (1) Beispiel 1

Y(III)-Acetat-Tetrahydrat ($Y(OOCCH_3) \cdot 4H_2O$: Alfa Aesar, 99,99 % (REO), kristallin) und Cu(II)-Acetat-Monohydrat ($Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$: Aldrich, $\geq 99,99$ %, kristallin) werden in Wasser gelöst. Nach Zugabe von Ethanol (CH_3CH_2OH : Merck, zur Synthese, ≥ 99 %, Schmelzpunkt: $-114,5^\circ C$, Siedepunkt: $78,3^\circ C$, Flammpunkt: $12^\circ C$) und Pivalinsäure (Trimethylelessigsäure: $(CH_3)_3CCOOH$: Merck, zur Synthese, > 98 %, Schmelzpunkt: $32-35^\circ C$, Siedepunkt: $164^\circ C$, Flammpunkt: $64^\circ C$, Löslichkeit in H_2O : 25g/l ($25^\circ C$)) wird die erhaltene Lösung im Trockenschrank getrocknet.

20 Das entstehende Gemenge aus Y(III)- und Cu(II)-trimethylacetat wird mit Bariumhydroxid-Octahydrat ($Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$: Merck, zur Analyse, ≥ 98 %, Schmelzpunkt: $78^\circ C$) vermengt. Durch Zusatz von Propionsäure (Methylelessigsäure, CH_3CH_2COOH : Merck, zur Synthese, ≥ 99 %, Schmelzpunkt: $-21^\circ C$, Siedepunkt: $141^\circ C$, Flammpunkt: $50^\circ C$), Propylamin (1-Aminopropan, $CH_3CH_2CH_2NH_2$: Merck, zur Synthese, > 99 %, Schmelzpunkt: $-83^\circ C$, Siedepunkt: $48-50^\circ C$, Flammpunkt: $-30^\circ C$), Methanol (CH_3OH : Merck, zur Analyse, ACS, ISO, $\geq 99,8$ %, Schmelzpunkt: $-98^\circ C$, Siedepunkt: $64,5^\circ C$, Flammpunkt: $11^\circ C$) und Toluol (Methylbenzol, $C_6H_5CH_3$: Merck, für die Spektroskopie, $\geq 99,9$ %, Schmelzpunkt: $-95^\circ C$, Siedepunkt: $110,6^\circ C$, Flammpunkt: $4^\circ C$) wird eine 0,2 molare kolloidale Lösung herge-

stellt, Lösungen geringerer Konzentration bedingen dabei eine dünnere Schicht mit ansonsten vergleichbaren Werten, Lösungen höherer Konzentration (oberhalb von 0,35 molar) bedingen zu dicke Schichten, welche zur Rissbildung und damit schlechteren Eigenschaften neigen. Strontiumtitanat-Substrate (Orientierung (100)) sowie mit Pufferschichten versehenes Metallband aus einer Legierung Ni - 5 at-% W wurden mit Hilfe des Dip-Coating Verfahrens beschichtet. Die Verweilzeit in der Lösung betrug 15 s. Die Proben wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,1 cm/s aus der Lösung herausgezogen. Die Ziehgeschwindigkeit kann dabei in einem weiten Bereich von 0,04 bis 0,5 cm/s variieren, wobei eine niedrigere Ziehgeschwindigkeit eine geringere Schichtdicke und eine höhere Ziehgeschwindigkeit eine größere Schichtdicke bewirkt. Das Trocknen der Schicht erfolgte bei Temperaturen bis maximal 200°C im Trockenschrank. Die anschließende Pyrolyse wurde bei $T \leq 600^{\circ}\text{C}$ in einem Kammerofen unter Luft durchgeführt. Die Substrate mit der ersten pyrolysierten Schicht wurden anschließend zweimal in YBCO-TFA-Precursorlösungen unterschiedlicher Zusammensetzungen (0,25 molar bezüglich Y) mit Verweilzeiten von 30 und 15 s und einer Ziehgeschwindigkeit von 0,1 cm/s getaucht. Die YBCO-TFA-Precursorlösungen wurden aus Y(III)-acetat-Tetrahydrat ($\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$: Alfa Aesar, 99,99% (REO), kristallin), Ba(II)-acetat ($\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$: Alfa Aesar, 99,999% (metals basis)) und Cu(II)-acetat-Monohydrat ($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Aldrich, $\geq 99,99\%$, kristallin) unter Verwendung von Trifluoressigsäure (CF_3COOH : Merck, zur Synthese, $> 99\%$, Schmelzpunkt: -15°C , Siedepunkt: 72°C , umweltgefährlich!) und Methanol (CH_3OH : Merck, zur Analyse, $> 99,8\%$, Schmelzpunkt: -98°C , Siedepunkt: $64,5^{\circ}\text{C}$, Flammpunkt: 11°C , giftig!) als Lösungsmittel hergestellt. Die Zusammensetzungen der Lösungen wurden wie folgt eingestellt:

Precursorlösung 1:

Y:Ba:Cu = 1 : 2 : 3, 0,25 molare Lösung bezüglich Y. Die Lösung wurde mit einem Überschuss von 15% Trifluoressigsäure im Vergleich zur Standardzusammensetzung (Stand der Technik) hergestellt.

5

Precursorlösung 2 :

Y:Ba:Cu = 1 : 2 : 3,2-3,8

Die erhaltenen Schichten wurden in feuchter Atmosphäre wärmebehandelt. Die Pyrolyse erfolgte bei $T \leq 400^\circ\text{C}$ in N_2 / 2,5% O_2 - Atmosphäre. Die YBCO-Phasenbildung wurde unter einer Atmosphäre von N_2 / 100 ppm O_2 bei Maximaltemperaturen von 780 bis 790°C und mit einer Haltezeit zwischen einer halben und einer Stunde durchgeführt. Die Maximaltemperatur liegt immer unterhalb der Schmelztemperatur des YBCO. Die Schmelztemperatur wiederum ist von der Sauerstoffkonzentration der Ofenatmosphäre abhängig. Bei höheren Sauerstoffgehalten bis zu 1% ist die Schmelztemperatur um ca. 10° erhöht, bei sauerstofffreier Atmosphäre um ca. 5° erniedrigt. Die Abkühlung der Proben erfolgte in O_2 Atmosphäre mit einer Haltezeit von 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 500 und 400°C . Typische Ergebnisse sind:

Probe YBZ 289 (STO-Substrat, $T_{\text{max}} = 785^\circ\text{C}$, Precursor-Lösung 1, Ziehgeschwindigkeit 0,1 cm/s):

$T_{\text{C}50} = 89,8 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{C}} = 1 \text{ K}$, $J_{\text{C}}(\text{resistiv}) = 1,15 \text{ MA/cm}^2$

$\text{FWHM}(\phi\text{-scan}) = 2,50 \pm 0,03^\circ$, $\text{FWHM}(\omega\text{-scan}) = 0,90 \pm 0,01^\circ$

Schichtdicke: $\approx 610 \text{ nm}$

Probe YBZ 291 (STO-Substrat, $T_{\text{max}} = 785^\circ\text{C}$, Precursor-Lösung 2 (1 : 2 : 3,4, Ziehgeschwindigkeit 0,1 cm/s):

$T_{\text{C}50} = 89,6 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{C}} = 0,8 \text{ K}$, $J_{\text{C}}(\text{resistiv}) = 0,85 \text{ MA/cm}^2$

$\text{FWHM}(\phi\text{-scan}) = 2,11^\circ$, $\text{FWHM}(\omega\text{-scan}) = 0,95^\circ$

30

Schichtdicke: ≈ 560 nm

Ergebnisse der Polfigur-Messungen sowie von Phi-Scans sind Abbildung 5 und 6, die Ergebnisse der T_c - und J_c -Messungen Abbildung 7 und 8 zu entnehmen.

5

Vergleichbare Ergebnisse lassen sich auch erzielen, wenn man anstelle von Y(III)-Acetat-Tetrahydrat als Ausgangsstoff Ho(III)-Acetat-Tetrahydrat verwendet.

10 (2) Beispiel 2

In einem weiteren Versuch wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Die eingesetzte fluorfreie Precursor-Lösung wurde wie in Beispiel 1 angegeben hergestellt. Die Lösung wies im Gegensatz zu Beispiel 1 jedoch eine erhöhte Viskosität auf. Als TFA-Precursor-Lösung wurde die oben angegebene Lösung 1 verwendet. Ein Strontiumtitanat-Substrat (Orientierung (100)) wurde mit Hilfe des Dip-Coating Verfahrens beschichtet. Für die fluorfreie YBCO-Precursorlösung wurden die gleichen Beschichtungs-, Trocknungs- und Pyrolysebedingungen wie in Beispiel 1 gewählt. Anschließend erfolgte ein zweimaliges Tauchen in der TFA-Precursorlösung mit einer Verweilzeit von 30 bzw. 15 Sekunden sowie einer Ziehgeschwindigkeit von 0,2 cm/s. Die Verweilzeit hat, solange ein Minimalwert nicht unterschritten wird, keinen Einfluss auf das Ergebnis. Abhängig vom Benetzungsverhalten der Lösung liegt der Minimalwert bei 2 bis 5 Sekunden. Das Trocknen der Schicht, die anschließende Pyrolyse sowie die Kristallisation erfolgten unter oben angegebenen Bedingungen. Mit diesem Verfahren konnten Schichten mit, im Vergleich zu Beispiel 1, erhöhter Schichtdicke erzeugt werden.

30 **Probe (STO-Substrat, fluorfreie YBCO-Precursorlösung geringfügig höherer Viskosität, $T_{\max} = 785^\circ\text{C}$, Precursor-Lösung 1 (1 : 2 : 3), Ziehgeschwindigkeit 0,2 cm/s):**

Schichtdicke: $\approx$ 880 nm

(3) Beispiel 3

Auf ein texturiertes Metallband (Ni - 5 at-% W) gemäß D3-D5
5 wurde zunächst ein Pufferschichtsystem aufgebracht. Bei dem Metallband handelt es sich um eine Reinnickelband. Durch Einlegen von Wolfram bis zu einem Anteil von 8% kann die Zugfestigkeit des Bandes ohne Einfluss auf das Ergebnis der Beschichtung in diesem Beispiel erhöht werden. Auch andere Legierungen wie z.B. Ni-0,1%Mn können ohne Einfluss auf das Endergebnis dieses Beispiels verwendet werden.

Basis der Beschichtungslösung für eine erste Pufferschicht sind Lanthan(III)- und Zirkonium(IV)-(2,4)pentandionat (Acetylacetonat) (Lanthan(III)-(2,4)pentandionat, $\text{La}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$:
15 Alfa Aesar, 99,9% (REO), Pulver, Schmelzpunkt: 143°C; Zirkonium(IV)-(2,4)pentandionat, $\text{Zr}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_4$: Strem Chemicals, $\geq 98\%$, kristallin). Die Lösung wurde gemäß der Pufferstöchiometrie auf eine Konzentration von 0,1 M bezogen auf $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ eingestellt. Zur genauen Einstellung der Metallgehalte wurden die Ausgangsstoffe mittels ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission) charakterisiert. Als Lösungsmittel für die Lösung wurde Propionsäure (Propionsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$: Merck, $\geq 99\%$, Schmelzpunkt: -21°C, Siedepunkt: 141°C, Flammpunkt: 50°C) verwendet.

25 Die Beschichtung erfolgte an Substratbändern mit einem Querschnitt von 5 x 0,1 mm² und einer Länge von 50 m in einer kontinuierlichen Beschichtungsapparatur.

Diese Apparatur besteht aus einer Abspul-, einer Beschichtungs-, einer Trocknungs- und einer Aufwickereinheit. Eine schematische
30 Zeichnung zeigt Abbildung 8. Das Band wird unter einem Zug von 10N mit einer Geschwindigkeit von 5cm/min durch die Anlage gezogen. Die Zugkraft wird dabei so gewählt, dass sie geringer

ist als die Streckgrenze des verwendeten Metallbandes. Die Beschichtung erfolgt mit einem Auszugswinkel von 70° bezogen auf die Lösungsoberfläche. Der Auszugswinkel kann in einem Bereich von $20 - 90^\circ$ variiert werden, wobei ein geringerer Winkel eine größere Schichtdicke bedeutet. Gleiche Schichtdicken können z.B. mit der Kombination 70° und 5cm/min sowie 90° und 5,8cm/min erreicht werden. Die Trocknung erfolgt in zwei Schritten. Die Vortrocknung erfolgt unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels (Methanol; 65°C) bei Temperaturen von 60°C auf einer Strecke von 50cm die Endtrocknung auf einer Strecke von 100cm bei einer Temperatur von 90°C . Das Band wird nach der Trocknung auf ein Keramikrohr (Korund) mit dem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 100 cm in Form einer Spirale (Solenoid) aufgewickelt.

Das Band wird mit dem Trägerrohr in einen Glühofen überführt und bei einer Temperatur von 900°C innerhalb von 2h kristallisiert.

Als zweite Pufferschicht wurde Ceroxid aufgebracht. Die Beschichtungslösung besteht hier aus Ce(III)-acetat gelöst in Propionsäure, 2-Propanol und Acetylaceton (Ce(III)-acetat, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich Chemie, 99,9% und Propionsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; Merck, $\geq 99\%$, Schmelzpunkt: -21°C , Siedepunkt: 141°C , Flammpunkt: 50°C und 2-Propanol (Isopropanol), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; Sigma-Aldrich Chemie, 99,5%, Siedepunkt 82°C und Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$; Sigma-Aldrich Chemie, $>99\%$, Siedepunkt 140°C . Die Lösungsmittel hatten das Verhältnis 5:2:1, wobei in einem weiten Bereich mit Anteil Propionsäure $> 50\%$ variiert werden kann. Die Lösungskonzentration wurde auf 0,25M eingestellt. Die Beschichtungslösung wurde analog zu ersten Beschichtungslösung aufgebracht. Die Kristallisation erfolgte bei Temperaturen von 950°C innerhalb einer Stunde. Polfiguren und RHEED Messungen (s. Abbildung 9) zeigen eine hervorragende Texturierung der Pufferschicht.

Nach Austausch der Puffer-Beschichtungslösung in der kontinuierlichen Beschichtungsanlage gegen eine fluorfreie YBCO-Beschichtungslösung gemäß Beispiel 1 wird das erhaltene Band mit einer Geschwindigkeit von 6 cm/min unter ansonsten unveränderten Bedingungen durch die Anlage geführt und wiederum auf ein Keramikträgerrohr aufgespult. Die aufgetragene Schicht wurde anschließend auf dem Keramikträgerrohr bei 600°C unter Luft pyrolysiert. Die Temperatur muss dabei mindestens 550°C betragen. Nach erneutem Austausch der Beschichtungslösung gegen eine fluorhaltige Lösung gemäß Beispiel 1 erfolgte wiederum ein Durchlauf durch die Anlage mit einer Geschwindigkeit von 0,2 cm/s.

Das Band mit den erhaltenen Schichten wurde auf dem Keramikträgerrohr in feuchter Atmosphäre wärmebehandelt. Die Pyrolyse erfolgte bei $T \leq 400^\circ\text{C}$ in N_2 / 2,5% O_2 - Atmosphäre. Die Kristallisation wurde unter einer Atmosphäre von N_2 / 100 ppm O_2 bei Maximaltemperaturen von 780 bis 790°C und mit einer Haltezeit zwischen einer halben und einer Stunde durchgeführt. Die Maximaltemperatur liegt dabei immer unterhalb der Schmelztemperatur des YBCO. Die Schmelztemperatur wiederum ist von der Sauerstoffkonzentration der Ofenatmosphäre abhängig. Bei höheren Sauerstoffgehalten bis zu 1% ist die Schmelztemperatur um ca. 10° erhöht, bei sauerstofffreier Atmosphäre um ca. 5° erniedrigt. Die Abkühlung der Proben erfolgte in O_2 Atmosphäre mit einer Haltezeit von 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 500 und 400°C. Typische Ergebnisse sind:

Polfigur-Messungen, Phi-Scans sowie T_c - und J_c -Messungen an ausgewählten Kurzproben ergaben Messergebnisse, die denen der Messungen an den erfindungsgemäß hergestellten Proben aus Beispiel 1 entsprechen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines bandförmigen HTSL, mit
5 einem Substrat und mit mindestens zwei Precursor-
Schichten, mit den Schritten
- a) Herstellen einer Precursorlösung,
 - b) Aufbringen der Precursorlösung,
 - c) Trocknen,
 - 10 d) Pyrolyse,
 - e) Wärmebehandlung zur Erzeugung einer supraleitenden
Schicht,
- wobei die Schritte a) bis d) mindestens einmal wiederholt
werden, und die Fluorkonzentration in der Precursorlösung
15 von Schicht zu Schicht erhöht wird, d.h. zunächst fluor-
arme und später fluorreiche Precursorlösungen verwendet
werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 als erste eine fluorfreie Precursorlösung aufgebracht
wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Lösungsmittel für mindestens eine
25 Precursorlösung Propionsäure und/oder Pivalinsäure
und/oder Methanol und/oder Toluol verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in Schritt 1e bei
30 Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des HTSL er-
folgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 , dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung mindestens einer Precursorlösung Y(III)- und/oder Ho(III)- Cu(II)-
5 Trimethylacetat und/oder Bariumhydroxid-Octahydrat verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß
10 mindestens eine etwa 0,1 bis 0,5 molare Precursorlösung, bezogen auf die Seltenerdmetalle, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung mindestens einer Precursorlösung Trifluoressigsäure verwendet wird.
15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Precursorlösung enthaltend Trifluoracetat verwendet wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine fluorarme Precursorlösung verwendet wird, deren Fluorgehalt nicht zur vollständigen Absättigung der Ba-Ionen genügt, vorzugsweise enthält diese Precursorlösung weniger als 6 Mol Fluor pro
25 Mol YBCO.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine fluorreiche Precursorlösung, deren Fluorgehalt mindestens 30 Mol Fluor pro Mol
30 YBCO beträgt, verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß vor Schritt 1a mindestens eine Pufferschicht auf das Substrat aufgebracht wird.
- 5
12. Verfahren zur Herstellung von bandförmigen HTSL, aus einem Metallsubstrat, mindestens einer Pufferschicht und einem auf der Pufferschicht befindlichen HTSL, mit den Schritten:
- 10
- a) Herstellen einer Beschichtungslösung enthaltend ein polares Lösungsmittel mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe,
 - b) Aufbringen der Beschichtungslösung auf das Metallsubstrat,
 - 15 c) Trocknen,
 - d) Erzeugen der Pufferschicht durch Glühbehandlung, und
 - e) Aufbringen einer HTSL-Schicht auf die Pufferschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 20
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als polares Lösungsmittel mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe eine Carbonsäure, bevorzugt Propionsäure, verwendet wird.
- 25
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Verfahrensschritt 12e die Schritte 12a bis 12d mindestens einmal wiederholt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet daß in mindestens einer Beschichtungslösung Zirkonverbindungen, vorzugsweise Zirkonium(IV) - (2,4) pentadionat und/oder Lanthanverbindungen, vorzugsweise Lanthan(III) - (2,4) pentadionat und/oder Seltenerdverbindungen, vorzugsweise Cer(III)acetylacetonat, verwendet werden.
- 5
- 10 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein texturiertes, nicht ferromagnetisches Metallband, vorzugsweise aus einer Ni-Wo Legierung oder Ni-Mn Legierung ist.
- 15 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß auf die letzte HTSL-Schicht eine Funktionsschicht aus Metall aufgebracht wird.
- 20 18. Bandförmiger HTSL mit einem Substrat, mindestens einer Pufferschicht und mindestens zwei HTSL-Schichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die HTSL-Schicht dicker als 500nm, vorzugsweise dicker als 900nm, besonders bevorzugt dicker als 1000nm ist.
- 25 19. Bandförmiger HTSL nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die HTSL-Schicht weitgehend texturiert ist.

20. Bandförmiger HTSL nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Pufferschicht, bei mehr als einer Pufferschicht die letzte Pufferschicht, mindestens an ihrer Grenzfläche zu der HTSL-Schicht weitgehend texturiert ist.
21. Bandförmiger-HTSL mit einem Substrat, mindestens einer Pufferschicht aus Zirkonaten, vorzugsweise $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, und/oder Seltenerdoxiden, vorzugsweise $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ und/oder Y_2O_3 , und mit einer auf der Pufferschicht befindlichen HTSL-Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Pufferschicht eine Texturierung hat, die bei einer RHEED Messung vor Aufbringung einer HTSL-Schicht zu diskreten Reflexen und nicht ausschließlich zu Beugungsringen führt.
22. Bandförmiger HTSL nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die HTSL-Schicht REBCO oder eine Mischung verschiedener REBCO Verbindungen umfaßt.
23. Bandförmiger HTSL nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die HTSL-Schicht YBCO ist.
24. Bandförmiger HTSL nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß er eine äußere Funktionsschicht hat.
25. Bandförmiger HTSL nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Funktionsschicht aus Metall ist.

1 Zeichnungen und Abbildungen

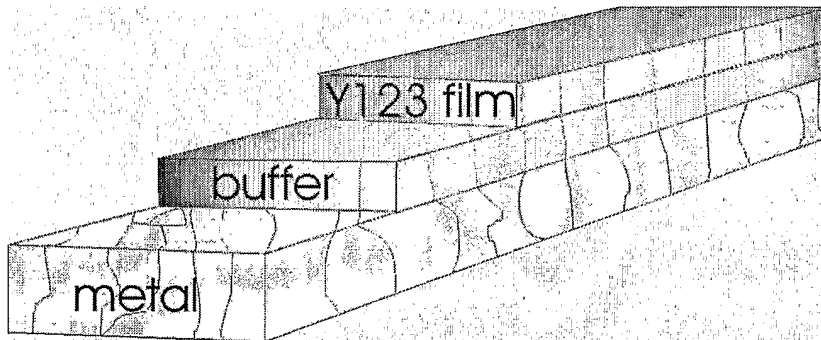


Abbildung 1: Aufbau eines Coated Conductors

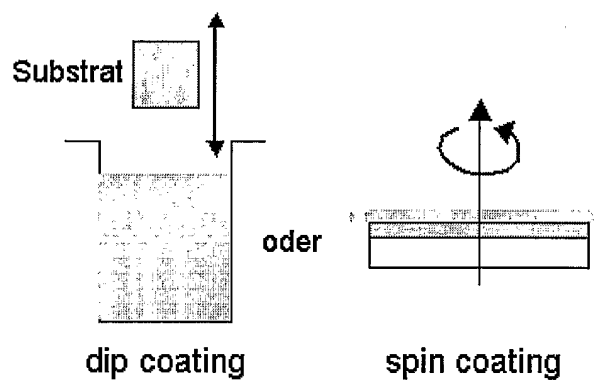


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Beschichtungen im CSD-Verfahren mittels „dip coating“ bzw. „spin coating“

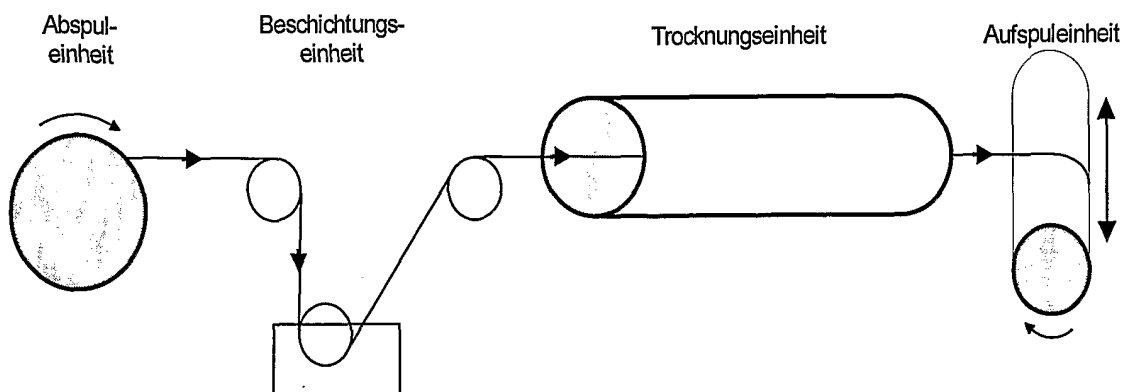


Abbildung 3: Anlage zur kontinuierlichen Herstellung langer Bänder über CSD-Verfahren

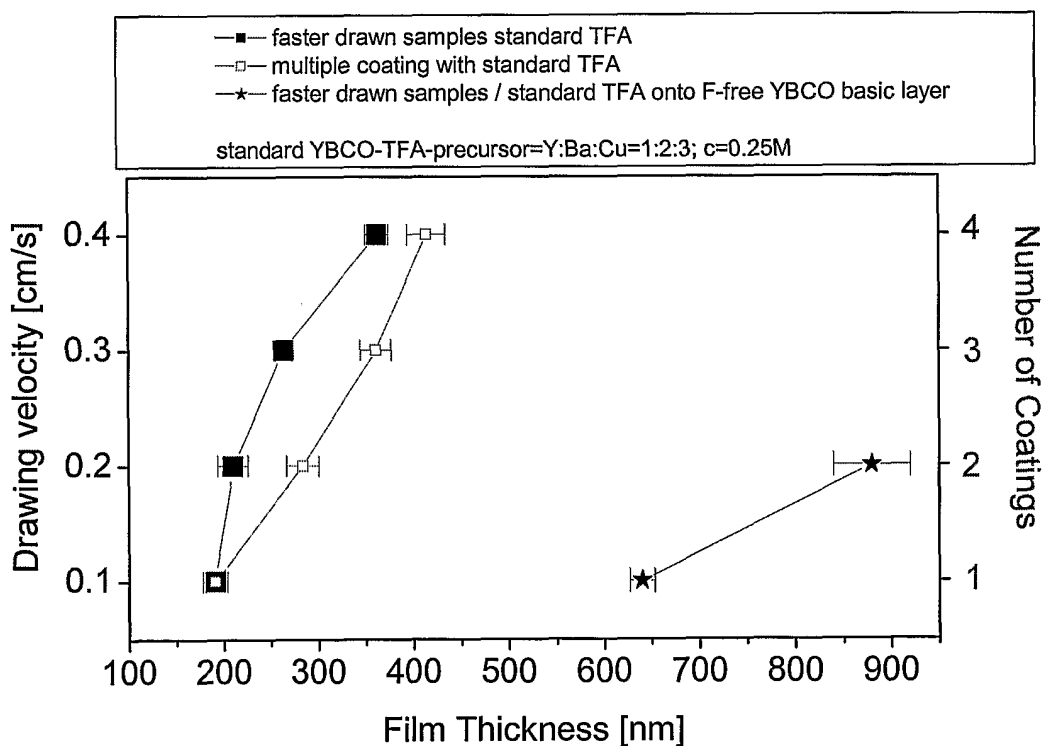
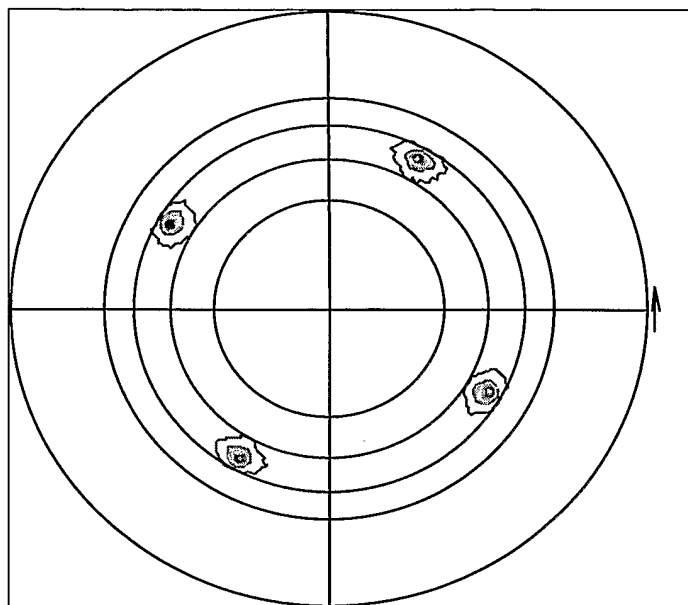


Abbildung 4: Schichtdicke als Funktion der Ziehgeschwindigkeit bzw. der Anzahl der Beschichtungen



ODF project:

E:\...YBZ289\polefigure\ybz289e.rw

Pole figure: 103 Raw

Intensities:

	Psi	Phi	Intensity
Min	50.0	171.0	2.253
Max	48.0	331.0	18361.363

Dimension: 2D

Projection: Schmidt

Scale: Root

Colour map: Default

Contours: 31

	Intensity	Colour
1	20.182	
8	1149.698	
15	4036.237	
22	8679.801	
31	17231.848	

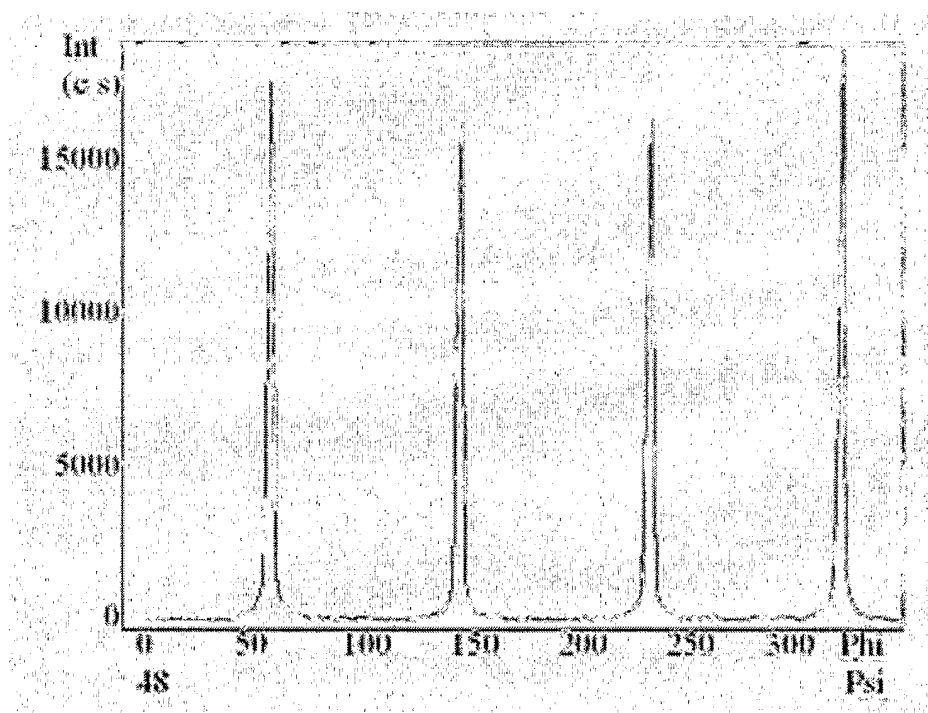
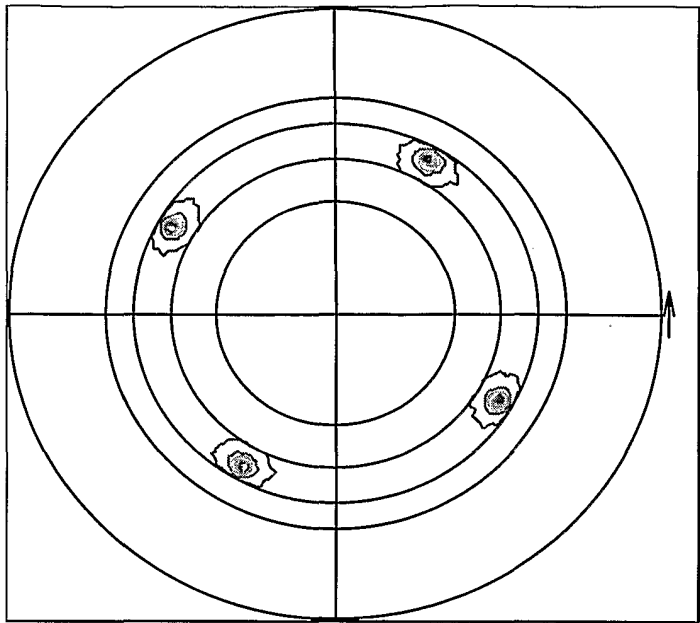


Abbildung 5: Polfiguren der Probe YBZ289 (Beispiel 1, TFA-Lösung 1) sowie zugehörige Phi-Scans



ODF project:
E:\...\YBZ291\polefigure\ybz291e.rw
Pole figure: 103 Raw
Intensities:

	Psi	Phi	Intensity
Min	43.0	105.0	1.920
Max	48.0	241.0	16516.920

Dimension: 2D
Projection: Schmidt
Scale: Root
Colour map: Default
Contours: 29

	Intensity	Colour
1	20.270	
8	1176.320	
15	4130.670	
22	8883.320	
29	15434.270	

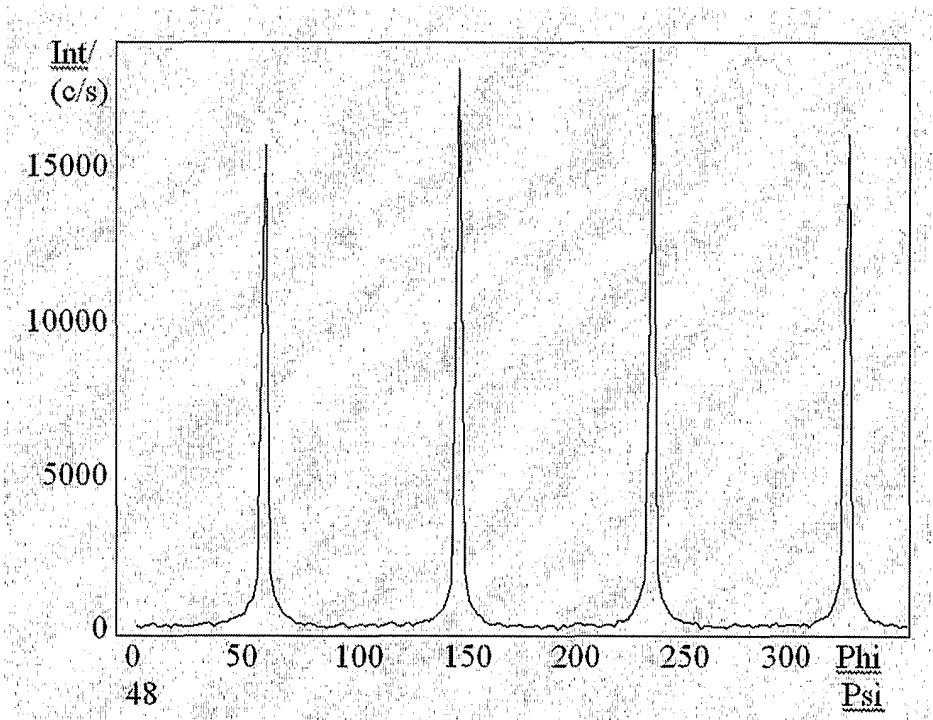


Abbildung 6: Polfiguren der Probe YBZ291 (Beispiel 1, TFA-Lösung 2) sowie zugehörige Phi-Scans

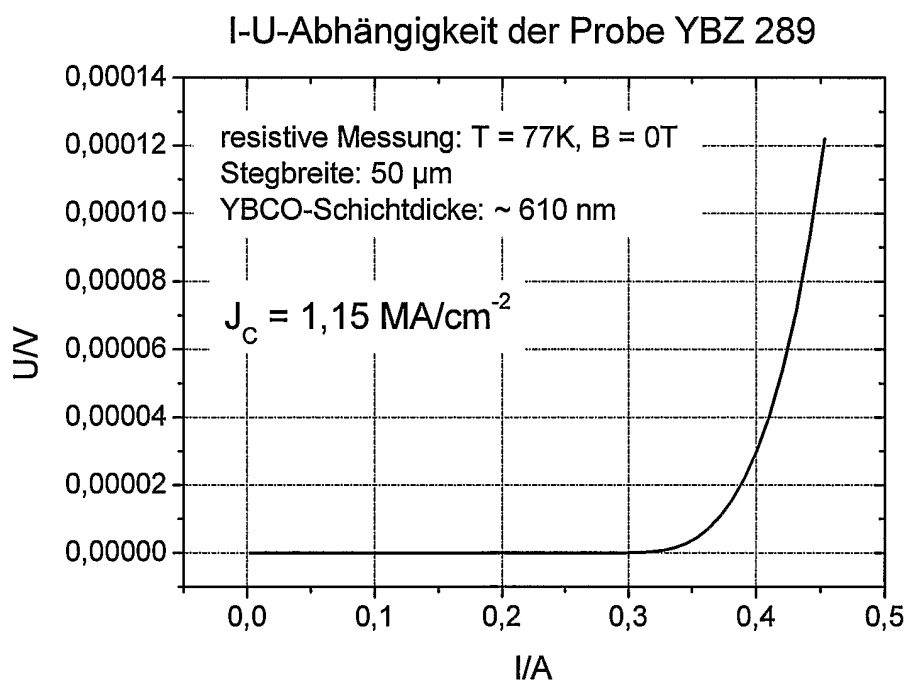
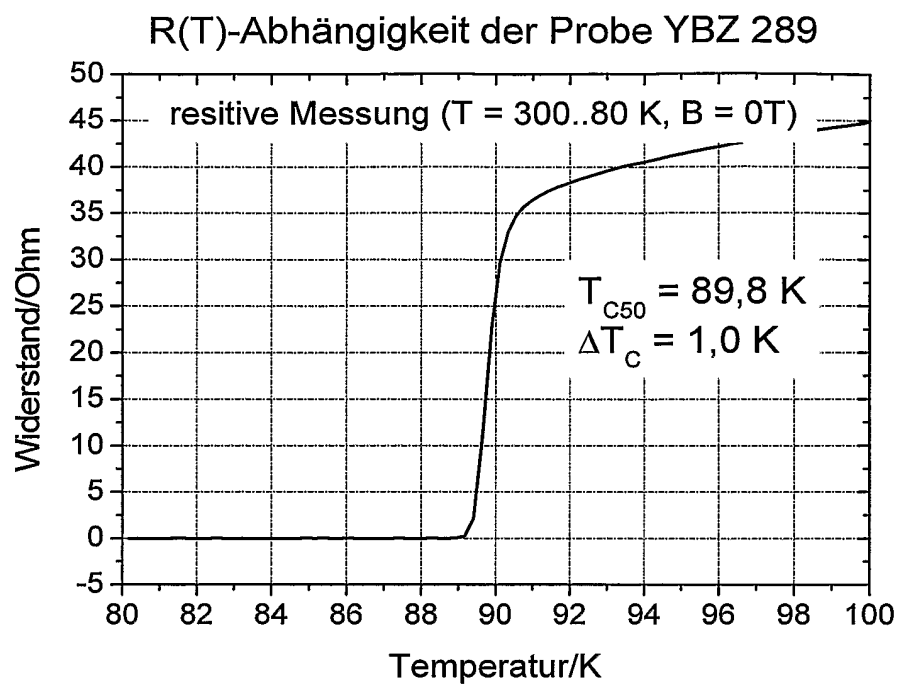


Abbildung 7: Ergebnisse der TC- und JC-Messungen an Probe YBZ289 (Beispiel 1)

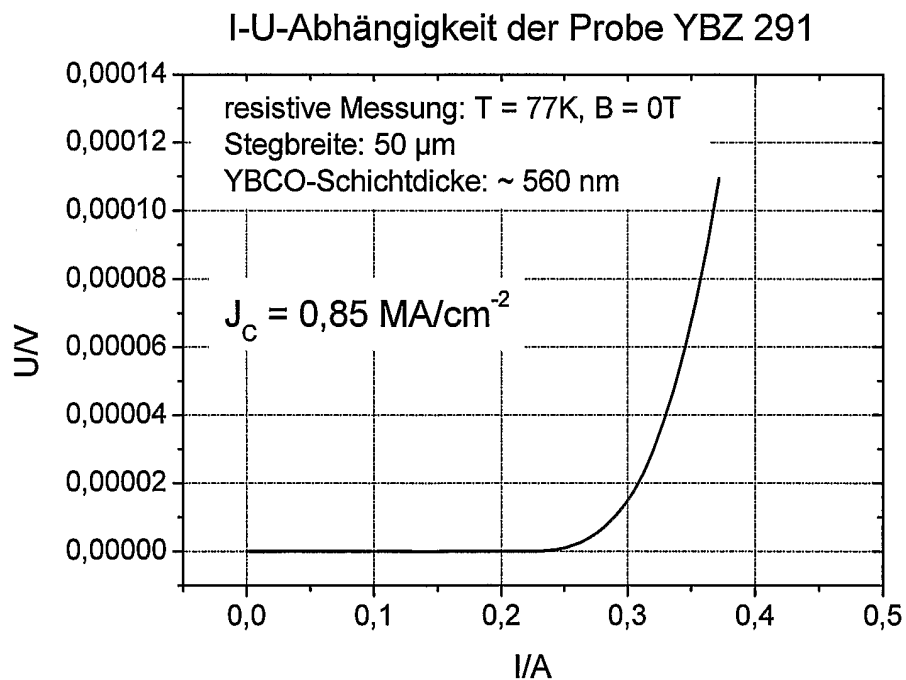
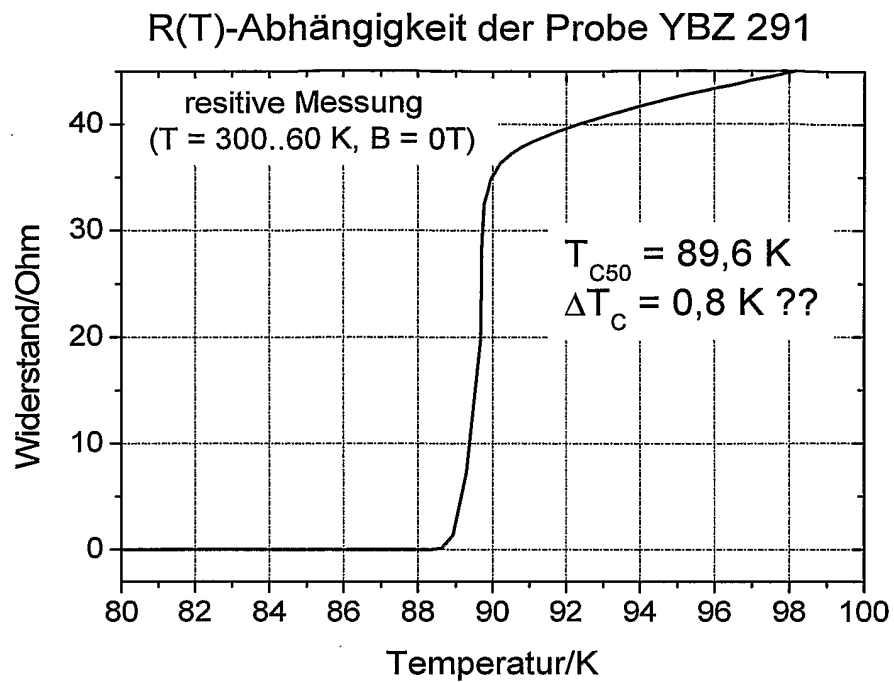


Abbildung 8: Ergebnisse der TC- und JC-Messungen an Probe YBZ291 (Beispiel 1)

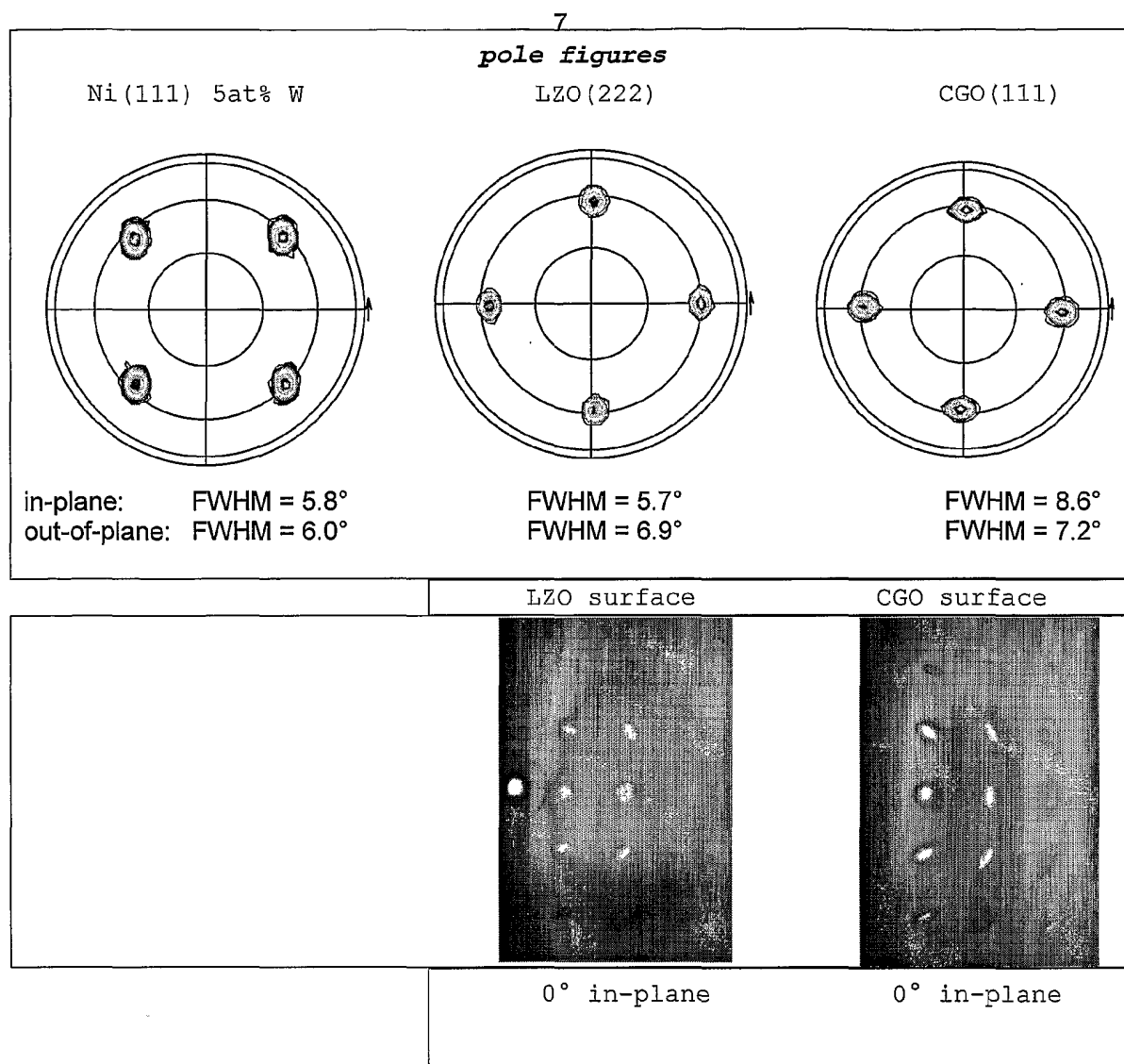


Abbildung 9: Polfigur des Metallsubstrates (a), der LZO Schicht (b) und der CGO Schicht auf der LZO Schicht (c); RHEED Messungen der LZO (d) and der CGO Oberfläche (e)