



KfK 2913  
März 1980

# **Charakterisierung von Tunnelbarrieren durch Leitfähigkeitsmessungen an Niob-Nioboxid-Blei Kontakten**

W. Schwarz  
Institut für Kernphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Kernphysik

KfK 2913

CHARAKTERISIERUNG VON TUNNELBARRIEREN DURCH  
LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AN NIOB-NIOBOXID-BLEI KONTAKTEN \*

W. S c h w a r z

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
\* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit berichtet über Tunnelmessungen an Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pb Kontakten.

Die Tunnelkontakte wurden auf massivem Niob durch Oxidation in einer Glühentladung oder durch Anodisieren und anschließendes Aufdampfen eines Bleifilms hergestellt. Die Strom-Spannungskennlinien wurden mit einem rechnergesteuerten Meßplatz bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4 und 300 K ausgemessen.

Die Analyse der Strom-Spannungskennlinien und der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt zwei verschiedene Tunnelmechanismen: direktes Tunneln durch eine Potentialbarriere und Resonanztunneln über lokalisierte Zustände in der Barriere.

Zur Beschreibung des direkten Tunnelns wird ein neues Potentialmodell benutzt, das Übergangsschichten zwischen den Metallelektroden und dem dielektrischen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berücksichtigt. Die Breiten der Übergangsschichten ergeben sich zu  $1 \pm 0.5$  nm für den Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Übergang und  $0.5 \pm 0.25$  nm für den Pb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Übergang. Die mittlere Barrierenhöhe beträgt etwa 0.2 eV.

Für dominierendes Resonanztunneln können die Tunnelströme durch ein Modell monoenergetischer lokalisierter Zustände in der Tunnelbarriere beschrieben werden. Abweichungen zwischen den Modellrechnungen und den Meßergebnissen können auf eine energetische Verteilung der lokalisierten Zustände zurückgeführt werden.

CHARACTERIZATION OF TUNNEL BARRIERS IN Nb-Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Pb JUNCTIONS BY  
CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

Abstract

This paper reports on tunneling measurements on Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pb junctions.

The junctions have been prepared on bulk niobium by glow discharge or anodic oxidation and subsequent evaporation of a lead film. Current-voltage characteristics have been measured by a computer controlled setup at various temperatures in the range from 4 to 300 K.

The analysis of the current-voltage characteristics showed that tunneling is governed by two different tunneling mechanisms:

direct tunneling through a potential barrier and resonance tunneling via localized states in the barrier.

A new model potential is used for the description of the direct tunneling. It takes into account transition layers between the metal electrodes and the dielectric Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The width of the transition layers are  $1 \pm 0.5$  nm for the Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $0.5 \pm 0.25$  nm for the Pb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interfaces, respectively. The average barrier height is 0.2 eV.

In the case of dominating resonance tunneling the tunneling current can be described by a model of monoenergetic localized states in the tunneling barrier. Deviations between measurements and the model can be interpreted by an energetic distribution of the localized states.

# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>1. EINLEITUNG</u>	1
<u>2. CHARAKTERISIERUNG VON POTENTIALBARRIEREN DURCH TUNNELMESSUNGEN</u>	1
<u>3. EXPERIMENTELLES</u>	5
3.1 Probenpräparation	5
3.1.1 Vorbehandlung	7
3.1.2 Anodisieren	7
3.1.3 Oxidation durch Glimmentladung	8
3.1.4 Aufdampf-Schritte	9
3.2 Aufdampfanlage	9
3.3 Probenhalter und Meßkryostat	11
3.4 Rechnergesteuerter Meßplatz	13
<u>4. MEßERGEBNISSE UND INTERPRETATION</u>	15
4.1 Meßergebnisse	15
4.2 Tunneln durch eine Potentialbarriere mit Randschichten	22
4.3 Resonanztunneln über Zustände in der Barriere	28
4.4 Diskussion	32
<u>ANHÄNGE</u>	35
A. Auswertung des Tunnelintegrals	35
B. Polynomapproximation des Tunnelstroms für kleine Spannungen	37
<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	40

## 1. EINLEITUNG

Seit einigen Jahren werden supraleitende Hochfrequenz-Resonatoren aus Niob in Beschleunigern<sup>1,2</sup> und Teilchenseparatoren<sup>3</sup> erprobt. Sie weisen Verluste auf, die um den Faktor  $10^4$  bis  $10^5$  kleiner sind als bei normalleitenden Resonatoren und es konnten Beschleunigungsfeldstärken von einigen MV/m im Dauerbetrieb erreicht werden.<sup>4</sup> Die maximal erreichbaren Feldstärken sind dabei im wesentlichen begrenzt durch kritische Hochfrequenzmagnetfeldstärken, die kleiner sind als die kritische Gleichstromfeldstärke, und durch Elektronenemission der oxidbedeckten Resonatoroberflächen.<sup>5</sup> Als Ursache für die kleinen kritischen Magnetfelder werden Suboxidausscheidungen in der Niobmatrix vermutet,<sup>6</sup> die gegenüber dem reinen Niob eine Schwächung der Supraleitung aufweisen. Die Ursachen für die Elektronenemission werden in Adsorbaten auf der Oberfläche und in Eigenschaften der Oxidschichten gesehen.<sup>7</sup> Neben einer chemischen Charakterisierung der Nioboberfläche<sup>8</sup> ist deshalb eine Bestimmung der elektrischen Eigenschaften dünner Oxidschichten durch Leitfähigkeitsmessungen wünschenswert.

In der vorliegenden Arbeit wird über Tunnelmessungen an Niob-Nioboxid-Blei Kontakten berichtet. Es konnten zwei verschiedene Tunnelmechanismen identifiziert werden:

- Tunneln durch eine Potentialbarriere, wobei Übergangsschichten von  $1 \pm 0.5$  nm auf der Niob-Nioboxidseite und  $0.5 \pm 0.25$  nm auf der Blei-Nioboxidseite gefunden wurden.
- Resonanztunneln über Zustände in der Barriere.

Damit eröffnet sich die Möglichkeit, mit Tunnelmessungen Metall-Oxid-Übergangsschichten zu untersuchen.

## 2. CHARAKTERISIERUNG VON POTENTIALBARRIEREN DURCH TUNNELMESSUNGEN

Sind zwei Metalle durch einen Isolator getrennt, dessen Dicke kleiner als etwa 5 nm ist, fließt beim Anlegen einer Spannung an die Metalle ein Strom, weil Elektronen die Potentialbarriere durchtunneln. Abb. 2.1 zeigt schematisch die Potentialverhältnisse an einem Metall-Isolator-Metall Kontakt, bei dem an der Metallelektrode 2 eine positive Spannung anliegt. Elektronen tunneln aus den besetzten Zuständen im Metall 1 in freie Zustände in Metall 2 und in geringerem Maße



auch umgekehrt. Die Stromdichte erhält man aus der Addition von Strom und Rückstrom, d. h. durch die Integration über die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten  $f(E)$  multipliziert mit dem Transmissionskoeffizienten  $D(E)$  der Potentialbarriere, <sup>9, 10</sup> der explizit den Potentialverlauf  $\phi(U,x)$  enthält:

$$j = \frac{2e}{h} \int dE [f_1(E) - f_2(E+eV)] \int \frac{d^2 k_{||}}{(2\pi)^2} D(E, k_{||}) \quad (2.1)$$

Dabei sind Energie- und Impulserhaltung für die tunnelnden Elektronen vorausgesetzt. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten enthalten ausschließlich Eigenschaften der Elektroden, der Transmissionskoeffizient ausschließlich die Struktur der Barriere. Die Tunnelspektroskopie macht sich diese Tatsache zu nutzen und unterscheidet zwei Klassen von Experimenten: Zur Untersuchung der Metallelektroden - z. B.

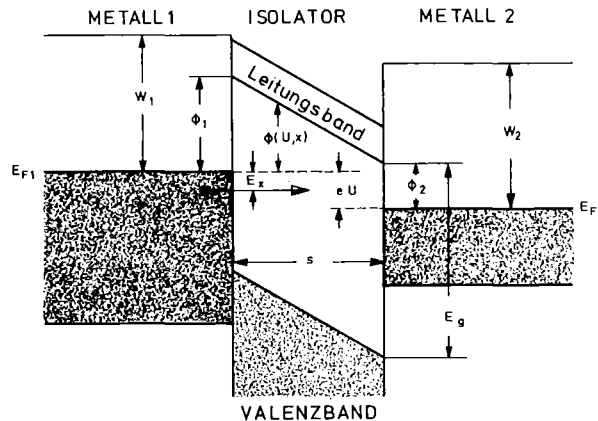


Abb. 2.1: Potentialmodell eines Metall-Isolator Metall-Kontakts.  $W_{1,2}$  sind die Austrittsarbeiten der Metalle,  $\phi_{1,2}$  die Barrierenhöhen,  $s$  die Dicke des Isolators und  $E_g$  sein Bandabstand.

Energielücken von Supraleitern oder Phononen - strebt man nach Barrieren, deren  $D$  im interessierenden Energiebereich praktisch konstant ist. Will man dagegen Eigenschaften der Barrieren untersuchen - z. B. Barrierenhöhen oder Molekülanregungen - wählt man die experimentellen Bedingungen so, daß die Besetzungsfunktionen  $f(E)$  nur die Fermi-Verteilung der Elektronen enthält.

Wir interessieren uns für Eigenschaften der Barriere und diskutieren im folgenden, wie aus Strom-Spannungsmessungen die Barrierenform entnommen werden kann.

Die direkteste Methode ist die Integration von (2.1) bei vorgegebenem Potential  $\phi(U,x)$  und die Anpassung freier Parameter wie Barrierenhöhe oder Barrirendicke. <sup>11,12</sup> Abb. 2.2a zeigt z. B. den Tunnelstrom für eine trapezförmige Barriere (Abb. 2.1) als Funktion der Spannung. Einzelheiten zu den numerischen Rechnungen enthält Anhang A. Nun gibt es aber eine große Anzahl von Modellpotentialen und der Rechenaufwand der nichtlinearen Anpassung für jedes Potential ist beträchtlich, so daß die Anpassung von (2.1) an die Meßdaten nur bei bekanntem Potentialverlauf sinnvoll ist.

Um den numerischen Aufwand zu reduzieren, wurden verschiedene analytische Näherungen für (2.1) vorgeschlagen: Bei  $|eU| < \phi_{1,2}$  wird der Tunnelstrom nach Potenzen von  $U$  entwickelt, <sup>13,14</sup> bei höheren Spannungen verwendet man Näherungen durch Exponentialfunktionen. <sup>15,16,17</sup>

Bei den Polynomapproximationen wird Gl. (2.1) nach Potenzen von  $U$  entwickelt:

$$j \approx a_1 U + a_2 U^2 + a_3 U^3 + a_4 U^4 \quad (2.2)$$

Dieser Ansatz wurde von Brinkmann et al <sup>13</sup> für eine Trapezbarriere (Abb. 2.1) von Albrecht et al <sup>14</sup> für eine beliebige, durch eine mittlere Höhe  $\bar{\phi}$ , einen Asymmetrieparameter  $V_b/\bar{\phi}$  und die Dicke  $s$  charakterisierte Barriere ausgearbeitet (vergl. Anhang B). Die Entwicklungskoeffizienten enthalten explizit die Barrierenparameter, die so durch die Anpassung eines Polynoms an die Meßdaten bestimmt werden können.

Während Polynomapproximationen <sup>13,14</sup> für kleine Spannungen recht gute Genauigkeiten aufweisen, sind die Fehler in den Approximationen für höhere Spannungen zum Teil beträchtlich <sup>9</sup> und sind daher für die Analyse von Meßdaten wenig geeignet.

Eine weitere, einfache Möglichkeit, die Barrierenhöhen einer Tunnelbarriere zu bestimmen, erkennt man aus der Strom-Spannungskennlinie Abb. 2.2a. Sie zeigt in halblogarithmischer Auftragung bei  $eU \sim \phi_1$  eine deutliche Steigungsänderung, die man anschaulich erklären kann: Für ein Elektron mit  $E = E_{F1}$  ist für  $eU < \phi_1$

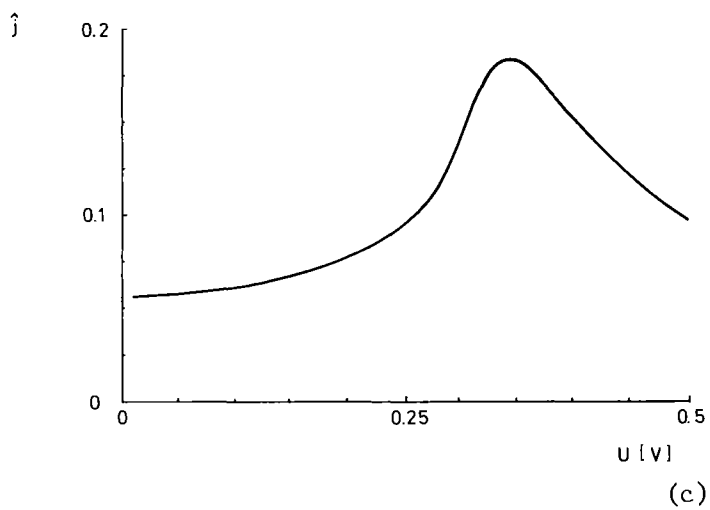
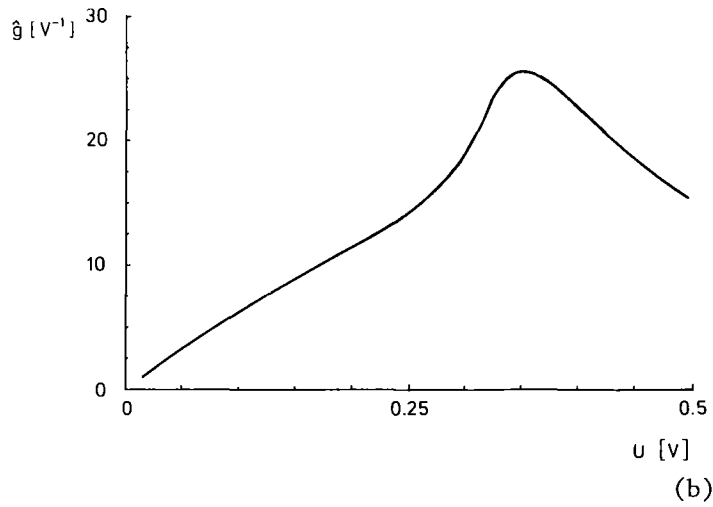
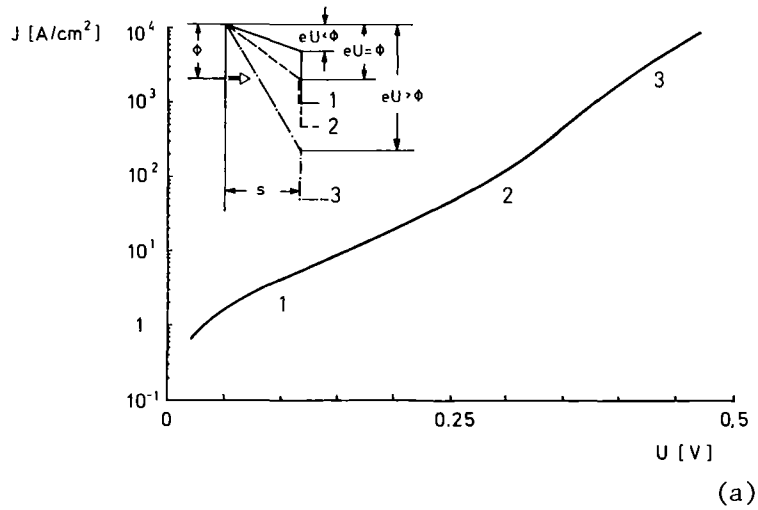


Abb. 2.2: Strom-Spannungskennlinie (a), logarithmische Ableitung (b) und temperaturabhängiger Stromanteil (c) bei 77 K einer Rechteckpotentialbarriere mit  $\phi_1 = \phi_2 = 0.3$  eV,  $s = 4$  nm zusammen mit dem Potentialverlauf bei verschiedenen Spannungen.

der Tunnelweg unabhängig von  $U$ , lediglich die mittlere Barrierenhöhe reduziert sich mit wachsender Spannung. Bei  $eU = \phi_1$  verringert sich der Tunnelweg plötzlich, was einen steileren Stromanstieg zur Folge hat. Für  $eU \gg \phi_1$  tunneln die Elektronen durch eine Dreieckbarriere, deren Dicke aber nur wie  $U^{-1}$  abnimmt, so daß sich die Kennlinie wieder abflacht. In der logarithmischen Ableitung<sup>19</sup>

$$\hat{g} = \frac{d}{dU} \ln \frac{I}{U} = \frac{U}{I} \frac{d}{dU} \frac{I}{U} \quad (2.3)$$

führt der Stromanstieg zu einem Maximum bei  $eU \sim \phi_1$  (Abb. 2.2b). Die Lage des Maximums ist praktisch unabhängig von der Barrierendicke und der Höhe der zweiten Barriere und kann damit zur näherungsweisen Bestimmung von  $\phi_1$  benutzt werden.<sup>10</sup>

Schließlich erhält man auch aus der Temperaturabhängigkeit des Tunnelstroms<sup>20</sup> die Barrierenhöhen, wenn man die relative Stromänderung mit der Temperatur

$$\hat{j}(U, T_2, T_1) = \frac{j(U, T_2) - j(U, T_1)}{j(U, T_1)} ; \quad T_1 < T_2 \quad (2.4)$$

über  $U$  aufträgt (Abb. 2.2c). Hier spielt die Verbreiterung der Fermifunktion mit steigender Temperatur die Rolle, die in der logarithmischen Ableitung die Spannungsänderung übernahm.

Bei einer Analyse von Meßergebnissen wird man alle genannten Methoden zur Bestimmung der Barrierenparameter anwenden und so eine Überprüfung der einzelnen Ergebnisse vornehmen.

### 3. EXPERIMENTELLES

#### 3.1 Probenpräparation

Wir diskutieren zunächst die Auswahl von Substrat und Material für die Gegenelektrode und beschreiben dann die einzelnen Präparationsschritte ausführlich.

Für die Herstellung von Niob-Nioboxid-Metall Kontakten gehen wir von Nb-Blech als Substrat aus, das mit einer Reinheit von 99.8% zur Verfügung steht. Aufge-

dampfte oder gesputterte Nb-Filme dagegen enthalten immer einen hohen Anteil von Verunreinigungen aus dem Restgas. <sup>21</sup> Der Einfluß dieser Verunreinigungen auf das Oxidwachstum ist unbekannt, und Tunnelmessungen an solchen Filmen zeigen häufig Anomalien. <sup>22</sup> Die Präparation guter Tunnelkontakte auf Nb-Einkristallen bereitet dagegen weniger Schwierigkeiten. <sup>23</sup>

Als Material für die Gegenelektrode wählten wir Blei. Pb-Filme haben zwar einige Nachteile: In Anwesenheit von Wasser oxidieren sie sehr rasch. <sup>24</sup> Außerdem neigen Pb-Filme zur Zerstörung von Oxidschichten durch Ausbildung von Hügelchen, die das Oxid durchbohren, <sup>25</sup> wenn die Filme mehrfach auf 4 K abgekühlt und wieder auf 300 K aufgewärmt werden. Aber Blei hat einige entscheidendere Vorteile als Elektrodenmaterial: Pb läßt sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen verdampfen, so daß die thermische Belastung und dadurch bedingte chemische Veränderungen der Nb-Oxidschicht klein bleiben. Der Pb-Film oxidiert nicht auf Kosten des darunterliegenden Nioboxids. Ein weiterer Vorteil liegt in seiner Eigenschaft als Supraleiter: Das Auftreten der Energielückenstruktur in der Strom-Spannungskennlinie gibt einen sicheren Hinweis auf Tunneln als dominierenden Leitungsmechanismus.

### Probengeometrie

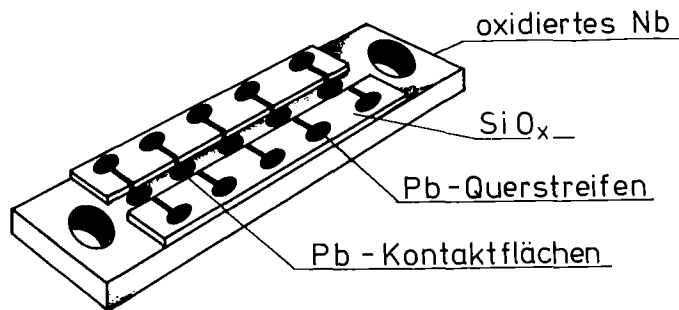


Abb.3.1: Skizze einer fertig präparierten Probe. Die Abmessungen des Nb-Substrats betragen  $8 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$ , die Pb Kontakte haben einen Durchmesser von 2 mm.

Die Probengeometrie zeigt Abb. 3.1. Bleielektroden mit einem Durchmesser von 2 mm bilden mit dem darunterliegenden oxidierten Niob die Tunnelkontakte. Zur Kontaktierung im Probenhalter (Kap. 3.3) werden Pb-Querstreifen benutzt, die durch Siliziumoxidstreifen elektrisch vom Substrat isoliert sind.

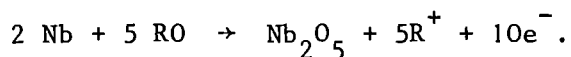
### 3.1.1 Vorbehandlung der Proben

Das Ausgangsmaterial ist feinkristallines Nb-Blech, das aus elektronenstrahlgeschmolzenem Nb mit einer Reinheit von 99.8% hergestellt wurde. Laut Herstellerangaben sind die wichtigsten Verunreinigungen Tantal (300 ppm), Zirkon (100 ppm), Sauerstoff (100 ppm), Kohlenstoff (30 ppm) und Stickstoff (30 ppm). Nach der mechanischen Bearbeitung, deren letzter Schritt das Abschlagen der Oberfläche auf einer Fräsmaschine ist, werden die Proben zur Grobreinigung einige Sekunden geätzt in einer Mischung aus gleichen Teilen von Flußsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure.<sup>26</sup> Es folgt eine 2stündige Glühbehandlung bei 1850°C im Vakuum bei einem Druck kleiner als  $10^{-8}$  mbar. Dabei werden Spannungen ausgeheilt, die durch die mechanische Bearbeitung entstanden sind. Gleichzeitig verringert sich der Gehalt an nichtmetallischen Verunreinigungen, die als flüchtige Verbindungen wie  $H_2$ , CO,  $N_2$ , NbO abdampfen.<sup>8,27</sup> Anschließend werden durch Elektropolitur<sup>28</sup> 50  $\mu$ m bis 100  $\mu$ m der Oberfläche abgetragen und damit die Oberfläche eingeebnet. Die Proben nehmen dabei Wasserstoff auf, der durch eine zweite Glühbehandlung wieder entfernt wird. Die Parameter sind dabei die gleichen wie beim ersten Glühen. Die beiden Glüh Schritte führen zu einem erheblichen Kornwachstum: Nach dem zweiten Schritt liegt der mittlere Korndurchmesser bei 5  $\mu$ m gegenüber etwa 1  $\mu$ m vor dem Glühen.

Mit dieser Vorbehandlung erhält man - bei sorgfältiger mechanischer Bearbeitung - spiegelnde Oberflächen. Die Proben werden unter Vorvakuum gelagert.

### 3.1.2 Anodisieren

Bei der anodischen Oxidation<sup>29</sup> bildet die Nb-Probe die Anode, ein Nb-Blech die Kathode in einem Elektrolyten. Legt man eine Spannung an die Zelle, so wächst auf der Anode ein amorpher Niobpentoxidfilm, dessen Dicke durch die Zellspannung gegeben ist. Die chemischen Reaktionen an der Anode können zusammengefaßt werden in:<sup>30</sup>



An der Kathode wird das Radikal R entladen. Welche Reaktionsprodukte dabei entstehen hängt von der Zusammensetzung des Elektrolyten ab.

Wir verwenden zwei Elektrolyten: eine 12.5 %ige Lösung von Ammoniak in Wasser von 17°C, wie sie zum Anodisieren von supraleitenden Hochfrequenzresonatoren verwendet

wird <sup>31</sup> und eine wasserfreie Lösung von 9g Ammoniumpentaborat in 100 ml Äthylenglycol, die zur Herstellung schaltender Niob-Nioboxid-Metall Kontakte benutzt wurde. <sup>32</sup> Unmittelbar vor der Oxidation wird eine etwa 200 nm dicke Nb-Oberflächenschicht durch Oxipolitur abgetragen, um unkontrolliert gewachsene Oxide zu entfernen. Das Anodisieren erfolgt dann zunächst bei konstanter Stromdichte  $j = 4 \text{ mA/cm}^2$  bis zum Erreichen der Spannung, bei welcher der Niobpentoxidfilm die gewünschte Dicke hat. Anschließend wird die Spannung noch 5 min zur Formierung der Schicht konstant gehalten. Dabei sinkt die Stromdichte auf weniger als  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ . Während der Formierung nimmt das Oxid Sauerstoff auf, der nur teilweise zu einem Schichtwachstum führt <sup>33</sup> und hauptsächlich zur Homogenisierung der Schicht benutzt wird. Auger-Messungen <sup>8</sup> an nichtformierten Oxiden zeigen Änderungen der Sauerstoffkonzentration von 30% in der Oxidschicht, bei formierten Proben lagen die Konzentrationsänderungen unter 10%. Die Übergangsschicht zwischen dem Nb und dem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  verbreitert sich während der Formierung nicht, es wird allerdings Sauerstoff im Nb aufgenommen, was zur Bildung von Suboxiden führen könnte. <sup>8,34</sup> Die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften bei Oxidschichten mit einer Dicke  $> 15 \text{ nm}$  wird durch die Formierung erhöht, was auf den homogenen Aufbau zurückzuführen sein dürfte. Ohne Formierung variieren die Kontaktwiderstände auf einer Probe oft um den Faktor 10, mit Formierung dagegen selten um mehr als den Faktor 2.

Nach dem Anodisieren wird die Probe vom Elektrolyten gereinigt durch Absprühen mit destilliertem Wasser, wenn  $\text{NH}_3$ -Lösung verwendet wurde, sonst mit Aceton. Nach Trocknung mit Aceton wird die Probe sofort in die Aufdampfanlage eingebaut. Üblicherweise ist die Probe 10 min nach dem Ende der chemischen Behandlung in die Anlage eingebaut, nach weiteren 10 min ist der Druck bereits kleiner als  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ .

### 3.1.3 Oxidation durch Glimmentladung

Für die Oxidation durch eine Glimmentladung <sup>35</sup> wird das durch die Lagerung auf den Proben gewachsene Oxid in Flußsäure abgelöst und Flußsäurereste und andere Fluorverbindungen in einer 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung entfernt. Dabei entsteht eine erste Oxidschicht auf der Probe, <sup>8</sup> da Wasserstoffperoxid ein sehr starkes Oxidationsmittel ist. Nach Absprühen mit destilliertem Wasser und Aceton wird die Probe sofort in die Aufdampfanlage eingebaut und über Nacht gepumpt. Es wird dabei ohne Ausheizen der Anlage ein Enddruck von etwa  $8 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  erreicht. Die Glimmoxidation erfolgt in reinem Sauerstoff (99.99%) bei 10 bis 200  $\mu\text{bar}$  in einer

Gleichspannungsglimmentladung in 5 bis 30 min. Die Brennspannung der Entladung beträgt dabei 300V, der Glimmstrom 10 mA. Die Probe sowie die gesamte Aufdampf-anlage liegen dabei auf Anodenpotential, die Kathode ist ein Nb-Draht. Nach En-de der Oxidation wird die Anlage wieder gepumpt und erreicht nach etwa 25 min einen Druck kleiner als  $10^{-7}$  mbar.

#### 3.1.4 Aufdampf-Schritte

Nach der Oxidation der Probe wird die Aufdampfanlage gepumpt bis ein Druck kleiner  $10^{-7}$  mbar erreicht ist. Die Partialdrücke des Restgases sind dann 98% Wasserdampf und 1.8% Kohlendioxid. Durch eine Maske werden nacheinander Pb-Punkte (100 nm dick),  $\text{SiO}_x$ -Streifen (120 nm) und Pb-Querstreifen (160 nm) mit Raten von 0.3 nm/sec aufgedampft. Während des Aufdampfens der Blei-Strukturen bleibt der Druck in der Anlage unter  $7 \cdot 10^{-7}$  mbar und steigt nur beim Sublimieren des SiO bis auf etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die Oberflächentemperatur der Probe konnte dabei nicht unmittelbar gemessen werden, sie kann aber nicht höher sein, als die Temperatur der Maske, die im Gegensatz zur Probe nicht gekühlt wird. Die Maskentemperatur bleibt unter  $50^\circ\text{C}$  beim Aufdampfen des Pb und steigt bis auf  $70^\circ\text{C}$  während der SiO-Sublimation. Die Probentemperatur bleibt also immer kleiner als  $70^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 Aufdampfanlage

Die Aufdampfanlage besteht aus einem Ganzmetall-Vakuum-System, das mit einer Turbopumpe, einer Ionengetterpumpe und einem Titansublimator gepumpt werden kann.

Abb. 3.2 zeigt das Innere der Anlage. Die Probe ist für die Bedampfung in einen Cu-Halter eingeschraubt, der auch den Meßkopf eines Quarz-Schichtdickenmeßgeräts trägt. Der Cu-Halter ist an einem wassergekühlten Schlitten angeschraubt, der über eine Lineardurchführung im Vakuum bewegt und in die verschiedenen Aufdampfstellungen gebracht werden kann.

Die Bedampfung erfolgt horizontal aus zwei widerstandsgeheizten Nb-Schiffchen durch eine Federbronzemaske. Die Maske kann vom Probenhalter weggeklappt werden, so daß ein Verkratzen der Proben während der Schlittenbewegung sicher vermieden wird.

Für die Druckmessungen stehen drei Meßröhren zur Verfügung: Messungen von Drücken kleiner  $10^{-5}$  mbar werden mit einem Ionisationsmanometer durchgeführt, das in den



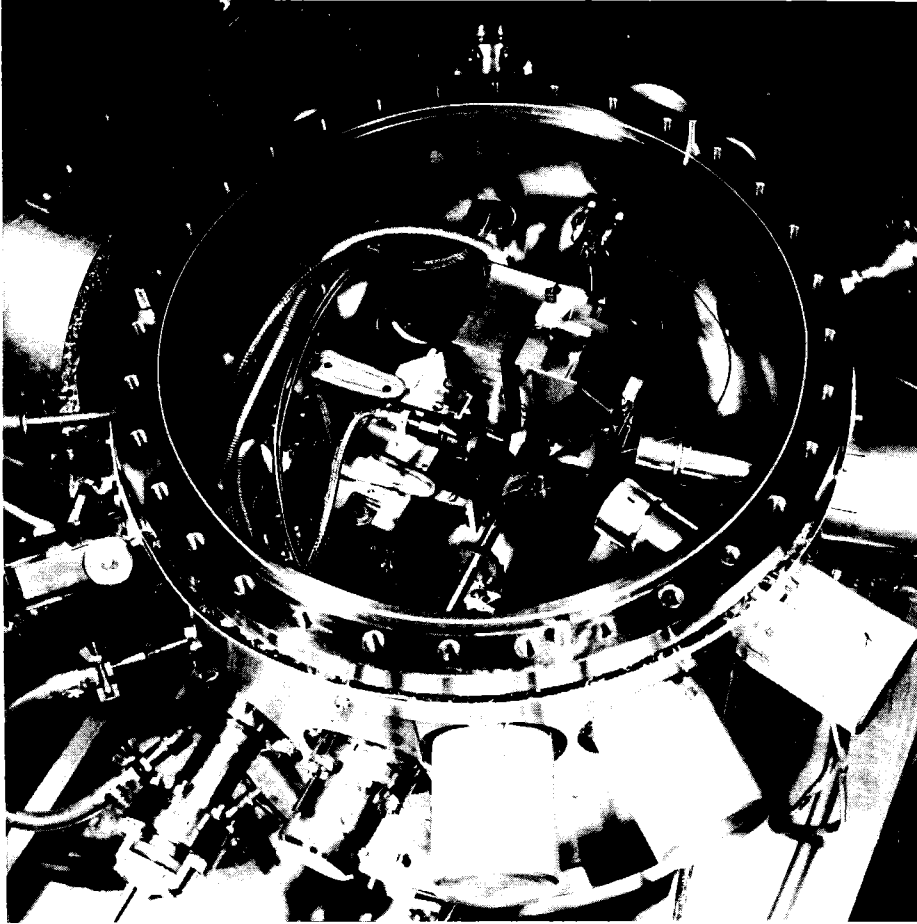


Abb. 3.2: Blick in das Innere der Aufdampfanlage. Die Probe befindet sich in dem wassergekühlten Probenhalter (Bildmitte), an dem auch der Schichtdickenmeßkopf angebracht ist. Die Bedampfung erfolgt durch die beiden Quellen rechts im Bild.

Präparationsraum ragt; im Bereich  $10^{-5} - 10^{-3}$  mbar wird eine Penningröhre verwendet, darüber ein Thermotron. Die Restgaszusammensetzung wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer gemessen.

Die gesamte Anlage kann mit einer temperatur- und druckverriegelten Heizung bis ca.  $300^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt werden. Als sehr zuverlässige Heizelemente finden handelsübliche Infrarotheizstäbe Verwendung, die unter einer Verkleidung aus Aluminiumblech außen am Vakuumsystem angebracht sind. Mit dieser Konstruktion erübrigt sich die Demontage elektrischer Zuleitungen während des Ausheizprozesses.

Nach einem Probenwechsel, der ca. 25 min dauert, erreicht das Vakuumsystem 15 min nach Start der Turbopumpe einen Druck von  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar, nach einer Stunde  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar und nach 12 h ohne Ausbacken  $8 \cdot 10^{-8}$  mbar. Wird die Anlage 14 h ausgeheizt, ist der

Enddruck bei Zimmertemperatur  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar, mit zusätzlich betriebem Titan-sublimator wurden  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht.

### 3.3 Probenhalter und Meßkryostat

Für die Messungen werden die Proben in den in Abb. 3.3 gezeigten Probenhalter eingebaut. Die Kontaktierung der Probe erfolgt durch Federkontakte, die einen schnellen Probenwechsel erlauben und sich als sehr zuverlässig erwiesen haben.

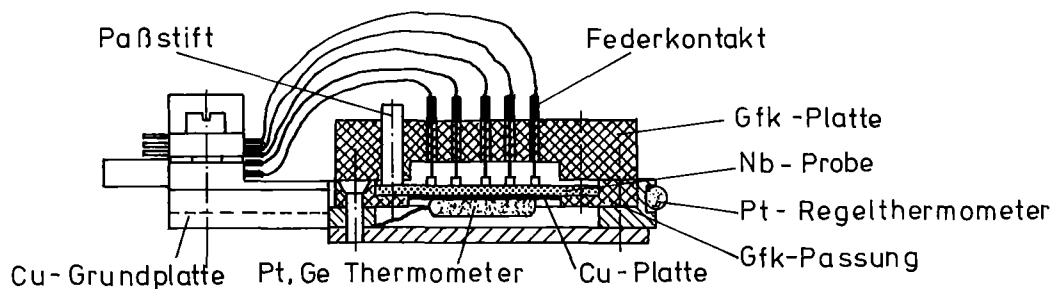


Abb. 3.3: Schnitt durch den Probenhalter; Maßstab 1 : 1

Für Messungen bei 4.2 K und 77 K wird ein Tauchstab benutzt, der in ein Helium- bzw. Stickstoffvorratsgefäß getaucht wird. Die Probe befindet sich dabei in einem gasdichten, mit He als Kontaktgas gefüllten Probenraum im Tauchstab. Damit wird verhindert, daß Wasser auf der Probenoberfläche kondensiert und die Bleifilme durch Oxidation zerstört werden.

Im Temperaturbereich zwischen 85 K und 300 K wird ein gasgekühlter Kleinkryostat verwendet.<sup>36</sup> Sein Funktionsprinzip und technische Einzelheiten sind Abb. 3.4 zu entnehmen: in einem abgeschlossenem  $\text{LN}_2$ -Vorratsgefäß wird durch Verdampfen von Stickstoff mit einem Heizer ein geringer Überdruck erzeugt. Das Gas strömt durch eine Rückkühlschlange, wobei die Gastemperatur auf etwa 80 K reduziert wird. Durch ein vakuumisoliertes Rohr wird es zu einem Wärmetauscher geleitet, auf dem die Regelheizung angebracht ist. Dort wird das Gas auf Solltemperatur gebracht. Im Probenraum umströmt das erwärmte Gas den Probenhalter und verläßt den Kryostaten durch einen Abgasstutzen. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem elektronischen Regler, das Regelthermometer ist ein Platinwiderstand, der am Probehalter angeklebt ist.

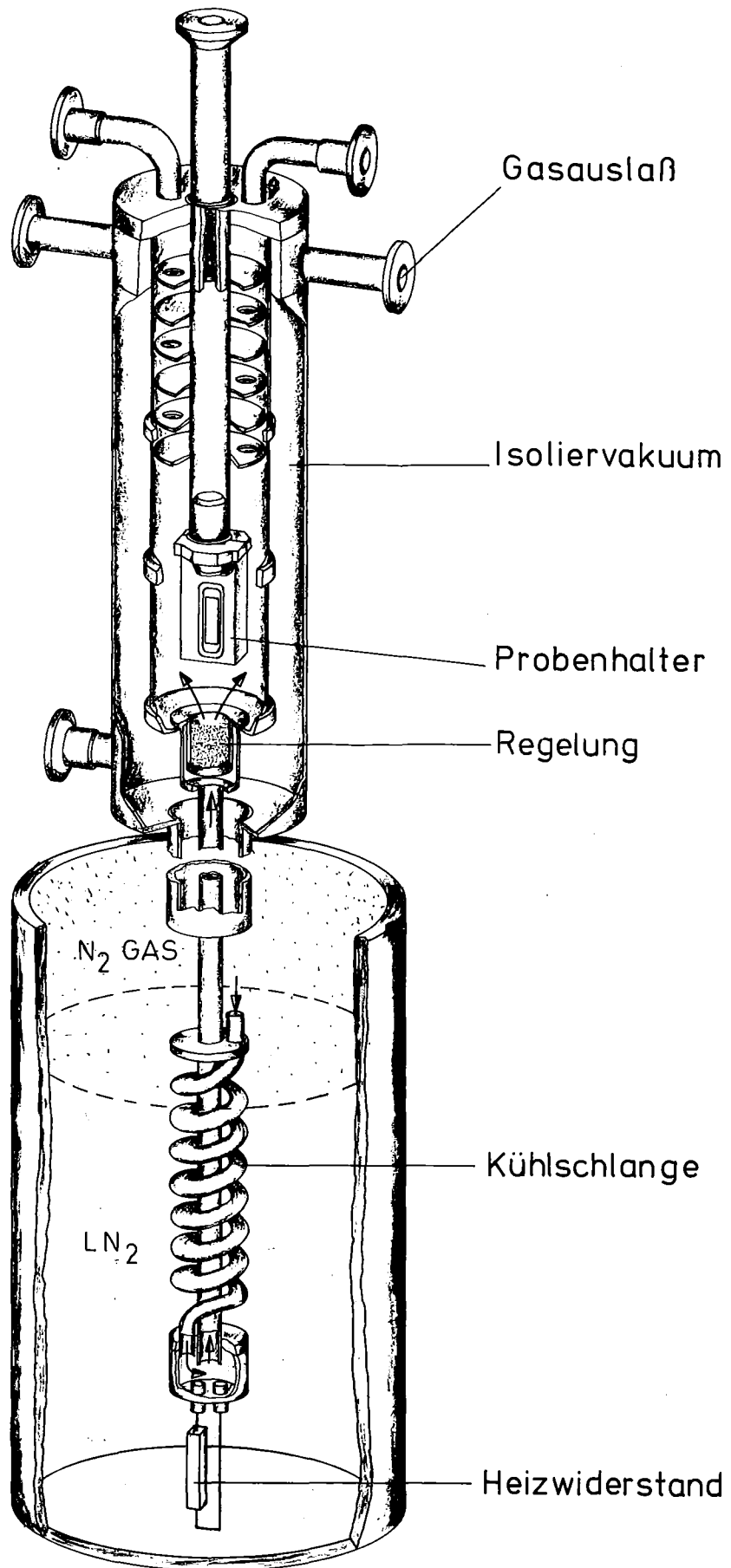


Abb. 3.4: Skizze des gasgekühlten Kleinkryostaten. Das gasdicht abgeschlossene LN<sub>2</sub> Vorratsgefäß ist nur angedeutet.

Mit einer Heizleistung von 25 W - entsprechend einem Verbrauch von  $0.6\ell \text{ LN}_2/\text{h}$  - können Proben temperaturen im Bereich zwischen 100 K und 350 K eingestellt und mit einer Stabilität von  $\pm 20 \text{ mK/h}$  gehalten werden. Die niedrigste erreichbare Temperatur beträgt 85 K bei einem Stickstoffverbrauch von etwa  $1.8\ell/\text{h}$ .

### 3.4 Rechnergesteuerter Meßplatz

Zur Untersuchung der Tunnelmechanismen werden Strom-Spannung- und Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei variieren die zu messenden Ströme oft über mehr als 4 Zehnerpotenzen, so daß eine analoge Aufzeichnung der Daten mit guter Genauigkeit schwierig ist. Bei kleinen Strömen müssen oft mehrere Messungen gemittelt werden, um gute Signal/Rausch-Verhältnisse zu erhalten. Außerdem werden für den quantitativen Vergleich zwischen Meßergebnissen und Theorie in der Regel 100 Meßpunkte pro Kurve benötigt, so daß eine manuelle Datenaufnahme sehr zeitaufwendig wäre. Wir haben deshalb einen rechnergesteuerten Meßplatz aufgebaut. Damit können Messungen in kurzer Zeit vollautomatisch durchgeführt werden und man erhält unmittelbar nach dem Experiment eine erste Analyse der Meßdaten.

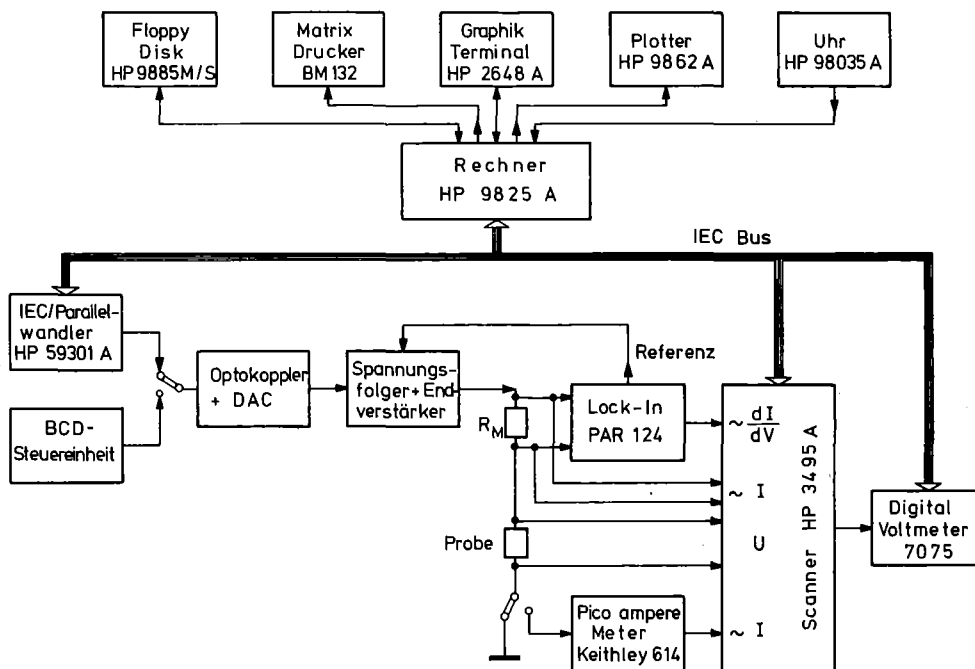


Abb. 3.5: Blockschaltbild des rechnergesteuerten Meßplatzes. Die programmierbare Spannungsquelle besteht aus IEC/Parallelwandler, BCD-Steuereinheit, DAC und Spannungsfolger.

Das Blockschaltbild der Anlage (Abb. 3.5) zeigt die Aufteilung in zwei Gerätegruppen: den Rechner mit seinen Peripheriegeräten und den über den IEC-Bus gesteuerten Meßaufbau. Der Rechner ist ein HP 9825 A. Seine Bedienung erfolgt über ein Graphik-Terminal, auf dem während der laufenden Messung Meßergebnisse graphisch dargestellt werden. Dies ermöglicht eine einfache und sichere Kontrolle des Meßablaufs. Als Massenspeicher für Programme und Daten stehen zwei Floppy-Disk Laufwerke zur Verfügung. Ein Drucker für die Ausgabe von Meßprotokollen, ein Plotter für die Erstellung von Zeichnungen und eine Echtzeituhr zur Erfassung zeitabhängiger Vorgänge ergänzen die Rechnerperipherie.

Der Meßaufbau besteht im wesentlichen aus drei Einheiten: einer programmierbaren Spannungsquelle, einem Meßstellenumschalter und einem Digitalvoltmeter. Die Spannungsquelle liefert Spannungen in 5 Bereichen von  $\pm 2$  mV bis  $\pm 10$  V jeweils mit einer Auflösung von  $4 \cdot 10^{-4}$ , der maximale Ausgangsstrom beträgt 1 A. Der Meßstellenumschalter ist für die Messung kleiner Spannungen mit thermospannungsarmen Reed-Relais ausgestattet, womit der Eingang des Digitalvoltmeters umgeschaltet wird. Außerdem befindet sich im Umschalter eine Relaismatrix, mit der Stromquellen an die Temperaturmeßwiderstände gelegt werden. Zur Temperaturmessung zwischen 4 K und 30 K wird ein Germanium- und für Temperaturen über 30 K ein Platinwiderstand verwendet.

Bei Strom-Spannungsmessungen wird die Spannungsquelle vom Rechner programmiert, und mit dem Digitalvoltmeter werden die Spannung am Kontakt und die dem Strom proportionale Spannung am Meßwiderstand  $R_M$  gemessen. Bei Strömen kleiner als  $10^{-9}$  A sind die Spannungen an  $R_M$  zu klein für zuverlässige Messungen. Für diese Messungen wird ein Picoamperemeter eingesetzt, an dessen Analogausgang eine dem Strom proportionale Spannung zur Verfügung steht.

Für Leitfähigkeitsmessungen im Bereich der Energielücke der supraleitenden Elektroden wird der Gleichspannung der Spannungsquelle eine kleine Wechselspannung überlagert. Der durch den Kontakt fließende Wechselstrom ist der differentiellen Leitfähigkeit proportional und wird phasenempfindlich mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Der Analogausgang des Lock-In-Verstärkers bleibt bei diesen Messungen fest mit dem Digitalvoltmeter verbunden und die Spannungsmessungen werden mit einem zweiten Digitalvoltmeter durchgeführt. Dies ist notwendig, da Schaltgeräusche des Meßstellenumschalters die Lock-In-Messungen erheblich stören würden.

Die Meßfehler betragen für Spannungen etwa (0.1% vom Meßwert + 20  $\mu$ V), für Ströme (1% vom Meßwert +  $1 \cdot 10^{-11}$  A) und bei Leitfähigkeitsmessungen mit dem Lock-In-

Verstärker etwa 4% vom Meßwert.

Mit diesem Aufbau kann z. B. eine  $I(U)$ -Kennlinie, die üblicherweise aus 400 Meßpunkten besteht, in 5 min aufgenommen und die Daten für spätere Auswertungen auf Floppy Disk abgespeichert werden.

#### 4. MEßERGEBNISSE UND INTERPRETATION

Im folgenden wurde die Spannungsdefinition so gewählt, daß bei positiverem  $U$  eine positive Spannung an der Pb-Elektrode anliegt, d. h. der Elektronenstrom fließt vom Nb zum Pb. Sofern nicht anders gekennzeichnet, symbolisieren "+" Meßdaten bei 4.2 K, "Δ" Meßdaten bei 77 K. In den Meßkurven wurden häufig der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht alle Meßpunkte eingetragen. Die relativen Stromänderungen mit der Temperatur  $\hat{j}$  (Gl. 2.4) wurden aus Messungen bei  $T_1 = 4.2$  K und  $T_2 = 77$  K bzw. aus numerischen Berechnungen bei  $T_1 = 0$  und  $T_2 = 77$  K gewonnen,  $\hat{g}$  (Gl. 2.3) wurde durch numerische Differentiation mit einer 9-Punkte-Formel<sup>37</sup> aus den  $I(U)$ -Meßdaten berechnet. Zu Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate benutzen wir einen modifizierten Marquardt-Algorithmus.<sup>38,39</sup>

##### 4.1 Meßergebnisse

Tunnelmessungen an Oxiden mit einer Dicke kleiner als 10 nm wurden zum größten Teil an glimmoxidiertem Niob durchgeführt, da diese Proben sich mit guter Reproduzierbarkeit herstellen lassen. Die Streuung der Tunnelwiderstände auf einer Probe beträgt in der Regel weniger als 50%. Dagegen zeigen anodisch oxidierte Proben eine starke Streuung in den Kontaktwiderständen und es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Zellspannung des Anodisierbades und Oxidschichtdicke, wie er an Oxidschichten gefunden wird, die dicker als 1.5 nm sind.<sup>40</sup> Offenbar spielen bei den recht kleinen Zellspannungen von weniger als 3 V Oxidkeimbildungen und Verunreinigungen des Elektrolyten eine wesentlich größere Rolle für die Oxidation als bei höheren Spannungen, d. h. dickeren Oxiden.

An den Kontakten wurden bei 4.2 K und 77 K Strom-Spannungs- $(I(U))$  Kennlinien aufgenommen und zwischen 77 K und Raumtemperatur die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $G(T)$  bei  $|U| < 10$  mV bestimmt.

Für detaillierte Analysen der Kennlinien wählten wir 49 Kontakte aus, bei denen

- die Energielückenstruktur der supraleitenden Elektroden beobachtet wird (Abb. 4.1) und
- sich die Widerstände  $R_0 = R(5 \text{ mV}, 4.2 \text{ K})$  der Kontakte auf einer Probe um weniger als den Faktor 10 unterscheiden.

Mit der ersten Bedingung wird sichergestellt, daß der dominierende Leitungsmechanismus Tunneln ist, mit der zweiten werden Proben mit offensichtlich stark verunreinigten Oberflächen ausgeschlossen. Die recht große Toleranz wurde dabei wegen der großen Streuungen von  $R_0$  bei anodisierten Proben zugelassen.

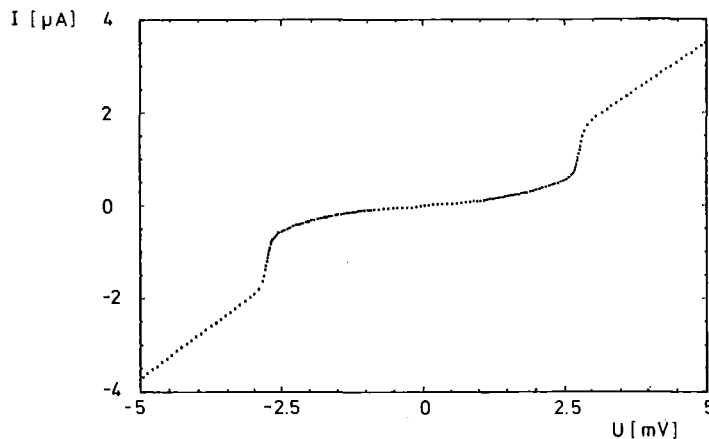


Abb. 4.1: Strom-Spannungskennlinie eines Kontakts vom Typ 2 bei 4.2 K. Die Typ-einteilung der Kontakte wird in Kap. 4.1 vorgenommen.

Die gemessene Energielücke auf  $T = 0$  extrapoliert beträgt für Niob  $\Delta_{\text{Nb}} = 1.47 \pm 0.03 \text{ meV}$ , wobei  $\Delta_{\text{Pb}} = 1.35 \text{ meV}$ <sup>41</sup> angenommen wurde. Der angegebene Fehler enthält sowohl die Meßfehler als auch die Streuung der einzelnen Tunnelkontakte untereinander.  $\Delta_{\text{Nb}}$  stimmt gut mit den in der Literatur<sup>42,43,44</sup> angegebenen Werten von 1.45 bis 1.55 meV überein. Eine Korrelation von  $\Delta$  oder der Schärfe der Energielückenstruktur in der  $I(U)$ -Kennlinie mit den unten diskutierten Barriereneigenschaften wurde nicht gefunden.

Die Eigenschaften der Barriere spiegeln sich in der Art der Nichtlinearitäten der  $I(U)$ -Kennlinie bei höheren Spannungen wieder. Die maximal erreichbare Spannung

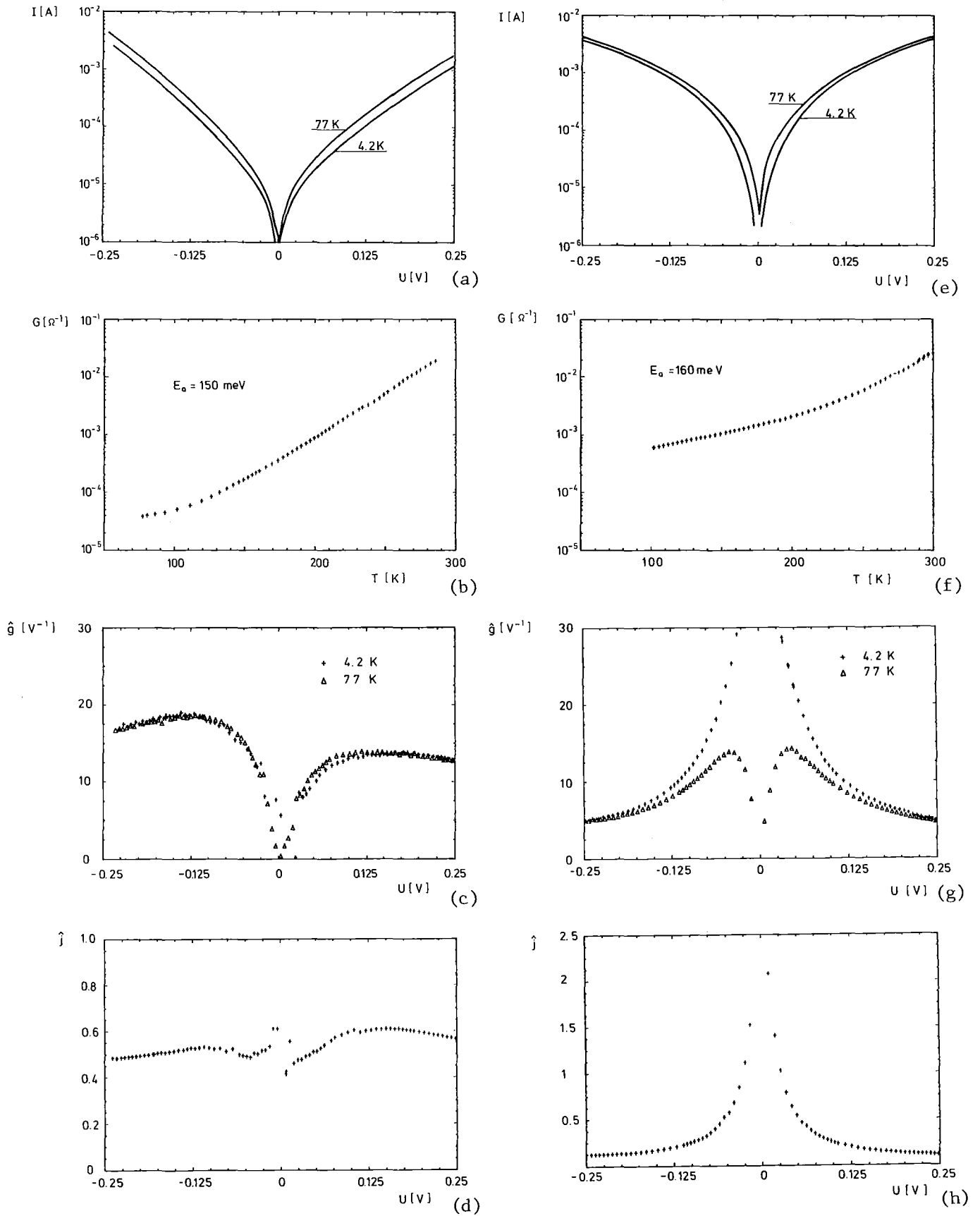


Abb. 4.2: Strom-Spannungskennlinien, Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $G(T)$ , logarithmische Ableitung  $\hat{g}$  und temperaturabhängiger Anteil des Stromes  $\hat{j}$  zwischen 4.2 K und 77 K für zwei typische Proben: linke Spalte Typ 1, rechte Spalte Typ 2.  $E_a$  wird in Gl. 4.1 definiert.



ist bei niederohmigen Kontakten ( $R_0 \lesssim 100 \Omega$ ) durch die Erwärmung der Probe auf etwa 0.3 V begrenzt. Es fließen dabei Ströme von bis zu 0.7 A. Hochohmige Kontakte ( $R_0 \geq 10 \text{ k}\Omega$ ) neigen zu irreversiblen Widerstandsänderungen bei Spannungen über 0.5 V. <sup>45</sup>

Beispiele von  $I(U)$ -Messungen an zwei verschiedenen Kontakten bei 4.2 K und 77 K zusammen mit der Temperaturabhängigkeit  $G(T)$  zeigt Abb. 4.2. Die Strom-Spannungskennlinien (Abb. 4.2a,e) weisen keine markanten Unterschiede auf, auch der  $G(T)$ -Verlauf (Abb. 4.2b,f) ist recht ähnlich. Bildet man jedoch aus den  $I(U)$ -Kennlinien die logarithmische Ableitung  $\hat{g}$  mit Gl. (2.3) (Abb. 4.2c,g) und den temperaturabhängigen Anteil des Stroms  $\hat{j}$  nach Gl. (2.4) (Abb. 4.2d,h), so werden die Unterschiede deutlich: Bei der einen Probe zeigt  $\hat{g}(U)$  zwei ausgeprägte Maxima bei  $|U| \sim 0.13 \text{ V}$  (Abb. 4.2c), wobei das bei negativer Spannung höher ist, als das bei positiver. Der Verlauf von  $\hat{g}(4.2 \text{ K})$  unterscheidet sich kaum vom Verlauf bei 77 K. Die Stromänderung mit der Temperatur (Abb. 4.2d) zeigt zwei flache Maxima ebenfalls bei etwa 0.13 V. Bei der anderen Probe dagegen hat die logarithmische Ableitung  $\hat{g}(4.2 \text{ K})$  (Abb. 4.2g) bei  $U=0$  ein scharfes, sehr hohes Maximum. Dieses Verhalten ist völlig unerwartet, da  $\hat{g}$  in Gl. 2.3 so definiert wurde, daß die Divergenz bei  $U=0$  unterdrückt wird, die in der häufig verwendeten Ableitung  $d \ln I / dU$  auftritt. <sup>10</sup>  $\hat{g}(77 \text{ K})$  ist wesentlich kleiner als  $\hat{g}(4.2 \text{ K})$  und besitzt zwei symmetrische Maxima bei  $U=0$ .

Die enge Korrelation zwischen  $\hat{g}$  und  $\hat{j}$  ist bei allen Kontakten vorhanden und immer zeigen alle Kontakte einer Probe das gleiche Verhalten: wenn  $\hat{g}(4.2 \text{ K})$  ein Maximum bei  $U=0$  aufweist, findet man auch in  $\hat{j}$  ein Maximum bei  $U=0$  und immer wenn  $\hat{j}$  zwei Maxima bei höheren Spannungen zeigt, beobachtet man diese auch in der logarithmischen Ableitung.  $\hat{g}$  ist dann nur schwach temperaturabhängig und das Maximum bei  $U < 0$  ist immer höher als das bei  $U > 0$ . Wir klassifizieren deshalb wie folgt: Kontakte, bei denen Maxima in  $\hat{g}(4.2 \text{ K})$  bei  $|U| \geq 0.1 \text{ V}$  auftreten zählen wir zum Typ 1, die anderen zum Typ 2.

Zur Bestimmung der Barrierenform wurden an die  $I(U)$ -Meßdaten im Spannungsbereich  $10 \text{ mV} \leq |U| \leq 100 \text{ mV}$  bei 4.2 K Polynome 4. Grades angepaßt. <sup>14</sup> Der Bereich  $|U| < 10 \text{ mV}$  wurde ausgenommen, da die Gapstruktur die Anpassung beeinträchtigt. Ein Beispiel einer solchen Anpassung zeigt Abb. 4.3. Legt man das Modell einer mittleren Potentialbarriere <sup>14</sup> (Anhang B) zugrunde, so erhält man aus den Polynomkoeffizienten  $a_i$  mit den Gleichungen (B.6), (B.7) die mittlere Barrierenhöhe  $\bar{\phi}$ , den Asymmetrieparameter  $V_b / \bar{\phi}$  und die Barrierendicke  $s$ , jeweils mit einer Genauigkeit von etwa 10%. <sup>14</sup> Ferner kann man aus den  $a_i$  einen Konsistenzparameter  $z$  berechnen. Dieser Konsistenzparameter sollte sich - falls das Modell anwendbar ist -

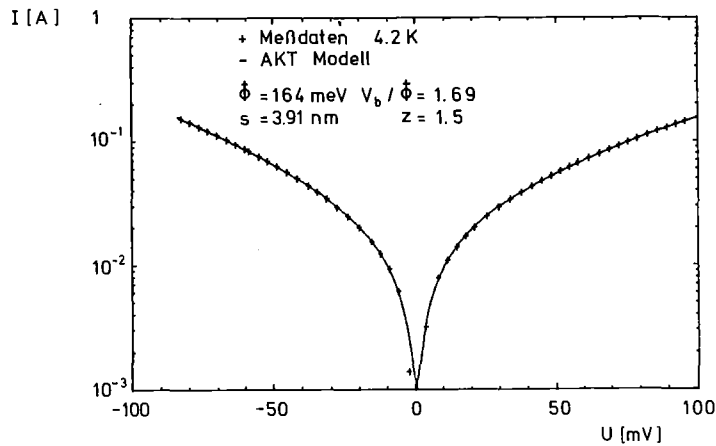


Abb. 4.3: Beispiel für die Anpassung des Modells einer mittleren Barriere (AKT-Modell) an Meßdaten bei 4.2 K.

nahezu unabhängig von den übrigen Parametern zu  $z \sim 2$  ergeben (vergl. Anhang B). Für die Analyse der Messungen wählen wir  $2 \pm 0.5$  als Toleranzbereich für  $z$ , innerhalb dessen eine Interpretation der Daten im Rahmen des Modells einer mittleren Potentialbarriere vorgenommen werden kann.

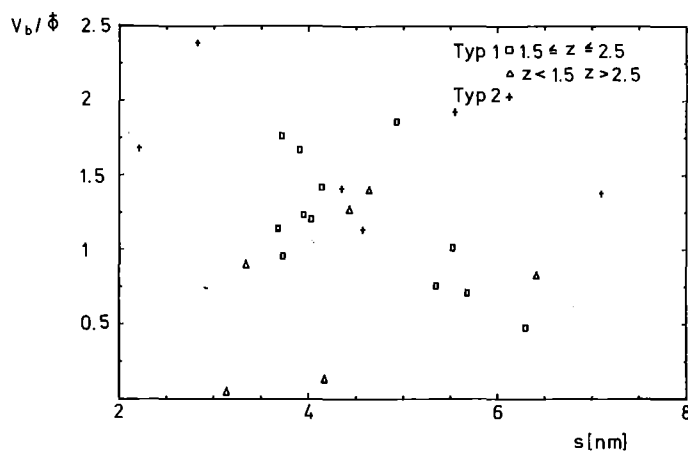


Abb. 4.4: Asymmetrieparameter als Funktion der Tunneldicke  $s$

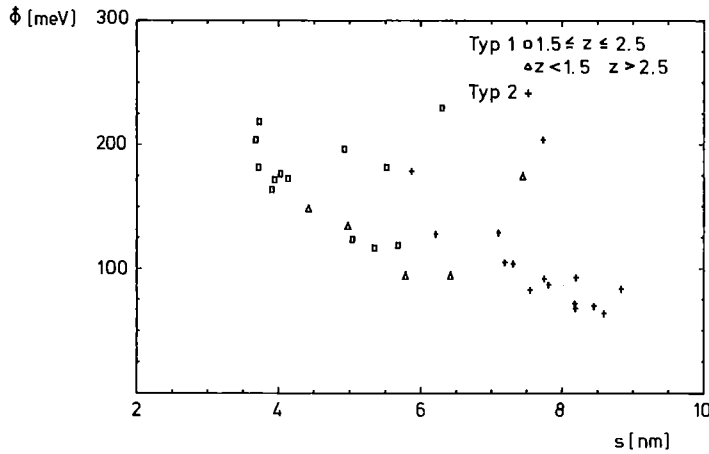


Abb. 4.5: Mittlere Barrierenhöhe als Funktion der Tunneldicke  $s$

Abb. 4.4 zeigt den Asymmetrieparameter, Abb. 4.5 die mittlere Barrierenhöhe als Funktion der Barrierendicke, wobei die Klassifikation der Ergebnisse mit  $z$  und dem Verhalten von  $\hat{g}$  bzw.  $\hat{j}$  vorgenommen wurde. Die Häufigkeitsverteilung des Konsistenzparameters (Abb. 4.6) zeigt eine deutliche Korrelation zwischen  $z$  und dem Kontakttyp. Während 65% der Kontakte vom Typ 1 in den Toleranzbereich  $1.5 \leq z \leq 2.5$  fallen, sind dies nur 6% beim Typ 2, d. h. Typ 1 lässt sich offenbar gut mit dem Modell beschreiben während es bei Typ 2 versagt. Auch eine Anpassung von Polynomen 6. Grades bringt keine Verbesserung von  $z$  für diese Kontakte.

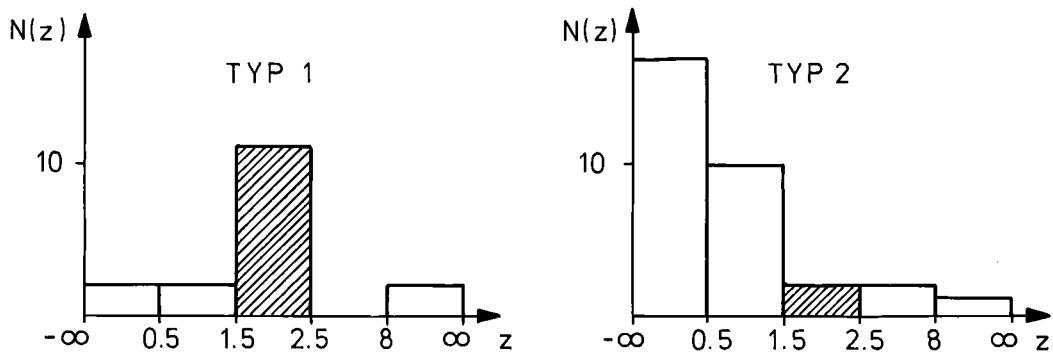


Abb. 4.6: Häufigkeitsverteilung des Konsistenzparameters für die beiden Kontakttypen. Das schraffierte Intervall kennzeichnet den Gültigkeitsbereich des Modells einer mittleren Potentialbarriere.

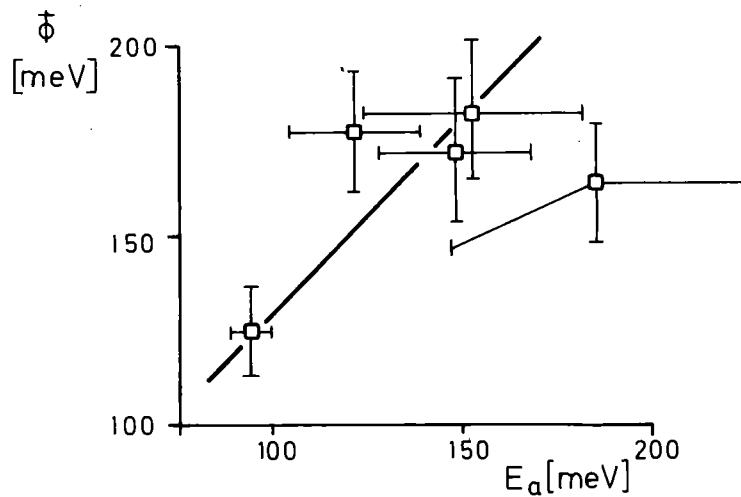


Abb. 4.7: Vergleich zwischen mittlerer Barrierenhöhe  $\bar{\phi}$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$  für Kontakte vom Typ 1.

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit unterstreicht das Versagen des Modells bei Kontakten vom Typ 2. Die durch

$$G(T) = G_{\infty} \cdot \exp(-E_a/kT) + G_0 \quad (4.1)$$

definierte Aktivierungsenergie  $E_a$  ist bei Kontakten vom Typ 1 systematisch etwa 30 meV kleiner als  $\bar{\phi}$  (Abb. 4.7). Bei Typ 2 sind  $E_a$  und  $\bar{\phi}$  nicht korreliert, wie aus dem Verhalten von  $z$  bei Typ 2 (Abb. 4.6) zu erwarten ist. Zusammenfassend erhalten wir folgende Klassifikation der Tunnelkontakte:

- Typ 1:
- zeigt zwei Maxima in  $\hat{g}$  (4.2 K) und gleichzeitig in  $\hat{j}$  bei  $|U| > 0.1$  V;
  - $\hat{g}$  ist schwach temperaturabhängig;
  - die Anpassung an das Modell der effektiven Barriere liefert einen in sich konsistenten Parametersatz;
  - die angepasste mittlere Barrierenhöhe  $\bar{\phi} \sim 0.2$  eV ist etwa 30 meV grösser als die Aktivierungsenergie  $E_a$ .
- Typ 2:
- hat ein sehr hohes Maximum in  $\hat{g}$  (4.2 K) und in  $\hat{j}$  bei  $U = 0$ ;
  - $\hat{g}$  nimmt bei  $|U| < 0.1$  V stark mit der Temperatur ab;
  - Die Anpassung an das Modell einer effektiven Barriere liefert keinen brauchbaren Parametersatz.

Beide Kontakttypen treten sowohl bei anodisierten als auch bei glimmoxidierten Proben auf, aber auf einer Probe befinden sich immer nur Kontakte eines Typs.

Im folgenden zeigen wir, daß Kontakte vom Typ 1 durch Tunneln durch eine asymmetrische Barriere beschrieben werden können und daß bei Kontakten vom Typ 2 bei kleinen Spannungen Resonanztunneln über Zwischenzustände in der Barriere dominiert.

#### 4.2 Tunneln durch eine Potentialbarriere mit Randschichten

Wir betrachten in diesem Abschnitt ausschließlich Tunnelkontakte vom Typ 1, deren  $I(U)$ -Kennlinie bei 4.2 K gut vom Modell einer mittleren Potentialbarriere beschrieben werden. Die physikalischen Parameter des Modells sind die mittlere Barrierenhöhe  $\bar{\phi}$ , der Asymmetrieparameter  $V_b/\bar{\phi}$  und die Barrierendicke  $s$ . Daß diese Größen nicht bloße Fitparameter sind, macht die Übereinstimmung von  $\bar{\phi}$  mit  $E_a$  deutlich, die aus zwei völlig verschiedenen Messungen bestimmt werden: Während  $\bar{\phi}$  aus der Spannungsabhängigkeit des Stroms bei fester Temperatur bestimmt wird, erhält man  $E_a$  aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.  $E_a$  kann dabei interpretiert werden, als die Energie, die nötig ist, um Elektronen thermisch über die Barriere zu heben.

Aus den angepaßten Modellparametern kann man nun unter Zuhilfenahme von  $\hat{g}$  und  $\hat{j}$  einen Potentialverlauf  $\phi(x)$  für die Barriere konstruieren. Dazu betrachten wir Messungen an einem Kontakt, der ausgeprägte Strukturen in  $\hat{g}$  und  $\hat{j}$  aufweist. (Abb. 4.8). Die Maxima in  $\hat{g}$  liegen bei  $\pm 225$  mV symmetrisch zum Spannungsnullpunkt. Das bedeutet, daß die Barrierenhöhen  $\phi_1$  an der Nb-Oxid Seite und  $\phi_2$  an der Pb-Oxid Seite gleich sind. Als einfachstes Modell könnte man also ein Rechteckpotential annehmen. Dabei können Bildkräfte<sup>46</sup> wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten von  $Nb_2O_5$   $\epsilon_r=40$ <sup>47</sup> vernachlässigt werden. Eine solche Barriere liefert allerdings eine symmetrische Kennlinie und damit eine symmetrische logarithmische Ableitung. Wir beobachten aber eine deutliche Asymmetrie der Kurvenform: Die Höhen der Maxima verhalten sich wie 1 : 0.6 (Abb. 4.8). Außerdem sind Meßkurven wesentlich breiter und niedriger als die theoretischen (Abb. 2.2). Verschieden hohe Maxima in  $\hat{g}$  für  $U < 0$  und  $U > 0$  erhält man nur, wenn man unterschiedliche Barrierenhöhen auf der Niob-Oxid-Seite  $\phi_1$  und auf der Blei-Oxid-Seite  $\phi_2$  zuläßt. Dabei muß  $\phi_1 < \phi_2$  sein, damit - wie im Experiment beobachtet (Abbildung 4.2a) - der Strom bei einer negativen Spannung  $-U_1$  betragsmäßig größer ist als bei  $+U_1$ . Dies führt allerdings dazu, daß das Maximum in  $\hat{g}$  bei positiven Spannungen höher ist als das bei negativen - im Widerspruch zum Meßergebnis in Abb. 4.8.

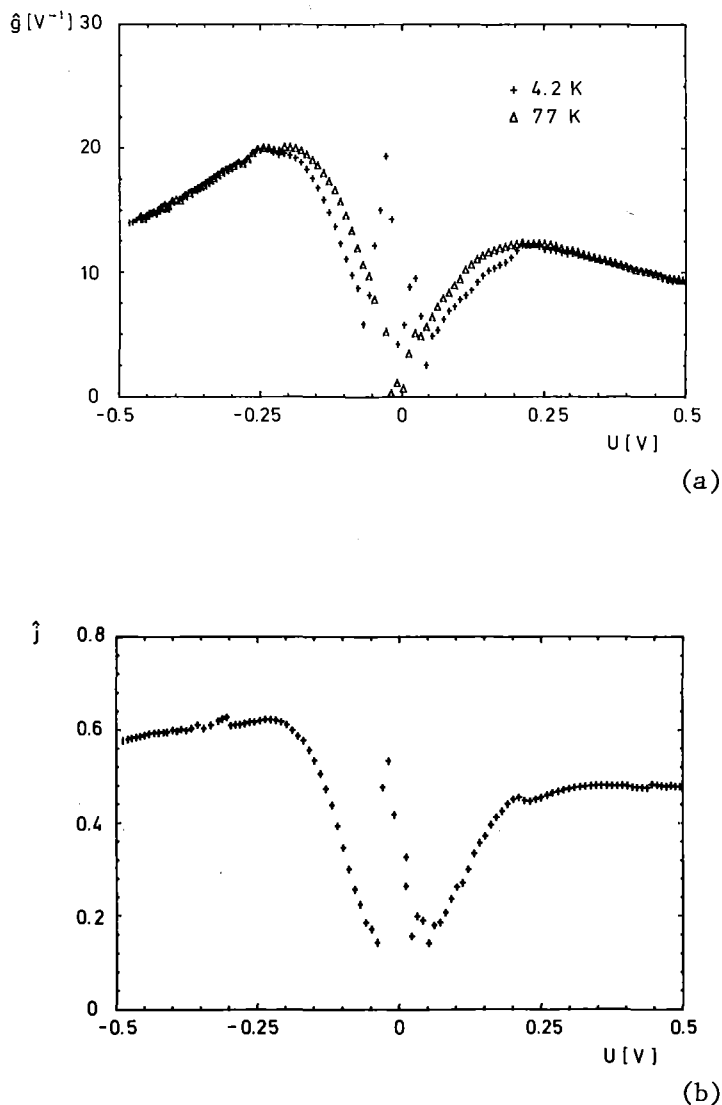


Abb. 4.8: Logarithmische Ableitung (a) und temperaturabhängiger Anteil des Stromes (b) eines Kontaktes mit  $R(4.2 \text{ K}, 5 \text{ mV}) = 4.1 \text{ M}\Omega$ .

Eine Abflachung von  $\hat{g}$  kann man erzwingen, indem man durch ein kleines  $\epsilon_r$  das Potential  $\phi(x)$  durch Bildkräfte abrundet. Wie aber Abb. 4.9 zeigt, benötigt man, um mit den Meßdaten von der Kurvenform her vergleichbare theoretische Ergebnisse für  $\hat{g}$  zu erhalten, eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r < 5$ . Dieser Wert ist um Faktor 8 kleiner als das an  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gemessene  $\epsilon_r$ .

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich bei der Interpretation des Asymmetrieparameters mit einem Rechteck- oder Trapezmodell. Die gemessenen Werte für  $V_b/\bar{\phi}$

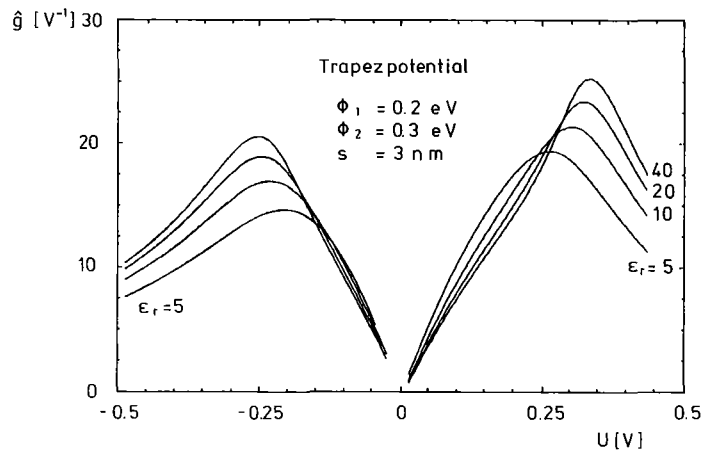


Abb. 4.9: Logarithmische Ableitung für ein Trapezpotential mit Bildkraftkorrektur

liegen zwischen 0.5 und 2 und wachsen zu kleinen Barrierendicken hin an (Abbildung 4.4). Für ein Rechteckpotential ist  $V_b/\bar{\phi} \equiv 0$ , für ein Trapezpotential, bei dem  $(\phi_2 - \phi_1)/\bar{\phi}$  unabhängig ist von der Schichtdicke, ist auch  $V_b/\bar{\phi}$  dickenunabhängig. Eine Abschätzung nach oben für Asymmetrieparameter ergibt  $V_b/\bar{\phi} = 0.4$ , wenn man die maximal und minimal mit den Messungen verträglichen Barrierenhöhen  $\phi_1 = 0.2$  eV und  $\phi_2 = 0.3$  eV in Gl. (B.5b) einsetzt. Dieser Wert für  $V_b/\bar{\phi}$  ist mindestens um den Faktor 3 kleiner als der Mittelwert der gemessenen Asymmetrieparameter von etwa 1.2 (Abb. 4.4).

Damit ist gezeigt, daß sowohl ein Rechteck- als auch ein Trapezpotential nicht in der Lage sind, die Meßergebnisse zu beschreiben.

Einen Hinweis auf ein geeignetes Potentialmodell liefern die Rechnungen unter Einschluß von Bildkräften. Kleines  $\epsilon_r$  führt zu einer Abflachung des bei  $\epsilon_r = \infty$  scharfen Übergangs zwischen Metall und Oxid. In ESCA-Messungen wurde zwischen dem metallischen Nb und dem Dielektrikum  $Nb_2O_5$  eine Übergangsschicht von etwa 1 nm gefunden. Wir simulieren in unserem Potentialmodell die Übergangsschicht durch ein linear von der Fermikante des Metalls bis zur Leitungsbandkante des Oxids  $\phi_1$  ansteigendes Potential (Abb. 4.10). Auch für die Blei-Oxid-Übergangsschicht setzten wir dieses Potential an.

Mit diesem Potential und  $\phi_1 = \phi_2$  wurde die Dickenabhängigkeit von  $V_b/\bar{\phi}$  für verschiedene Randschichtdicke berechnet (Abb. 4.11). Ein Vergleich mit den Meß-

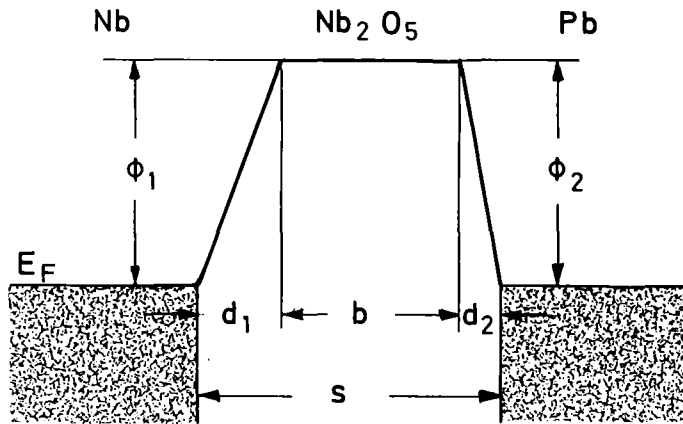


Abb. 4.10: Potentialmodell einer Tunnelbarriere mit Randschichten.

daten (Abb. 4.12) zeigt, daß die gemessene Dickenabhängigkeit von  $V_b/\bar{\phi}$  durch Randschichtdicken zwischen 1 und 1.5 nm auf der Nb-Oxid Seite und zwischen 0.2 und 0.5 nm auf der Pb-Oxid Seite beschrieben werden können.

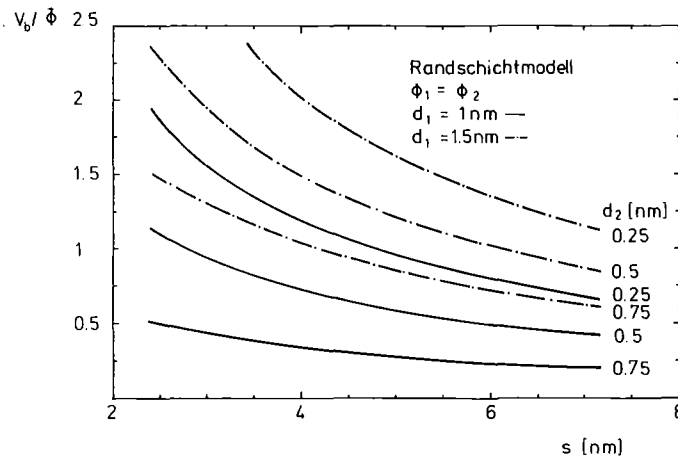


Abb. 4.11: Dickenabhängigkeit des Asymmetrieparameters für das Potential nach Abb. 4.10



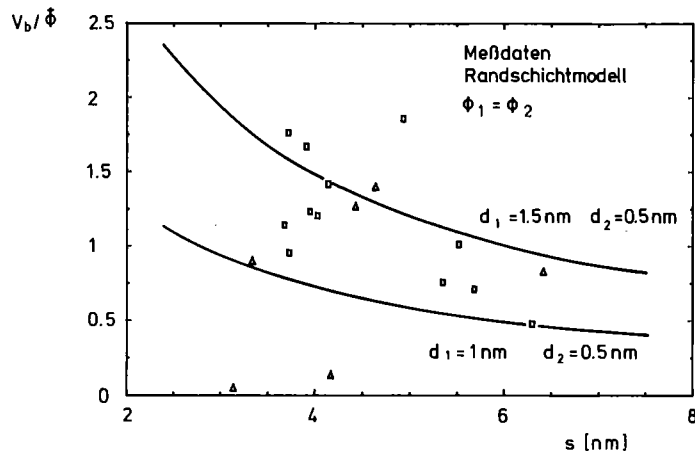


Abb. 4.12: Vergleich von gemessenem Asymmetrieparameter und mit dem Randschichtmodell berechnetem. Kontakte mit  $1.5 \leq z \leq 2.5$  sind durch  $\square$  dargestellt, die übrigen durch  $\Delta$ .

Um die Auswirkungen dieser Randschichten auf die logarithmische Ableitung zu untersuchen, wurde mit dem Potential in Abb. 4.10 das Tunnelintegral numerisch ausgewertet. Dabei wurde angenommen, daß die gesamte Spannung, die am Kontakt anliegt, über dem Mittelteil zwischen  $x = d_1$  und  $x = d_1 + b$  abfällt, d. h. das Potential in den Übergangsschichten bleibt konstant bei sich ändernder Spannung. Aber auch wenn man die Spannung über den gesamten Isolator einschließlich der Randschichten abfallen läßt, ändert sich  $\hat{g}$  nur unwesentlich.

Das Ergebnis der Rechnungen zeigen die Abb. 4.13, wobei in Abb. 4.13a die Dicke  $d_1$  der Nb-Oxid-Randschicht, in Abb. 4.13b die der Pb-Oxid-Randschicht  $d_2$  variiert wurde. Im Gegensatz zu den Rechnungen mit einer Rechteckbarriere erhält man hier bei ebenfalls gleichen Barrierenhöhen  $\phi_1 = \phi_2$  und gleicher Lage der Maxima in  $\hat{g}$  eine ausgeprägte Asymmetrie. Mit  $d_1 = 1 \text{ nm}$  und  $d_2 = 0.2 \text{ nm}$  ist  $\hat{g}(0.2 \text{ V}) / \hat{g}(-0.2 \text{ V}) = 0.61$ , was mit dem gemessenen Verhältnis von 0.63 (Abb. 4.8) recht gut übereinstimmt.

Allerdings ist die absolute Größe von  $\hat{g}$  in den Modellrechnungen um den Faktor 1.5 größer als im Experiment. Die Rechnung zeigt außerdem ein scharfes Maximum bei  $U \sim \phi$ , das in den Messungen nicht gefunden wird. Dieses Maximum ist auf den scharfen Knick des Potentials bei  $x = d_1$  bzw.  $x = d_1 + b$  zurückzuführen und könnte durch ein glatteres Potential stark verbreitert werden. Dabei würde sich, ähn-

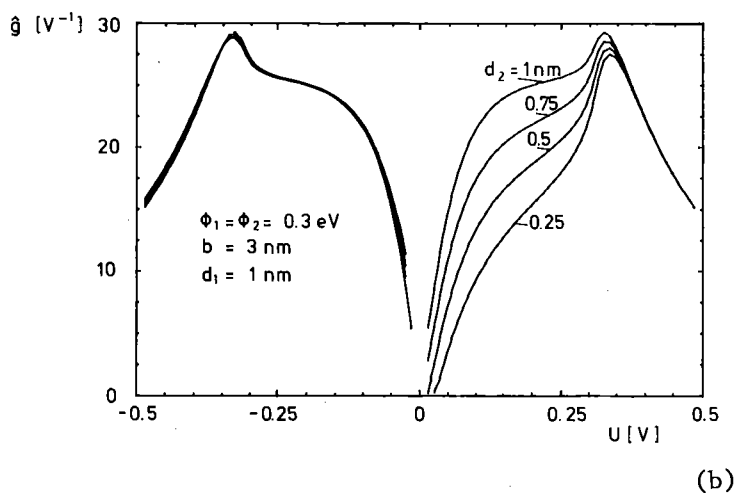
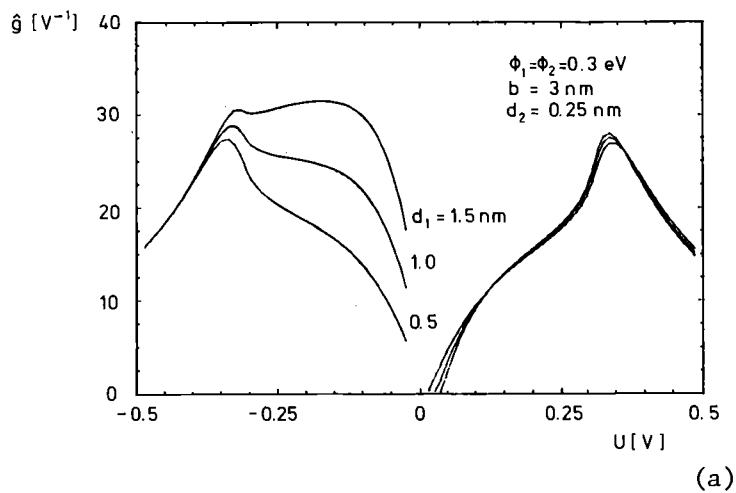


Abb. 4.13: Logarithmische Ableitung berechnet mit dem Potential in Abb. 4.10

lich wie bei der Einführung der Bildkraft (Abb. 4.9), gleichzeitig  $\hat{g}$  insgesamt verkleinern, so daß eine qualitativ bessere Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und Experiment zu erwarten ist. Die Problematik dieser Korrekturen diskutieren wir in Abschnitt. 4.4.

Die numerischen Ergebnisse für  $\hat{j}$  ( $U$ , 77 K, 4.2 K) zeigt Abb. 4.14. Gegenüber dem Trapezmodell (Abb. 2.2c) ist  $\hat{j}$  im Randschichtmodell bei  $|eU| < \phi_{1,2}$  wesentlich größer und zeigt damit ein wesentliches Charakteristikum, wie es in den Messungen (Abb. 4.8) beobachtet wird. Bei  $|eU| > \phi_{1,2}$  findet man nur qualitative Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment, ähnlich wie bei  $\hat{g}$ .

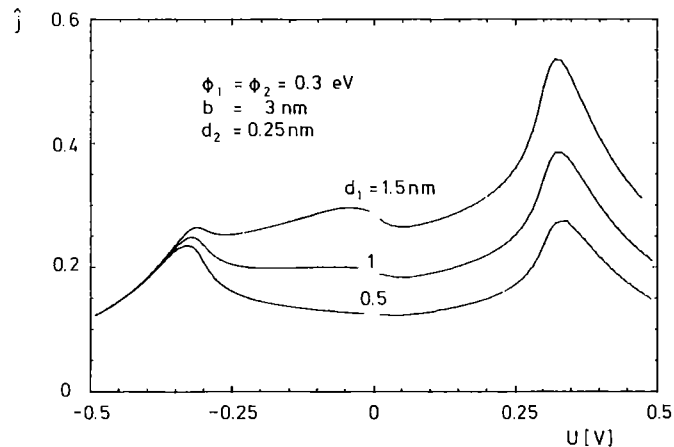


Abb. 4.14: Temperaturabhängiger Anteil des Stroms für ein Randschichtpotential

#### 4.3 Resonanztunneln über Zustände in der Barriere

In diesem Abschnitt betrachten wir die Kontakte vom Typ 2. Auch hier ist - zumindest bei Spannungen bis 3 mV bei 4.2 K - Tunneln der dominierende Leitungsmechanismus, wie die Gapstruktur der supraleitenden Elektroden in der  $I(U)$ -Kennlinie in Abb. 4.1 zeigt.

Aber das Modell einer mittleren Potentialbarriere versagt bei diesen Kontakten, denn es liefert keinen konsistenten Parametersatz. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen: Entweder ist der Gültigkeitsbereich der Approximation (2.2) überschritten, oder das Modell kann generell nicht angewendet werden. Um im Spannungsbereich zwischen 10 und 100 mV den Gültigkeitsbereich der Polynomapproximation zu überschreiten, müßte die Barrierenhöhe kleiner als 100 meV sein. Die Aktivierungsenergie als Maß für die Barrierenhöhe ist aber bei diesen Kontakten mit 140 bis 200 meV ebensogroß wie bei denen vom Typ 1, so daß eine niedrige Potentialbarriere unwahrscheinlich ist. Wir müssen also annehmen, daß das Modell einer mittleren Potentialbarriere nicht anwendbar ist und nach einem anderen Tunnelmechanismus suchen.

Von verschiedenen Autoren<sup>48,49,50</sup> wurden an Metall-Isolator-Metall Kontakten eine starke Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei  $|U| < 0.2$  V beobachtet und qualitativ mit Resonanztunneln über Zustände in der Barriere (Ab-

bildung 4.15) erklärt.<sup>48</sup> Man nimmt dabei an, daß sich in der Barriere lokalisierte Zustände nahe der Fermienergie  $E_f$  der Elektroden befinden. Die Elektro-

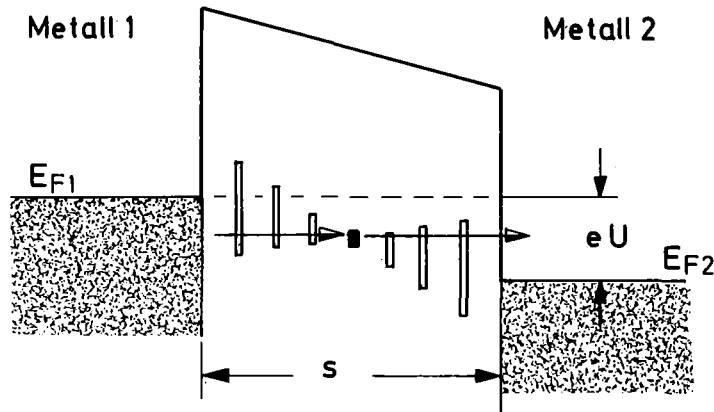


Abb. 4.15: Modell für das resonante Tunneln über einen Zustand in der Barriere

nenwellenfunktionen der Metalle und die der lokalisierten Zustände überlappen, so daß ein Austausch von Elektronen zwischen den Metallen und den lokalisierten Zuständen durch quantenmechanische Schwebung auftritt.<sup>51</sup> Dadurch können Elektronen über die Zwischenzustände zwischen den Metallen ausgetauscht werden. Da dieser resonante Schwebungsstrom proportional zu  $\exp(-|k|s)$  ist und damit schwächer mit wachsender Dicke  $s$  abnimmt, als der nichtresonante, der wie  $\exp(-2|k|s)$  von der Dicke abhängt, wird der resonante Tunnelstrom bei dicken Barrieren immer wichtiger.<sup>52, 53</sup>

Dieser Resonanztunnelstrom hat eine spezielle Spannungs- und Temperaturabhängigkeit, die das folgende einfache Modell anschaulich macht. Wir nehmen dazu einen Zustand in der Mitte der Barriere an mit der Energie  $E_R = E_f$  bei  $U = 0$ . Der Transmissionskoeffizient  $D_R$  für Resonanztunneln über den Zwischenzustand ist für  $eU < \phi$  praktisch unabhängig von der anliegenden Spannung, so daß der Strom allein durch die Verteilungsfunktionen der Elektronen in den Metallen bestimmt wird. Für unseren monoenergetischen Zustand vereinfacht sich das Tunnelintegral zu

$$j_R = D_R [f_1(-eU/2) - f_2(eU/2)]$$

$j_R$  wächst schnell mit der Spannung an und erreicht bei  $eU = 3 kT$  90% seines Maximalwerts  $j_{RMAX} = D_R$ . Man erhält also über einen Spannungsbereich von  $3 kT/e$

eine hohe differentielle Leitfähigkeit  $dj_R/dU$ , und, da bei etwa 5 kT der Sättigungsstrom erreicht ist, eine mittlere Leitfähigkeit, die der Temperatur umgekehrt proportional ist. Schon dieses grobe Modell zeigt damit wesentliche Merkmale der Kontakte vom Typ 2.

Aymerich - Humet und Serra-Mestres<sup>53</sup> haben ein dreidimensionales Modell für Resonanztunneln über Zwischenzustände in der Barriere gerechnet. Dabei wurde eine räumliche homogene Verteilung der Zustände angenommen mit scharfer Energie  $E_R = E_F$  bei  $U=0$ . Für den Resonanzstrom ergibt die Theorie unter der Voraussetzung kleiner Barrierenasymmetrie:

$$j_R = j_0 \frac{\sinh u}{1 + \cosh u}; \quad u = \frac{eU}{2kT} \quad (4.2)$$

$j_0$  enthält u. a. die Dichte der Zustände und den Transmissionskoeffizienten. Die logarithmische Ableitung des Resonanzstroms ergibt sich zu:

$$\hat{g}_R = \frac{e}{2kT} \frac{u - \sinh u}{u \sinh u} \quad (4.3)$$

$\hat{g}_R$  hängt in diesem Modell nur von  $U$  und  $T$  ab und eignet sich deshalb besonders gut zum Vergleich mit den Meßdaten.

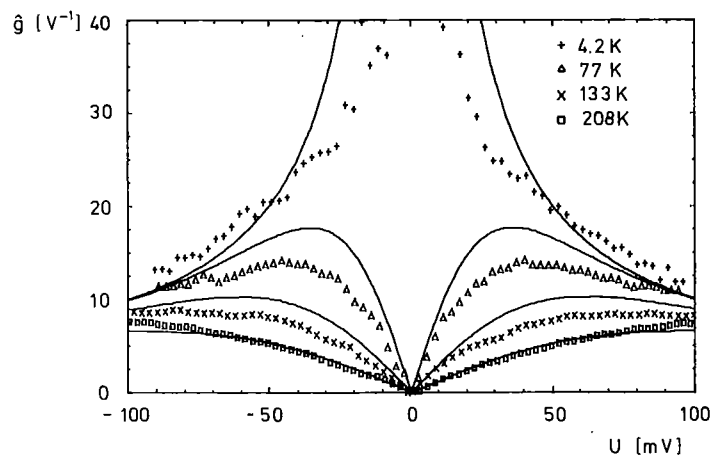


Abb. 4.16: Gemessene und aus dem Resonanztunnel-Modell berechnete logarithmische Ableitung. Die theoretischen Kurven enthalten keinen anpaßbaren Parameter

Abb. 4.16 zeigt  $\hat{g}_R$  zusammen mit Meßdaten bei verschiedenen Temperaturen. Bei  $T = 208 \text{ K}$  ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ausgezeichnet, bei niedrigeren Temperaturen verlaufen die Meßpunkte deutlich flacher als die Theorie. Diese Abweichungen lassen sich qualitativ dadurch erklären, daß man eine Verteilung der Zwischenzustände um  $E = E_F$  annimmt, wodurch sich bei wachsender Spannung immer mehr Tunnelkanäle öffnen. Dieses Verhalten wirkt einer schnellen Sättigung des Stroms entgegen und führt damit zu einem flacheren Verlauf von  $\hat{g}_R$ .

Wegen dieser unbekanntenen Verteilung der Zwischenzustände ist eine Abtrennung des resonanten Tunnelstroms von dem nichtresonanten (Kap. 4.2) nicht möglich, da insbesondere  $j_R(U)$  empfindlich von dieser Verteilung abhängt. Die Abtrennung wäre aber notwendig, um eine Analyse der Barrierenform nach Kap. 4.2 durchführen zu können.

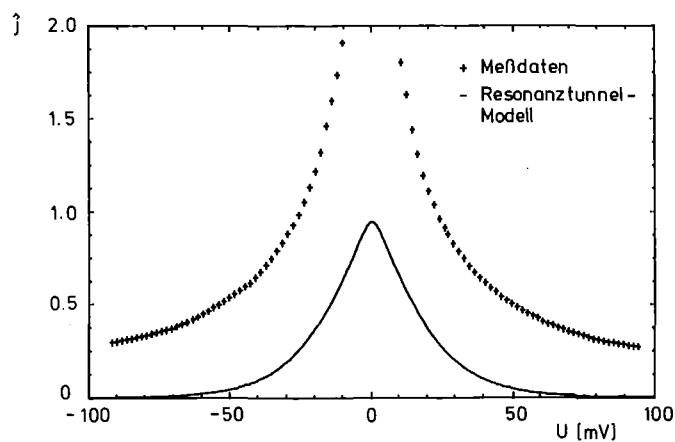


Abb. 4.17: Vergleich des gemessenen temperaturabhängigen Anteils des Stromes mit dem Beitrag zu  $\hat{j}$ , der nach dem Resonanztunnel-Modell zu erwarten ist.

Mit (4.2) läßt sich die relative Stromänderung mit der Temperatur  $\hat{j}$  nach (2.4) berechnen. Das Ergebnis mit  $T_2 = 77 \text{ K}$  und  $T_1 = 4.2 \text{ K}$  zusammen mit Meßdaten zeigt Abb. 4.16. Ein quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist hier wegen des deutlich hervortretenden Anteils des nichtresonanten Tunnelns nicht möglich; die Meßdaten zeigen aber den theoretischen Verlauf.

#### 4.4 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir gezeigt, daß unsere Tunnelkontakte in zwei Klassen aufgeteilt werden können. Messungen an der einen Klasse werden durch das Modell einer Potentialbarriere mit ausgeprägten Übergangsschichten beschrieben, Messungen an der anderen Klasse durch Resonanztunneln über Zustände in der Barriere. Allerdings beobachtet man oft - insbesondere bei hochohmigen Kontakten - beide Tunnelmechanismen in verschiedenen Spannungsbereichen. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 4.8. Die logarithmische Ableitung dieses Kontaktes mit  $R_0 = 4.1 \text{ M}\Omega$  weist bei  $|U| \sim 0.2 \text{ V}$  die für das direkte Tunneln durch eine Potentialbarriere typischen Strukturen auf. Daneben sind aber auch bei  $|U| < 0.1 \text{ V}$  Andeutungen von Resonanztunneln zu erkennen. Für eine quantitative Beschreibung solcher Kontakte müssen beide Tunnelmechanismen getrennt werden, was allerdings wegen der noch bestehenden quantitativen Abweichungen zwischen Modellrechnungen und Meßdaten noch nicht gelungen ist.

Beim Randschichtmodell wurde versucht, einen Potentialverlauf in den Randschichten anzusetzen, der möglichst wenige zusätzliche Parameter in das Modell einer mittleren Barriere einführt. Eine Abbildung dieser Modellrandschichten auf die nur unvollständig bekannten Stöchiometrieverhältnisse in den Metall-Oxid Übergangsschichten wird im folgenden diskutiert.

Aus ESCA-Messungen<sup>8</sup> ist bekannt, daß der Übergang vom metallischen Nb zu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  über eine leitende Schicht von NbO und  $\text{Nb}_2\text{O}$  erfolgt. Die mittlere Dicke dieser Schicht wurde zu 0.5 bis 1 nm bestimmt, was zwar gut mit der Dicke von  $1 \pm 0.5 \text{ nm}$  übereinstimmt, die wir aus dem Randschichtmodell erhalten, aber wenn die Modellrandschicht durch die niederen Oxide erklärt werden soll, müßten diese Isolatoren sein, was im Widerspruch steht zu den ESCA-Messungen. Damit scheiden die niederen Oxide als Ursachen für die Randschichten aus.

Einen anderen Hinweis auf die physikalische Natur der Randschichten liefern Auger-Tiefenprofile.<sup>8</sup> Es wurden Änderungen der Linienformen in den Spektren beobachtet, bevor eine Änderung in der Stöchiometrie eintrat. Das bedeutet, daß die Wellenfunktionen der Leitungselektronen relativ weit ins Oxid hineinreichen, was möglicherweise auf Resonanztunneln von Leitungselektronen in lokalisierte Elektronenzustände zurückzuführen ist.<sup>54</sup> Quantitative Vergleiche mit dem Randschichtmodell sind allerdings wegen der geringen Ortsauflösung der Tiefenprofile nicht möglich.

Schließlich dürfen - insbesondere auf der Nioboxid-Blei Seite - die Einflüsse von Fremdatomen auf die Ausbildung der Randschichten nicht übersehen werden. Da unsere Proben vor dem Aufdampfen der Bleielektroden nicht im Vakuum ausgeheizt werden, befindet sich auf der Oberfläche ein Wasserfilm, der zusätzlich noch Reste von Aceton von der Vorbehandlung (Kap. 3.1.1) enthalten wird.<sup>7</sup> Diese Verunreinigungen könnten bei der Glimmentladung teilweise ins Oxid eingebaut bzw. beim Aufdampfen der Pb-Elektroden zugedeckt werden und somit die Eigenschaften der Kontakte wesentlich beeinflussen.

Verunreinigungen, die im Oxid eingebaut sind, wie z. B. Stickstoff bei Proben, die in  $\text{NH}_3$  anodisiert wurden, liefern neben Sauerstoffleerstellen<sup>55</sup> Zustände in der Barriere, über die Resonanztunneln erfolgen kann. Über die energetische Lage und die Verteilung dieser Zustände ist nichts bekannt. Aber es ist zu erwarten, daß mit einem erweiterten Resonanztunnel-Modell aus den Abweichungen zwischen den Meßergebnissen und dem Resonanzmodell monoenergetischer Zustände (Abb. 4.3) diese Informationen zu gewinnen sein werden.

In der Literatur gibt es bisher erst eine Arbeit, die Tunnelbarrieren auf Niob untersucht. Walmsley et al.<sup>56</sup> haben an  $\text{Nb-NbO}_x\text{-Pb}$  Kontakten Leitfähigkeitsmessungen bei 4.2 K vorgenommen. Dabei wurden aufgedampfte Niobfilme verwendet, deren supraleitende Energielücke bei 4.2 K nur  $\Delta_{\text{Nb}} = 0.6 \text{ meV}$  betrug. Die Autoren

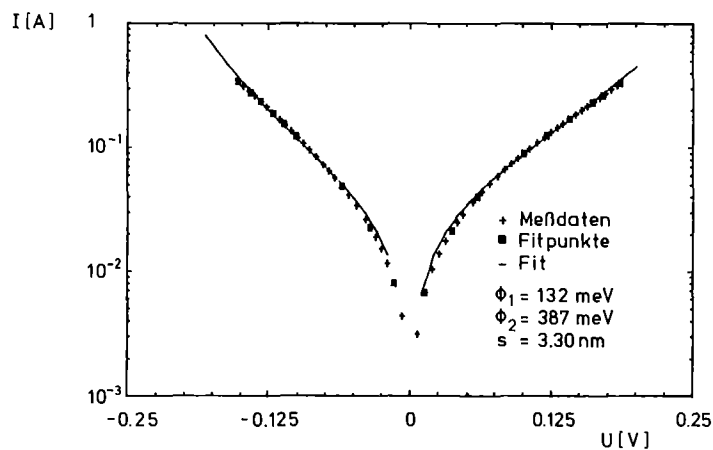


Abb. 4.18: Numerische Anpassung eines Trapezmodells ohne Randschichten und ohne Bildkraftkorrektur an die Meßdaten. Die 18 Punkte, die zur Anpassung benutzt wurden, sind durch ■ gekennzeichnet. Die Aktivierungsenergie dieses Kontakts beträgt 146 meV.



geben Sauerstoff als mögliche Verunreinigung an. Mit <sup>57</sup> läßt sich aus der angegebenen Energielücke eine Sauerstoffkonzentration von 4 at % abschätzen. Zur Auswertung der Tunnelmessungen <sup>56</sup> wird ein Trapezmodell verwendet, das mittlere Barrierenhöhen  $\bar{\phi}$  zwischen 0.16 und 0.66 eV und Barrierenasymmetrien  $\Delta\phi/\bar{\phi}$  zwischen 0.5 und 0.9 liefert. Die Asymmetrie wächst dabei mit abnehmender Tunneldicke. Da keine weiteren Auswertungen, z. B.  $\hat{g}$  oder  $\hat{j}$  durchgeführt wurden, ist ein Vergleich mit unseren Messungen nicht möglich. Es zeigt sich nämlich, daß man zwar mit einem Trapezmodell eine brauchbare Anpassung des Tunnelintegrals (2.1) an die Meßdaten durchführen kann (Abb. 4.18), die so erhaltenen Parameter sind aber nicht konsistent mit denen, die aus  $\hat{g}$  bzw.  $G(T)$  gewonnen werden können. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, zur Analyse von Tunnelmessungen möglichst umfassende experimentelle Informationen heranzuziehen.

ANHÄNGE

A. Auswertung des Tunnelintegrals

In diesem Abschnitt stellen wir Formeln zusammen, die für die Auswertung des Integrals (2.1) benötigt werden. Als Energienullpunkt wird dabei die Fermienergie  $E_{F1}$  der negativen Elektrode gewählt.

Unter der Annahme eines parabolischen  $E(k)$ -Zusammenhangs in den Metallelektroden läßt sich die Integration über die Differenz der Fermifunktionen in (2.1) geschlossen ausführen und ergibt <sup>9</sup>:

$$j = \int N(E_x, U, T) \cdot D(E_x, U) dE_x \quad (A.1)$$

mit

$$N(E_x, U, T) = \frac{4\pi m^3 e k T}{h^3} \ln \left[ \frac{1 + \exp\{-E_x/kT\}}{1 + \exp\{(-E_x - eU)/kT\}} \right] \quad (A.2a)$$

Bei  $T = 0$  reduziert sich  $N(E_x, U)$  auf:

$$N(E_x, U, T=0) = \begin{cases} \frac{4\pi m^3 e}{h^3} eU & E_x < -eU \\ \frac{4\pi m^3 e}{h^3} (-E_x) & -eU < E_x < 0 \\ 0 & 0 < E_x \end{cases} \quad (A.2b)$$

Für die Berechnung des Transmissionskoeffizienten  $D(E_x, U)$  verwenden wir die WKB-Näherung <sup>9</sup>

$$D(E_x, U) = \exp \left[ -2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{-k^2(E_x, x, U)} dx \right] \quad (A.3)$$

$x_{1,2}$  sind die klassischen Wendepunkte,  $k$  der rein imaginäre Wellenvektor des

Elektrons in der Barriere. Gl. (A.3) ist selbst für Rechteckbarrieren mit sprunghafter Änderung des Potentials eine gute Näherung, wie ein Vergleich mit dem aus der Lösung der Schrödingergleichung exakt berechneten Transmissionskoeffizienten zeigt. <sup>58</sup>

Über den  $E(k)$ -Zusammenhang in der Bandlücke von  $Nb_2O_5$  gibt es weder experimentelle Daten noch theoretische Ansätze. Solange aber die mittlere Barrierenhöhe  $\bar{\phi}$  klein ist gegen den halben Bandabstand  $0.5 E_g$  (vergl. Abb. 2.1) gilt eine parabolische Dispersionsrelation <sup>59</sup>

$$-k^2(E_x, x, U) = \frac{2m^*}{\hbar^2} \left[ \phi(x, U) - E_x \right] \quad (A.4)$$

Dies ist für unsere Kontakte gerechtfertigt, denn  $\bar{\phi}$  ist bei uns etwa 0.3 eV und der Bandabstand in  $Nb_2O_5$  ist etwa 3 eV. <sup>55</sup>

Schließlich muß noch das Potential  $\phi(x, U)$  vorgegeben werden. Geppert <sup>60</sup> hat gezeigt, daß die Barriere eines Metallisolator-Metall Kontaktes mit scharfen Metall-Oxid-Grenzflächen trapezförmig ist. Wesentliche Korrekturen ergeben sich lediglich durch Bildkräfte und ionisierte Störstellen in der Barriere.

Mit dem Potential einer Trapezbarriere ohne Bildkraftkorrektur

$$\phi(x, U) = \phi_1 - (eU + \phi_1 - \phi_2) \frac{x}{s} \quad (A.5)$$

läßt sich (A.3) geschlossen integrieren:

$$\phi_1 > \phi_2 - eU: \quad (A.6)$$

$$\ln D = \begin{cases} A \cdot \left[ (\phi_2 - eU - E_x)^{3/2} - (\phi_1 - E_x)^{3/2} \right] & E_x < \phi_2 - eU \\ A \cdot (\phi_1 - E_x)^{3/2} & \phi_2 - eU < E_x < \phi_1 \\ 0 & \phi_1 < E_x \end{cases}$$

$$\phi_1 < \phi_2 - eU:$$

$$\ln D = \begin{cases} A \cdot [(\phi_2 - eU - E_x)^{3/2} - (\phi_1 - E_x)^{3/2}] & E_x < \phi_1 \\ A \cdot (\phi_2 - eU - E_x)^{3/2} & \phi_1 < E_x < \phi_2 - eU \\ 0 & \phi_2 - eU < E_x \end{cases}$$

wobei

$$A = -\frac{2}{3} \frac{\alpha s}{eU + \phi_1 - \phi_2}$$

und

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{2m^2c}{\hbar^2}} = 10.25 \text{ nm}^{-1} (\text{eV})^{-1/2}$$

Der Einfluß der Bildkraft auf das Potential  $\phi(x,U)$  wird näherungsweise durch:<sup>46</sup>

$$\phi_B(x) = -0.286 \frac{s}{\epsilon_r x(s-x)} \quad (\text{A.7})$$

beschrieben. Das Gesamtpotential ergibt sich als Summe von (A.5) und (A.7). Eine geschlossene Lösung für  $D(E_x, U)$  läßt sich damit nicht mehr angeben, so daß man  $D$  numerisch berechnen muß.

Die Auswertung des Integrals (A.1) erfolgt mit dem Romberg-Algorithmus<sup>61</sup> mit einer Fehlerschranke von  $10^{-3}$  für  $j$ .

### B. Polynomapproximation des Tunnelstroms für kleine Spannungen

Brinkman, Dynes und Rowell<sup>13</sup> geben Entwicklungskoeffizienten der Polynomapproximation (2.2) für eine Trapezbarriere ohne Bildkraftkorrekturen an, Albrecht, Keller und Thieme (AKT)<sup>14</sup> gehen von einem beliebigen Potential  $\phi(x)$  aus, das durch eine mittlere Höhe  $\bar{\phi}$ , einen Asymmetrieparameter  $V_b/\bar{\phi}$  und eine Dicke  $s$  beschrieben wird. Da dieses Modell das Modell von Brinkman als einen Spezialfall enthält, benutzen wir es zur Analyse unserer Meßdaten.

Mit  $x = 0$  in der geometrischen Mitte der Barriere definiert man den symmetrischen

$$\phi^s(x) = \frac{1}{2} \{ \phi(x) + \phi(-x) \} \quad (\text{B.1})$$

und den asymmetrischen

$$\phi^a(x) = \frac{1}{2} \{ \phi(x) - \phi(-x) \} \quad (\text{B.2})$$

Anteil des Potentials  $\phi(x)$ . Mit diesen Definitionen erhält man  $\bar{\phi}$  und  $V_b/\bar{\phi}$ :

$$\bar{\phi} = \frac{1}{s} \int_{-s/2}^{s/2} \phi^s(x) dx \quad (\text{B.3})$$

$$V_b/\bar{\phi} = - \frac{24}{s^2} \int_{-s/2}^{s/2} \frac{x dx}{(1 + \phi^a(x)/\bar{\phi})} \quad (\text{B.4})$$

Für ein Trapezpotential, wie in Abb. 2.1 gezeigt, ist:

$$\bar{\phi} = \frac{1}{2} \{ \phi_1 + \phi_2 \} \quad (\text{B.5a})$$

$$V_b/\bar{\phi} = 32 \left( \frac{\bar{\phi}}{\Delta\phi} \right)^2 \left[ \left( 1 - \frac{\Delta\phi}{4\bar{\phi}} \right) \sqrt{1 + \frac{\Delta\phi}{2\bar{\phi}}} - \left( 1 + \frac{\Delta\phi}{4\bar{\phi}} \right) \sqrt{1 - \frac{\Delta\phi}{2\bar{\phi}}} \right] \quad (\text{B.5b})$$

wobei  $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ . Für  $\Delta\phi/\bar{\phi} < 0.5$  reduziert sich (B.5b) auf die von Brinkman <sup>13</sup> verwendete Beziehung:

$$V_b/\bar{\phi} = \frac{\Delta\phi}{\bar{\phi}}$$

Den Zusammenhang der so definierten Barrierenparameter mit den Polynomkoeffizienten  $a_i$  in Gl. (2.2) erhält man durch eine Taylorentwicklung des Tunnelstromes Gl. (2.1) nach Potenzen von  $U$ :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 3.164 \cdot 10^9 \frac{\bar{\phi}^{1/2}}{s} \left(1 + \frac{0.0976}{s\bar{\phi}^{1/2}}\right) \cdot \exp(-10.25 s \bar{\phi}^{1/2}) \\
 a_2 &= -3.379 \cdot 10^8 \frac{V_b}{\bar{\phi}} \left(1 - \frac{0.076}{s\bar{\phi}^{1/2}}\right) \cdot \exp(-10.25 s \bar{\phi}^{1/2}) \\
 a_3 &= 3.464 \cdot 10^9 \frac{s}{\bar{\phi}^{1/2}} \left(1 + \frac{0.0976}{s\bar{\phi}^{1/2}}\right) \cdot \exp(-10.25 s \bar{\phi}^{1/2}) \\
 a_4 &= -7.4 \cdot 10^8 \frac{s^2 V_b}{\bar{\phi}^2} \exp(-10.25 s \bar{\phi}^{1/2})
 \end{aligned}
 \tag{B.6}$$

Man erhält mit den angegebenen Zahlenwerten die Stromdichte  $j$  in  $\text{A}/\text{cm}^2$ , wenn  $\bar{\phi}$ ,  $V_b$  in eV und  $s$  in nm eingesetzt werden.

Der Quotient

$$z = \frac{a_1 a_4}{a_2 a_3} = \frac{2}{1 - \frac{0.076}{s\bar{\phi}^{1/2}}}
 \tag{B.7}$$

ist nur schwach von den Barrierenparametern abhängig. Bei unseren Kontakten variiert  $s\bar{\phi}^{1/2}$  zwischen 1.5 und 4 nm eV<sup>1/2</sup> und damit  $z$  zwischen 2.11 und 2.04. Man kann deshalb  $z \approx 2$  als Konsistenzparameter<sup>14</sup> benutzen, um zu überprüfen, ob sich die Meßdaten mit diesem Modell einer mittleren Potentialbarriere beschreiben lassen.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1 Citron, A.; Kuntze, M.; Brandelik, A.; Herz, W.; Hietschold, R.; Hornung, A.; Kühn, W.; Schulze, D.; Zieher, K.W.:  
Performance of the Karlsruhe superconducting proton linear testaccelerator.  
IEEE Trans. NS-26 (1979) 3751
- 2 Lyneis, C.M.; McAshan, M.S.; Rand, R.E.; Schwettman, H.A.; Smith, T.I.; Turneaure, J.P.:  
The Stanford superconducting recyclotron.  
IEEE Trans. NS-26 (1979) 3246
- 3 Citron, A.; Dammertz, G.; Grundner, M.; Husson, L.; Lehm, R.:  
The Karlsruhe-CERN superconducting rf separator  
Nucl. Instr. and Meth. 164 (1979) 31
- 4 Tigner, M.:  
RF superconductivity for accelerators - is it a hollow promise?  
IEEE Trans. MAG-15 (1979) 15
- 5 Halbritter, J.:  
On electron emission phenomena from oxidized metal surfaces. Their application to electron loading in niobium high frequency cavities  
KfK-Ext. 3/78-1 (KfK, Karlsruhe, 1978)
- 6 Schwarz, W.; Halbritter, J.:  
On oxygen enrichments in Nb surface layers and their apparent conductivity as observed by the superconducting penetration depth  $\Delta\lambda(T, f, B_{ac})$   
J. Appl. Phys. 48 (1977) 4618
- 7 Grundner, M.; Halbritter, J.:  
On surface coatings and secondary yield of Nb<sub>3</sub>Sn and Nb  
(wird veröffentlicht)
- 8 Grundner, M.:  
Oberflächenuntersuchungen an Niob für supraleitende Resonatoren mittels der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und der Auger-Elektronenspektroskopie  
Dissertation (Universität Karlsruhe, 1977)  
KfK-2565 (GfK, Karlsruhe, 1977)
- 9 Duke, C.B.:  
Tunneling in solids  
(Academic Press, New York, 1969)
- 10 Gundlach, K.-H.:  
Results of elastic and inelastic electron tunneling through potential barriers in solids  
Festkörperprobleme XI (1971) 237
- 11 Floyd, R.B.; Walmsley, D.G.:  
Tunneling conductance of clean and doped Al-I-Pb junctions  
J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) 4601
- 12 Wehr, H.; Knorr, K.:  
Oxide growth and tunneling characteristics of Sn-SnO<sub>x</sub>-Sn junctions  
Z. Phys. B33 (1979) 21

- 13 Brinkman, W.F.; Dynes, R.C.; Rowell, J.M.:  
Tunneling conductance of asymmetrical barriers  
J. Appl. Phys. 41 (1970) 1915
- 14 Albrecht, H.; Keller, G.; Thieme, F.:  
A new approach to the elastic tunneling current in metal-insulator-metal diodes  
Surf. Sci. 69 (1977) 677
- 15 Stratton, R.:  
Volt-current characteristics for tunneling through insulating films  
J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1177
- 16 Simmons, J.G.:  
Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film  
J. Appl. Phys. 34 (1963) 2581
- 17 Hartman, T.E.:  
Tunneling through asymmetric barriers  
J. Appl. Phys. 35 (1964) 3283
- 18 Gundlach, K.H.:  
Eine Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit Metall-Metalloxyd aus Tunnelstrommessungen an Sandwichschichten  
Proc. Int. Symp. on Basic Problems in Thin Film Physics, Clausthal-Göttingen, 1965 (Hrsg. H. Mayer und R. Niedermayer, Vandenhoeck und Rupprecht, Göttingen, 1966) S. 696
- 19 Gundlach, K.-H.; Antula, J.:  
Aqueously anodized versus plasma or thermally oxidized Al-(Al-Oxide)-metal sandwiches  
Thin Solid Films 11 (1972) 401
- 20 Simmons, J.G.:  
Generalized thermal J-V characteristics for the electric tunnel effect  
J. Appl. Phys. 35 (1964) 2655
- 21 Kircher, C.J.:  
Superconducting proximity effect of Nb  
Phys. Rev. 168 (1968) 437
- 22 Schwidtal, K.:  
dc and ac Josephson effect in sputtered Nb-NbO<sub>x</sub>-Pb junctions  
J. Appl. Phys. 43 (1972) 202
- 23 Bostock, J.; Mac Vicar, M.L.A.; Arnold, G.B.; Zasadzinski, J.; Wolf, E.L.:  
The current status of experimental tunneling results on niobium  
Proc. 3rd d-f Band Conf, La Jolla, California, 1979 (im Druck)
- 24 Garno, J.P.:  
Oxidation of lead tunnel barriers in a humidity-controlled oxygen-regulated atmosphere  
J. Appl. Phys. 48 (1977) 4627
- 25 Lahiri, S.K.:  
Stress relief and hillock formation in thin lead films  
J. Appl. Phys. 41 (1970) 3172



- 26 F. Kröner:  
priv. Mitteilung
- 27 Fromm, E.; Jehn, H.:  
Gas-Metallreaktionen beim Glühen und Schmelzen von Niob und Tantal  
Metall 19 (1965) 747
- 28 Diepers, H.; Schmidt, O.; Martens, H.; Sun, F.S.:  
A new method of electropolishing niobium  
Phys. Lett 37A (1971) 139
- 29 Young, L.:  
Anodic oxide films  
(Academic Press, London, 1961)
- 30 Campbell, D.S.:  
The deposition of thin films by chemical methods  
in Handbook of Thin Film Technology  
Hrsg L.I. Maissel, R. Glang (Mc Graw-Hill, New York, 1970)
- 31 Kneisel, P.:  
Zur Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes anodisierter Niob-Resonatoren  
von der Hochfrequenz-Feldstärke zwischen 2 GHz und 4 GHz  
Dissertation (Universität Karlsruhe, 1972)  
KfK-1645 (GfK, Karlsruhe, 1972)
- 32 Hickmott, T.W.; Hiatt, W.R.:  
Electrode effects and bistable switching of amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diodes  
Solid-State Electronics 13 (1970) 1033
- 33 Chiou, L.:  
A note on the thickness of anodized niobium oxide films  
Thin Solid Films 8 (1971) R37
- 34 Manfort, Y.; Meissen, A.; Allais, G.; Deschanores, A.; Delavignette, P.:  
Structure and morphology of niobium suboxides  
phys. stat. sol. a 15 (1973) 129
- 35 Greiner, J.H.:  
Josephson tunneling barriers by rf sputter etching in an oxygen plasma  
J. Appl. Phys. 42 (1971) 5151
- 36 Brunner, W.; Heinhold, D.; Hoentsch, J.:  
Eine einfache Temperaturregeleinrichtung für EPR-Spektrometer im Bereich  
von 85 K bis 400 K  
Exper. Technik Physik 26 (1978) 7
- 37 Ziessow, D.:  
On-line Rechner in der Chemie  
(de Gruyter, Berlin, 1973)
- 38 Bevington, P.R.:  
Data reduction and error analysis for the physical sciences  
(McGraw-Hill, New York, 1969)
- 39 Braess, D.:  
Über Dämpfung bei Minimalisierungsverfahren  
Computing 1 (1966) 263

- 40 Young, L.:  
Anodic oxide films on niobium. Thickness, dielectric constant, dispersion,  
reflection minima, formation field strength and surface area  
Can. J. Chem. 38 (1960) 1141
- 41 Banks, D.E.; Blackford, B.L.:  
Superconductive tunneling parameter of strain free Pb films  
Can J. Phys. 51 (1973) 2505
- 42 Bostock, J.; Agyeman, K.; Frommer, M.H.; Mac Vicar, M.L.A.:  
Determining accurate superconducting tunneling energy gaps: Anisotropy  
in single crystal Nb  
J. Appl. Phys. 44 (1973) 5567
- 43 Broom, R.F.:  
Some temperature-dependent properties of niobium tunnel junctions  
J. Appl. Phys. 47 (1976) 5432
- 44 Gärtner, K.; Hahn, A.:  
Eigenschaften von Tunnelkontakten auf den fünfwertigen supraleitenden  
Übergangsmetallen Nb, Ta und V  
Z. Naturforsch. 31a (1976) 861
- 45 Basavaiah, S.; Park, K.C.  
Bistable switching and conduction mechanisms in Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi junctions  
IEEE Trans. ED-20 (1973) 149
- 46 Simmons, J.G.:  
Image forces in metal-oxide-metal tunnel junctions  
in Tunneling Phenomena in Solids  
Hrsg E. Burstein, S. Lundqvist  
(Plenum Press, New York, 1969)
- 47 Stütze, D.; Heusler, K.E.:  
Halbleitereigenschaften anodisch erzeugter Oxidschichten auf Niob  
Z. Phys. Chem. Neue Folge 65 (1969) 201
- 48 Gundlach, K.H.; Kadlec, J.:  
The influence of the oxide film on the current in Al-Al oxide-fatty  
acid monolayer-metal junctions  
Chem. Phys. Lett. 25 (1974) 293
- 49 Adler, J.G.; Straus, J.:  
Observation of localized states in barrier regions of metal-insulator-  
metal tunnel junctions  
Phys. Rev. B 13 (1976) 1377
- 50 Rowell, J.M.:  
Tunneling anomalies  
in Tunneling Phenomena in Solids  
Hrsg E. Burstein, S. Lundqvist  
(Plenum Press, New York, 1969)
- 51 Landau, L.D.; Lifshitz, E.M.:  
Lehrbuch der theoretischen Physik - Quantenmechanik  
(Akademie-Verlag, Berlin, 1965)

- 52 Halbritter, J.:  
On rf residual losses and phonon generation by interfacial quantum me-  
chanic exchange  
Phys. Lett. 49A (1974) 379
- 53 Aymerich-Humet, X.; Serra-Mestres, F.:  
Zero bias anomaly due to elastic tunneling in MIM structures  
phys. stat. sol. a 54 (1979) 655
- 54 Halbritter, J.:  
On electric surface impedance  
Z. Phys. B31 (1978) 19
- 55 Janninck, R.F.; Whitmore, D.H.:  
Electrical conduction in nonstoichiometric  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$   
J. Chem. Phys. 37 (1962) 2750
- 56 Walmsley, D.G.; Wolf, E.L.; Osmun, J.W.:  
Conductance of niobium oxide tunnel barriers  
Thin Solid Films 62 (1979) 61
- 57 Koch, C.C.; Scarbrough, J.O.; Kroeger, D.M.:  
Effects of interstitial oxygen on the superconductivity of niobium  
Phys. Rev. B9 (1974) 888
- 58 Gundlach, K.H.; Simmons, J.G.:  
Range of validity of the WKB tunnel probability, and comparison of ex-  
perimental data and theory  
Thin Solid Films 4 (1969) 61
- 59 Gundlach, K.H.:  
Theory of metal-insulator-metal tunneling for a simple two-band model  
J. Appl. Phys. 44 (1973) 5005
- 60 Geppert, D.V.:  
Theoretical shape of metal-insulator-metal potential barriers  
J. Appl. Phys. 34 (1963) 490
- 61 Jordan-Engeln, G.; Reutter, F.:  
Formelsammlung zur Numerischen Mathematik  
(BI, Mannheim, 1976)