



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 282 330 A5

5(51) H 01 L 39/00

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP H 01 L / 326 778 2

(22) 21.03.89

(44) 05.09.90

(71) siehe (73)

(72) Fischer, Klaus, Dr.-Ing.; Müller, Frank, Dr. rer. nat.; Rodig, Christian, DD

(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22-23, Berlin, 1080, DD

(54) Verfahren zur Herstellung keramischer hochtemperatur-supraleitender Sinterkörper und Schichten

(55) Sinterkörper; Schichten; Hochtemperatursupraleitung; Leitbahnen; mikroelektronische Bauelemente; Wärmebehandlung; nichtoxidierende Atmosphäre; oxidierende Atmosphäre; magnetische Abschirmungen; Sauerstoffgehalt

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer hochtemperatur-supraleitender Sinterkörper und Schichten. Objekte, auf die sich die Erfindung bezieht, sind keramische hochtemperatursupraleitende Sinterkörper und Schichten für magnetische Abschirmungen, draht- und bandförmige Leiter sowie Leitbahnen in mikroelektronischen Bauelementen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Wärmebehandlung zur Bildung und Versinterung der supraleitenden Verbindung in einer nichtoxidierenden Atmosphäre z. B. in Stickstoff und/oder in einem Edelgas (O_2 -Gehalt $< 0,2\%$) oder im Vakuum (Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} < 1000$ Pa) oder in reduzierender Atmosphäre z. B. Formiergas durchgeführt wird und der Sinterkörper bzw. die Schicht abschließend in oxidierender Atmosphäre z. B. reinem Sauerstoff zur Einstellung des erforderlichen Sauerstoffgehalts des supraleitenden Materials geglüht wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung keramischer hochtemperatursupraleitender Sinterkörper und Schichten aus den Ausgangsstoffen der supraleitenden Verbindung oder aus der Verbindung selbst, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese zur Bildung und Versinterung zunächst einer Wärmebehandlung in nichtoxidierender Atmosphäre oder im Vakuum und abschließend einer Wärmebehandlung unter oxidierender Atmosphäre unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtoxidierende Atmosphäre eine inerte Atmosphäre ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die inerte Atmosphäre Stickstoff ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die inerte Atmosphäre ein Edelgas ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtoxidierende Atmosphäre eine reduzierende Atmosphäre ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die reduzierende Atmosphäre Formiergas (90% N₂ + 10% H₂) ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oxidierende Atmosphäre Luft oder Sauerstoff ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik und Elektronik und ist anwendbar zur Herstellung keramischer hochtemperatursupraleitender Körper und Schichten für magnetische Abschirmungen, draht- und bandförmige Leiter sowie für Leitbahnen in mikroelektronischen Bauelementen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß hochtemperatursupraleitende Sinterkörper hergestellt werden, indem die Verbindungen der Komponenten des supraleitenden Materials, z. B. Y₂O₃, BaCO₃ und CuO gemischt, zu Körpern gepreßt, unter oxidierender (O₂-haltiger) Atmosphäre zur Reaktion gebracht, die entstandenen Körper erneut pulverisiert, abermals gepreßt und erneut unter oxidierender Atmosphäre wärmebehandelt werden. Der Vorgang des Pulverisierens, Verpressens und Wärmebehandelns kann zur Homogenisierung des Körpers mehrmals wiederholt werden. Meistens wird der Sinterkörper einer abschließenden Wärmebehandlung unter reinem Sauerstoff unterworfen (M. K. Wu et al., Phys. Rev. Letters 58 [1978] 9, 908-910).

Weiterhin wurde bereits vorgeschlagen, daß supraleitende Schichten hergestellt werden können, indem die Verbindungen der Komponenten des supraleitenden Materials, z. B. Y₂O₃, Ba₂O₃ und CuO oder das supraleitende Material, z. B. YBa₂Cu₃O₇, in granularer Form auf einer Unterlage aufgebracht werden, z. B. durch Siebdrucken einer Dispersion der Ausgangsverbindungen oder des supraleitenden Materials in organischen Medien und durch eine nachfolgende Wärmebehandlung in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff oder Luft die granularen Bestandteile zur Reaktion bzw. zur Versinterung gebracht werden (WP H 01 B/3100593).

Es ist weiterhin bekannt, daß gepreßte Körper aus den Ausgangsmaterialien der Verbindung YBa₂Cu₃O₇ unter inerter Atmosphäre gesintert werden können, wenn wenigstens ein Bestandteil der Ausgangsmaterialien während des Sintervorganges Sauerstoff abgibt (z. B. BaO₂) und so für eine oxidierende Wirkung der Umgebungsatmosphäre sorgt (A. F. Hepp, J. R. Gaier „Inert Atmosphere preparation of Ba₂YCu₃O_{7-x} using BaO₂“ in Mat. Res. Bull. 23 (1988), pp. 693-700). Die Sinter Temperatur wird dadurch zwar auf 950°C abgesenkt, aber die Atmosphäre zu Beginn der Sinterung bleibt oxidierend. Ein Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die so hergestellten supraleitenden Sinterkörper bzw. Schichten eine relativ geringe Dichte sowie ungenügende supraleitende Eigenschaften, d. h. ein großes Temperaturgebiet des Überganges in den supraleitenden Zustand und eine geringe Transportstromtragfähigkeit (kritische Stromdichte) im supraleitenden Zustand, aufweisen. Die Ursachen hierfür sind darin zu suchen, daß sich beim Sintern unter oxidierender Atmosphäre in den supraleitenden Körpern ein hinsichtlich der supraleitenden Eigenschaften nicht optimales Gefüge ausbildet (ungünstige Kristallmorphologie, Bildung schwach supraleitender Phasenanteile, Poren u. a.) und Reaktionen zwischen dem supraleitenden Werkstoff und mit ihm in Kontakt befindlichen anderen Materialien stattfinden, die möglicherweise mit dem Auftreten flüssiger Phasen im supraleitenden Werkstoff verknüpft sind und zur Verunreinigung des letzteren führen. Mit dem supraleitenden Werkstoff in Kontakt befindliche Materialien können z. B. keramische Substrate, auf die supraleitende Schichten für Anwendungen in der Mikroelektronik aufgebracht werden, oder metallische Komponenten sein, die band- oder drahtförmigen Supraleitern die notwendige mechanische und elektrische Stabilität verleihen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung der Dichte und der Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften von supraleitenden Sinterkörpern und Schichten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochtemperatursupraleitende Sinterkörper und Schichten herzustellen, die ein hinsichtlich der supraleitenden Eigenschaften optimales Gefüge hoher Reinheit aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wärmebehandlung zur Bildung und Versinterung der supraleitenden Verbindung in einer nichtoxidierenden Atmosphäre z. B. in Stickstoff und/oder in einem Edelgas (O_2 -Gehalt $< 0,2\%$) oder im Vakuum (Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} < 1000 \text{ Pa}$) oder in reduzierender Atmosphäre (z. B. Formiergas: $90 \text{ Vol.}\% N_2 + 10 \text{ Vol.}\% H_2$) durchgeführt wird und der Sinterkörper bzw. die Schicht abschließend in oxidierender Atmosphäre, z. B. reinem Sauerstoff, zur Einstellung des erforderlichen Sauerstoffgehaltes des supraleitenden Materials gegläut wird. Dabei können die Sinterkörper kompakte Körper, Hohlkörper, Rohr, Folie, Draht oder Band und die Schichten aus Suspensionen oder Lösungen der supraleitenden Verbindung bzw. deren Ausgangsstoffe durch Siebdrucken, Sprühen, Schleudern, Tauchen, Streichen und andere Verfahren oder durch Plasmaspritzen, Sputtern, Verdampfen und andere PVD- und CVD-Verfahren hergestellt werden.

Ausführungsbeispiele

1. Die pulverförmigen Verbindungen Y_2O_3 , $BaCO_3$ und Cu_2O mit Teilchengrößen $< 20 \mu\text{m}$ werden in alkoholischem Medium in einer Planetenkugelmühle in einem Verhältnis gemischt, daß sich die Grammatome $Y:Ba:Cu$ wie $1:2:3$ verhalten. Nach dem Mischen wird das Ethanol verdampft. Das Pulvergemisch wird in einer Lösung von $2,5\%$ Massenanteilen Ethylzellulose in Terpeneol eingerührt, wobei der Feststoffgehalt 65% in Massenanteilen beträgt. Zur Gewährleistung einer guten Homogenität wird das Gemisch auf einen Dreiwälzenstuhl dispergiert. Mit der so erhaltenen Dispersion werden mittels Siebdruckes auf einem $CaSrTiO_3$ -Substrat Schichten von 50 mm Länge und 1 mm Breite aufgebracht und diese anschließend 30 min bei 150 K getrocknet. Die Dicke der Schichten beträgt nach dem Trocknen etwa $90 \mu\text{m}$. Die Substrate mit den Schichten werden zwecks Bildung der supraleitenden Phase in den Schichten wie folgt wärmebehandelt:

- Aufheizen mit 50 K/min auf 950°C in N_2 -Atmosphäre
- Verdrängung des N_2 in der Heizzone durch O_2
- Halten der Proben bei 950°C , 10 min in O_2 -Atmosphäre
- Abkühlen mit 10 K/min auf Raumtemperatur.

Bei dieser Wärmebehandlung beträgt die Schrumpfung der Schicht, definiert als $\frac{h_i - h_g}{h_i} \cdot 100$,

wobei h_i = Höhe der Schicht vor der Wärmebehandlung und h_g = Höhe der Schicht nach der Wärmebehandlung sind, etwa 48% . Für Schichten, die anstelle von N_2 unter Luft aufgeheizt wurden, enthält man etwa gleiche Werte für die Schrumpfung und für die, die unter reiner O_2 -Atmosphäre aufgeheizt, sonst aber mit denselben, wie oben genannten, Parametern wärmebehandelt wurden, beträgt die Schrumpfung nur etwa 25% . Die Temperaturintervalle des Überganges in den supraleitenden Zustand betragen für die Schichten, die unter O_2 bzw. Luft aufgeheizt wurden, $\Delta T_1 \approx 17 \text{ K}$ bzw. $\Delta T_2 \approx 12 \text{ K}$ und für Schichten, die unter N_2 aufgeheizt wurden, lediglich $\Delta T_3 \approx 7 \text{ K}$. Die Transportstromtragfähigkeit (kritischer Strom) der in N_2 -Atmosphäre behandelten Schichten beträgt 110 mA , der in Luft aufgeheizten 1 mA und der in reiner O_2 -Atmosphäre wärmebehandelten Schichten ebenfalls nur etwa 6 mA .

2. Pulver der Verbindung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit einer Korngröße von $10 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$ wird in ein weichtgeglühtes Silberrohr, dessen Innendurchmesser $5,5 \text{ mm}$ und Wandstärke $1,5 \text{ mm}$ beträgt, gefüllt. Das mit Pulver gefüllte Rohr wird beidseitig mit Silberstopfen verschlossen und dann zunächst durch Kalthämmern auf einen Außendurchmesser von 3 mm und anschließend durch Kaltzug auf einen Durchmesser von $0,5 \text{ mm}$ umgeformt. Ein Teil des so erhaltenen Drahtes wird unter Reinststickstoff mit 3 K/min auf 950°C aufgeheizt, 30 min bei dieser Temperatur gehalten und danach mit $1,5 \text{ K/min}$ auf 900°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Reinststickstoffatmosphäre im Ofen durch getrockneten Sauerstoff ersetzt, der Draht mit $1,5 \text{ K/min}$ auf 650°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 8 Stunden gehalten. Nach dieser Temperatur erfolgt die weitere Abkühlung mit $1,5 \text{ K/min}$ auf Raumtemperatur. Ein anderer Teil des Drahtes wird in gleicher Weise wärmebehandelt, mit dem Unterschied, daß das Aufheizen auf 950°C , die Temperung bei dieser Temperatur sowie die Abkühlung auf 900°C unter Luftatmosphäre vorgenommen wird. Die kritischen Stromdichten der unterschiedlich behandelten Proben werden mit der Vierpunktmethode bei $4,2 \text{ K}$ und 77 K ermittelt. Die Werte betragen für die unter Stickstoff auf 950°C aufgeheizten, bei dieser Temperatur getemperten, auf 900°C abgekühlten und dann weiter, wie oben beschrieben, unter O_2 -Atmosphäre wärmebehandelten Drähte 7000 A/cm^2 bei $4,2 \text{ K}$ bzw. 1300 A/cm^2 bei 77 K im Erdfeld. Die Werte für die unter Luft auf 950°C aufgeheizten, bei dieser Temperatur getemperten, auf 900°C abgekühlten und dann weiter, wie oben beschrieben, unter O_2 -Atmosphäre wärmebehandelten Drähte betragen 2000 A/cm^2 bei $4,2 \text{ K}$ bzw. 500 A/cm^2 bei 77 K im Erdfeld.