



KfK 4341
Dezember 1987

**Tunneluntersuchungen
an der supraleitenden
Clusterverbindung
Yttriumhexaborid**

R. Schneider
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4341

TUNNELUNTERSUCHUNGEN AN DER SUPRALEITENDEN CLUSTER-
VERBINDUNG YTTRIUMHEXABORID*

R. Schneider

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität (TH)
Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden Tunnelmessungen an dünnen Schichten der supraleitenden Clusterverbindung YB_6 durchgeführt.

Die Herstellung der phasenreinen YB_6 -Schichten, die Übergangstemperaturen bis 7.16 K zeigten, erfolgte durch magnetfeldunterstützte Kathodenzerstäubung eines massiven Kleintargets, dessen Komponenten Yttrium und Bor im Lichtbogen zur Reaktion gebracht wurden und das durch ein Hartlötverfahren unter Vakuum auf einem Sputterkopf befestigt wurde. Eine vakuumseitige Konfiguration quaderförmiger Permanentmagnete ermöglichte die Zerstäubung des Targets mit hoher Leistung.

Durch die elastische Elektronen-Tunnelspektroskopie des supraleitenden Zustandes, in der die Zustandsdichte der Anregungen des Supraleiters abgefragt wird, konnte die Eliashberg-Funktion α^2F des YB_6 bestimmt werden.

Diese Funktion erlaubt die Beantwortung der Frage, die die Motivation zu dieser Arbeit gab: Liefern die Schwingungen des Boruntergitters bei ruhendem Yttriumuntergitter den Hauptbeitrag zur Elektron-Phonon-Kopplung, und sind sie damit für die Supraleitung der Clusterverbindung YB_6 hauptsächlich verantwortlich?

Die Ergebnisse der Tunnelmessungen verneinen diese Frage; sie sagen aus, daß die Elektronen überwiegend an die akustischen Moden, in denen die Bor- und Yttriumatome in Phase schwingen, koppeln und stehen damit im Widerspruch zu einer Theorie der Supraleitung in den Metallhexaboriden von Schell, Winter, Rietschel und Gompf (1982). Obwohl im Experiment kein eindeutiger Hinweis auf die Kopplung nichtakustischer Moden gefunden wurde, tragen auch sie sehr wahrscheinlich zur Kopplung bei, jedoch sehr viel schwächer als die akustischen Phononen

und sehr viel schwächer als theoretisch vorhergesagt.

Die Spektren der inelastischen Elektronen-Tunnelspektroskopie (IETS) an YB_6 spiegeln die Phononenzustandsdichte der Verbindung wider und bestätigen die Bestimmung der Phononmoden und ihrer energetischen Lage in der oben genannten Theorie.

Electron Tunnelling Experiments into the Superconducting
Cluster Compound Yttriumhexaboride

ABSTRACT

In this work, electron tunnelling experiments into superconducting YB_6 films were performed.

Single phase YB_6 films ($T_c \cong 7.1$ K) were prepared by magnetic-field-assisted d.c. sputtering from a small target. The target was produced by co-melting of yttrium and boron in an arc furnace and soldered on a holder in vacuum. The sputtering was assisted by permanent magnets arranged in the vacuum chamber.

The motivation for this work was to test the theoretical prediction: is the electron-phonon coupling of the boron sublattice dominant and are the vibrations of the boron sublattice mainly responsible for superconductivity in YB_6 ?

This question could be answered by the determination of the Eliashberg function α^2F of YB_6 by superconducting electron tunnelling spectroscopy which is essentially a measurement of the quasiparticle density of states of the superconductor. The experimental results indicate substantial electron-phonon coupling for the acoustic modes of the yttrium and boron sublattices and contradict a theory of superconductivity in metal hexaborides by Schell, Winter, Rietschel and Gompf (1982). Although there was no clear experimental indication of coupling of nonacoustic modes, they probably contribute to the electron-phonon coupling, too. However, their contribution is much smaller than that of the acoustic phonons and much smaller than predicted by theory.

The spectra of the inelastic electron tunnelling spectroscopy (IETS) reflect the phonon density of states of YB_6 and confirm the phonons calculated in the above-mentioned theory.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

| | | |
|---------|---|----|
| 1. | EINLEITUNG | 1 |
| 2. | THEORETISCHE GRUNDLAGEN | 5 |
| 2.1 | Theorie der Supraleitung | 5 |
| 2.1.1 | Theorie des schwach koppelnden Supraleiters | 5 |
| 2.1.2 | Theorie des stark koppelnden Supraleiters | 12 |
| 2.2 | Theorie des Quasiteilchentunnelns in schwach und stark koppelnden Supra- leitern | 15 |
| 2.3 | Verfahren zur Inversion der Eliashberg- Gleichungen nach McMillan und Rowell und Galkin, D'yachenko und Svistunov | 22 |
| 3. | EXPERIMENTELLE TECHNIK | 25 |
| 3.1 | Elektronische Meßmethoden | 25 |
| 3.1.1 | Meßverfahren zur Bestimmung der Tunnelzustandsdichte | 25 |
| 3.1.1.1 | Messung der normierten Leitfähigkeit der Tunnelodiode | 25 |
| 3.1.1.2 | Messung der zweiten Ablei- tung der Strom-Spannungs- Charakteristik | 28 |
| 3.2 | Bestimmung der reduzierten Zustands- dichte durch Kombination der ersten und zweiten Ableitungen | 29 |
| 3.3 | Herstellung der YB ₆ -Schichten durch magnetfeldunterstützte Kathoden- zerstäubung | 33 |
| 3.4 | Charakterisierung der YB ₆ -Schichten und Präparation der Tunnelioden | 43 |
| 4. | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 49 |
| 4.1 | Quasiteilchentunneln in YB ₆ -Tunnel- ioden mit natürlicher Oxidbarriere | 49 |
| 4.1.1 | Reduzierte Zustandsdichte und Eliashberg-Funktion des YB ₆ | 49 |
| 4.1.2 | Vergleich mit der theoretischen Vorhersage | 55 |
| 4.1.3 | Das Coulomb-Pseudopotential μ^* | 60 |

| | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| 4.2 Modifikation der Tunnelbarrieren auf YB ₆ durch wenige Monolagen der Metalle Mg, Al, Y oder AlZr | 63 |
| 4.3 Inelastische Elektronen-Tunnel- spektroskopie (IETS) am YB ₆ | 76 |
| 4.3.1 Bestimmung der energetischen Lage der YB ₆ -Phononen | 76 |
| 4.3.2 Einfluß der inelastischen Effekte auf die reduzierte Zustandsdichte des YB ₆ , Korrektur dieses Einflusses und grobe Abschätzung des Beitrags nichtakustischer Phononen zur Eliashberg-Funktion | 80 |
| LITERATURVERZEICHNIS | 92 |

1. EINLEITUNG

Die binäre Borverbindung YB_6 gehört zur Stoffklasse der Metallhexaboride MB_6 . Neben Yttrium kann M ein Alkali- oder Erdalkalimetall (K, Ca, Sr, Ba), ein Lanthanid oder Actinid sein. In den Hexaboriden ordnen sich die Boratome zu einem räumlichen Netzwerk aus B_6 -Oktaedern an, die in den Ecken der kubischen Elementarzelle zentriert sind; in der Mitte des Würfels befindet sich das Metallatom M, das zur Stabilisierung des Bor-Netzwerks erforderlich ist (Abb. 15). Dieser Kristallaufbau mit den beiden ineinander geschachtelten kubischen Metall- und Boruntergittern ist mit der CsCl-Struktur vergleichbar.

Weil die Boratome zu B_6 -Gruppen zusammengefaßt sind, werden die Hexaboride zur weitaus umfangreicheren Stoffklasse der Clusterverbindungen gezählt, zu denen auch die Molybdän-Chalkogenid Chevrel-Phasen gehören, die aus Mo_6Se_8 - oder Mo_6S_8 -Einheiten aufgebaut sind. Viele Chevrel-Phasen werden supraleitend mit Übergangstemperaturen bis 15 K und kritischen Feldern H_{C2} bis 70 T.

Unter den Hexaboriden sind bis heute nur zwei supraleitende Verbindungen bekannt: LaB_6 ($T_C = 0.45$ K) und YB_6 ($T_C = 7.1$ K).

Schell, Winter, Rietschel und Gompf (1982) haben die elektronische Struktur, die Phononenmoden und die Eliashberg-Funktion beider Verbindungen berechnet und sind zu folgenden für die Supraleitung wichtigen Ergebnissen gekommen: Die elektronische Zustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie ist nicht strukturiert.

Die Phononen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 9 Moden bei tiefen Frequenzen, in denen undeformierte Boroktaeder schwingen (drei akustische, drei optische und drei Rotationsmoden) sowie 12 Moden bei hohen Frequenzen, in denen das Metalluntergitter ruht und die Boroktaeder deformiert werden. Da die

Nichtdeformationsmoden im YB_6 tiefer liegen als im LaB_6 und die Elektron-Phonon-Kopplung im YB_6 etwas stärker ist, sind die Übergangstemperaturen aufgrund des näherungsweise exponentiellen Zusammenhangs zwischen Elektron-Phonon-Kopplung und T_c stark verschieden.

Beide Supraleiter sind schwach koppelnd; die Schwingungen des Boruntergitters liefern den Hauptbeitrag zum McMillan-Parameter λ , so daß hauptsächlich das Boruntergitter für die Supraleitung beider Verbindungen verantwortlich ist.

Die Autoren sehen die supraleitenden Hexaboride als Modellsubstanzen für die weitaus komplizierteren Molybdän-Chalkogenid Chevrel-Phasen an, so daß ihre Ergebnisse auch Rückschlüsse auf die Elektron-Phonon-Kopplung in diesen Clustersubstanzen zulassen sollten.

Um die Frage nach dem Beitrag der einzelnen Phononenmoden zur Eliashberg-Funktion und damit zur Supraleitung der Hexaboride auch durch das Experiment zu beantworten, sollten in der vorliegenden Arbeit Tunneluntersuchungen an einem Metallhexaborid durchgeführt werden.

Die Methode nutzt das elastische Tunneln der Quasiteilchen des Supraleiters zwischen den Elektroden einer Tunnelodiode, die durch eine dünne Oxidbarriere getrennt sind, aus, um die phononeninduzierten Strukturen in der Zustandsdichte des Supraleiters zu messen (Giaever, Hart und Megerle, 1962). In Kombination mit der Theorie des stark koppelnden Supraleiters (Eliashberg, 1960) kann aus der gemessenen phononeninduzierten Struktur die Eliashberg-Funktion bestimmt werden (McMillan und Rowell, 1965; Galkin, D'yachenko und Svistunov, 1974).

Die Tunnelmessungen wurden am Hexaborid mit der wesentlich höheren Übergangstemperatur, nämlich YB_6 , durchgeführt, weil die Stärke der Phononenstruktur (bei vergleichbaren Debyetemperaturen

beider Substanzen) proportional zum Quadrat der Übergangstemperatur ist und beim YB_6 immerhin in der Größenordnung von einigen Prozent zu erwarten war.

Als Tunnelbarriere wurde zunächst das natürliche Oxid der YB_6 -Filme verwendet. Für die zuvor beschriebene Methode ist es besonders günstig, wenn die Leitfähigkeit der Tunneldiode nur extrem langsam mit wachsender Spannung ansteigt und die weiter unten näher diskutierten inelastischen Effekte schwach sind. Zwar erfüllt die natürliche Oxidbarriere des YB_6 die erste Bedingung schon recht gut, nicht jedoch die zweite im Bereich der hochenergetischen Deformationsmoden.

Deshalb wurde durch Anwendung der Overlayertechnik (Rowell, Gurvitch und Geerk, 1981) zur Herstellung künstlicher Tunnelbarrieren auf YB_6 versucht, den Anstieg noch zu verlangsamen und besonders die inelastischen Effekte abzuschwächen. In situ wurden dazu dünne metallische Filme aus Mg, Al, Y oder AlZr in einer Dicke von 1 bis 10 nm auf die zuvor deponierte YB_6 -Schicht aufgesputtert und anschließend an Luft oxidiert. Anhand der Leitfähigkeitscharakteristiken der Overlayer-Dioden wurde auf die Benetzung der YB_6 -Oberfläche mit den genannten Materialien, auf die qualitative Zusammensetzung sowie Höhe und Breite der Barriere rückgeschlossen.

Neben dem Beitrag elastisch tunnelnder Elektronen zur Leitfähigkeit der Tunneldiode gibt es einen zweiten durch Elektronen, die inelastisch tunneln: liegt zwischen den Elektroden eine Spannung V , so wird bei einer Energie $eV = \hbar\omega$ ein zusätzlicher Tunnelkanal für inelastisch tunnelnde Elektronen geöffnet, die in der Barriere oder den angrenzenden Metalloberflächen ein reales Phonon oder eine Schwingung organischer Verunreinigungsmoleküle der Energie $\hbar\omega$ anregen. Dieser Prozeß äußert sich in einer stufenförmigen Erhöhung der Tunnelleitfähigkeit bei der Spannung V in der Größenordnung 1 Prozent.

Darauf beruht die "Stufenspektroskopie", die vor allem dazu angewandt wird, die Energie von Phononen in Halbleitern zu bestimmen (Esaki und Miyahara, 1960) oder die Schwingungsmoden organischer Moleküle in der Barriere, vergleichbar mit den optischen Methoden der Infrarot- und Raman-spektroskopie, zu untersuchen (IETS: Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy; Jaklevic und Lambe, 1966).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stufenspektroskopie zur experimentellen Bestimmung der Energie der Phononenmoden des YB_6 ausgenutzt; die Messung wird mit der berechneten Energie der Moden im YB_6 und mit der durch inelastische Neutronenstreuung gemessenen verallgemeinerten Phononenzustandsdichte des LaB_6 verglichen (Schell et al., 1982).

Ferner wird gezeigt, wie die Temperaturverschmierung und die Beeinflussung der stärksten inelastischen Effekte durch die Supraleitung des YB_6 berücksichtigt werden müssen, um die Zustandsdichte des Supraleiters korrekt zu bestimmen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Theorie der Supraleitung

2.1.1 Theorie des schwach koppelnden Supraleiters

Die wesentliche physikalische Idee zur Erklärung der Supraleitung in einem mikroskopischen Bild ist eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen in der Umgebung der Fermienergie.

1956 zeigte Cooper, daß bei $T=0$ zwei energetisch über der Fermienergie liegende Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin einen gebundenen Paarzustand $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$ bilden, wenn zwischen ihnen ein schwaches anziehendes Potential wirksam ist, das in seiner Reichweite auf die Umgebung der Fermienergie beschränkt bleibt.

Bardeen, Cooper und Schrieffer (1957) (BCS) übertrugen die Vorstellung der Paarbildung auf ein Vielelektronensystem, um den supraleitenden Grundzustand bei $T=0$ zu konstruieren. In diesem makroskopischen Quantenzustand sind alle Elektronen in der Umgebung der Fermikante zu Paaren korreliert: für alle Impulse \vec{k} sind die Einteilchenzustände $\vec{k}\uparrow$ und $-\vec{k}\downarrow$ entweder beide besetzt oder beide unbesetzt.

Soweit heute bekannt, ist die Ursache der Anziehung der Elektronen die Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen: ein Elektron streut aus dem Anfangszustand $-\vec{k}$ in den Endzustand $-\vec{k}-\vec{q}$ unter Emission eines virtuellen Phonons mit Impuls \vec{q} und Energie $\omega_{\vec{q}}$, das vom Elektron \vec{k} unter Streuung in den Zustand $\vec{k}+\vec{q}$ absorbiert wird. Der Austausch eines virtuellen Phonons streut also in der Umgebung der Fermikante ein Elektronenpaar $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$ in den Paarzustand $(\vec{k}+\vec{q}\uparrow, -\vec{k}-\vec{q}\downarrow)$.

Für das Matrixelement $V_{\vec{k}, \vec{k}+\vec{q}}$ der attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung gilt (Fröhlich, 1950):

$$V_{k, k+q} = \frac{2\omega_q |g_q|^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})^2 - \omega_q^2} .$$

g_q ist die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante, die die Streuung eines Elektrons aus dem Zustand \vec{k} in den Zustand $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ durch Emission oder Absorption eines Phonons mit Impuls \vec{q} beschreibt.

$V_{k, k+q}$ ist negativ, wenn $|\epsilon_k - \epsilon_{k+q}| < \omega_q$. Attraktiv ist die Wechselwirkung also nur dann, wenn sich die Energieänderungen der Elektronen bei Austausch eines Phonons um weniger als die Energie des ausgetauschten Phonons von der Fermienergie ϵ_F unterscheiden. Aus

$$\begin{aligned} \epsilon_k &\cong \epsilon_{k+q} \cong \epsilon_F \text{ folgt} \\ V_q &\cong - \frac{2|g_q|^2}{\omega_q} . \end{aligned}$$

In der BCS-Theorie wird dieser Ausdruck drastisch vereinfacht: Die Elektron-Phonon-Kopplung wird als energieunabhängig angesehen, so daß

$$V_{k, k'} = \begin{cases} -V = \text{konstant für } |\epsilon_k|, |\epsilon_{k'}| \leq \omega_c \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Dieses BCS-Potential ist instantan; es stellt eine gute Näherung für schwach koppelnde Supraleiter dar, deren Kopplungsstärke $N(0) \cdot V$ die Bedingung $N(0) \cdot V \ll 1$ erfüllt ($N(0)$: elektronische Zustandsdichte des Normalleiters an der Fermikante).

Das zentrale Ergebnis der BCS-Theorie ist die Gapgleichung für $T = 0$:

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{kk'} \sqrt{h_{k'} (1 - h_{k'})} .$$

Sie folgt aus der Bedingung, den Erwartungswert der Besetzungszahl eines Paarzustandes, die Paarbesetzungszahl $h_{\mathbf{k}}$, so zu bestimmen, daß die Energie des BCS-Grundzustandes minimal wird.

Die Gapgleichung hat die Lösung

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_0 & \text{für } |\varepsilon_{\mathbf{k}}| \leq \omega_c \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Für Δ_0 gilt:

$$\Delta_0 = \frac{\omega_c}{\sinh\left(\frac{1}{N(0) \cdot V}\right)}$$

$\approx 2\omega_c \exp\left(-\frac{1}{N(0) \cdot V}\right)$ im Fall schwacher Kopplung.

Die Paarbesetzungszahl erfüllt die Gleichung

$$h_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) .$$

$E_{\mathbf{k}}$ ist die Quasiteilchenenergie im supraleitenden Zustand. Das ist die Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Quasiteilchen im Zustand $(\vec{k}\uparrow)$ zu erzeugen: der Einelektronenzustand $(\vec{k}\uparrow)$ ist mit Wahrscheinlichkeit 1 besetzt, der Partnerzustand mit Wahrscheinlichkeit 1 unbesetzt. Gegenüber dem BCS-Grundzustand liegt also ein angeregter Zustand vor, bei dem der Paarzustand $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$ ausgelassen ist. Solche Einteilchenanregungen werden dadurch erzeugt, daß entweder ein Teilchen weggenommen oder hinzugefügt wird. Eine experimentelle Verwirklichung ist das Einteilchen-Tunneln.

Das Dispersionsgesetz für $E_{\mathbf{k}}$, aufgetragen in Abb. 1 in der Umgebung des Fermiimpulses k_F , lautet:

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} .$$

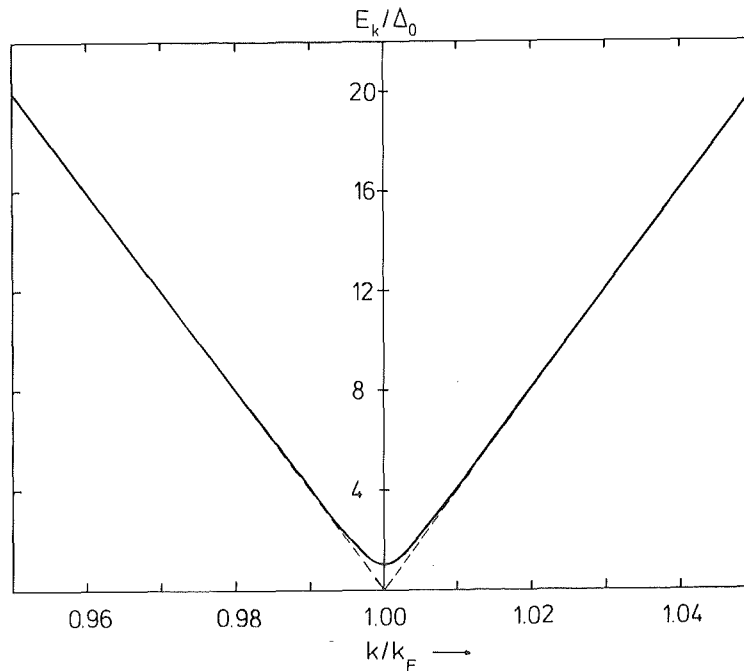


Abbildung 1: Dispersionsrelation für die Quasiteilchen des Supraleiters in der Umgebung der Fermikante. Es liegt eine Superposition loch- und teilchenartiger Anregungen vor. Zum Vergleich ist die Dispersionsrelation freier Quasiteilchen gestrichelt eingezeichnet. Unterhalb k_F sind die Anregungen freier Quasiteilchen lochartig, oberhalb teilchenartig.

Das Minimum dieser Funktion, Δ_0 , hat die Bedeutung einer Energielücke, die den Grundzustand vom Spektrum der angeregten Zustände trennt. Um ein Quasiteilchen im Supraleiter zu erzeugen, muß mindestens die Energielücke Δ_0 aufgebracht werden.

Aus der Dispersionsrelation läßt sich die Zustandsdichte $N(E)$ der Quasiteilchen des Supraleiters bestimmen, die im Tunnelexperiment gemessen werden kann:

$$N(E) = N(0) \cdot \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}}, \quad E \geq \Delta_0 \quad (\text{Abb. 2}).$$

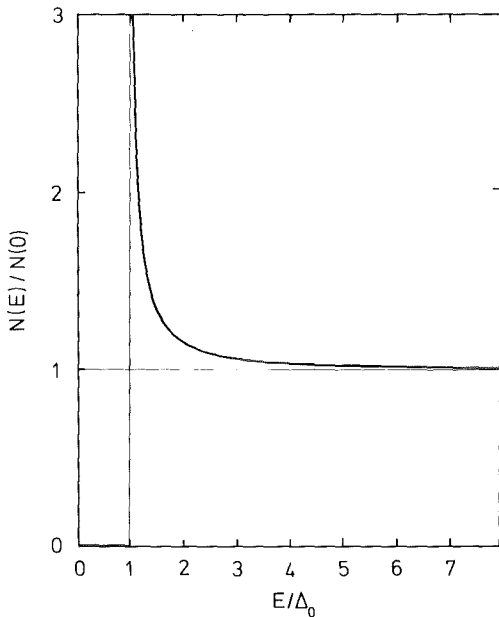


Abbildung 2:

Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter. Die Wurzelsingularität bei Δ_0 ist so ausgeprägt, daß sich die Funktion für einfache Modellrechnungen durch Überlagerung einer Stufenfunktion und einer δ -Funktion unter Erhaltung der Fläche approximieren läßt:

$$\frac{N(E)}{N(0)} \cong \Theta(E-\Delta_0) + \Delta_0 \delta(E-\Delta_0)$$

(Geerk, private Mitteilung).

$N(E)$ besitzt bei $E=\Delta_0$ eine Wurzelsingularität, die durch Anhäufung der aus der Energielücke verdrängten Einteilchenzustände am Rand der Lücke entsteht. Für $E \gg \Delta_0$ wird die Zustandsdichte gleich der des Normalleiters an der Fermikante.

Bei endlicher Temperatur $T \neq 0$ werden Quasiteilchen thermisch angeregt. Um die temperaturabhängige Paarbesetzungszahl und die Verteilungsfunktion f_k der Quasiteilchen zu bestimmen, muß die Freie Energie des Systems minimalisiert werden. Daraus folgt die Gapgleichung des BCS-Supraleiters für $T \neq 0$:

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{kk'} \sqrt{\epsilon_{k'} (1 - \epsilon_{k'})} (1 - 2 f_{k'}) \quad .$$

f_k ist die Fermi-Verteilung in den Quasiteilchenenergien E_k :
 $f_k \equiv f(E_k)$.

Die Gapgleichung führt auf eine implizite Gleichung für das temperaturabhängige Energiegap $\Delta(T)$, dessen Verlauf in Abb. 3 dargestellt wird. Daraus folgt die Existenz einer kritischen

Temperatur T_c , bei der Δ verschwindet. Für schwache Kopplung gilt:

$$k_B T_c = 1.13 \omega_c \exp \left(- \frac{1}{N(0)V} \right) .$$

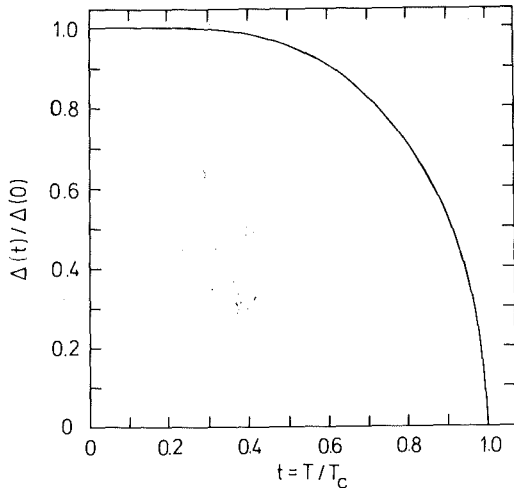


Abbildung 3:

BCS-Temperaturabhängigkeit des Energiegaps: Für $T \leq 0.5 T_c$ ist $\Delta(T) \approx \Delta(0)$. Für $T \approx T_c$ läßt sich der Verlauf durch $\Delta(t) \approx 1.8 \Delta(0) (1-t)^{1/2}$ approximieren.

Damit ergibt sich eine universelle Beziehung zwischen der kritischen Temperatur T_c und der Energielücke Δ_0 :

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.53 .$$

Dieser Wert ist für schwach koppelnde Supraleiter charakteristisch. $2\Delta_0/k_B T_c$ kann im Tunnelexperiment bestimmt werden. Die BCS-Vorhersage trifft auf Supraleiter wie Al (3.53), $Tl_{0.9}Bi_{0.1}$ (3.58), Tl (3.60), In (3.68) und Sn (3.70) recht genau zu. Andere Supraleiter, wie Pb (4.30) und Hg (4.61), haben deutlich höhere Werte (Werte nach Wolf, 1985), und ihre Quasiteilchen-Zustandsdichte weicht signifikant von der BCS-Zustandsdichte ab. Sie sind stark koppelnd und müssen durch die Theorie des stark koppelnden Supraleiters beschrieben werden.

Unter Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung der Elektronen muß in der BCS-Theorie eine effektive Wechselwirkung einge-

führt werden, die sich aus dem schon bekannten Phononenanteil und einem Coulomb-Anteil zusammensetzt:

$$V_{k,k'}^{\text{eff}} = V_{k,k'} + V_{k,k'}^{\text{C}}$$

Analog zu $V_{k,k'}$ wird $V_{k,k'}^{\text{C}}$ unterhalb einer Abschneideenergie ω_m , die mit der Fermienergie vergleichbar ist, konstant gesetzt:

$$V_{k,k'}^{\text{C}} = \begin{cases} V_{\text{C}} & \text{für } |\epsilon_k|, |\epsilon_{k'}| \leq \omega_m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Lösung der temperaturabhängigen Gapgleichung für das "Zweikastenpotential" $V_{k,k'}^{\text{eff}}$ führt zu

$$k_{\text{B}} T_{\text{C}} = \omega_{\text{C}} \exp\left(-\frac{1}{\mu - \mu^*}\right) \quad \text{mit}$$

$$\mu = N(0) \cdot V \quad \text{und}$$

$$\mu^*(\omega_{\text{C}}) = \frac{\mu_{\text{C}}(\omega_m)}{1 + \mu_{\text{C}}(\omega_m) \cdot \ln \frac{\omega_m}{\omega_{\text{C}}}}, \quad \mu_{\text{C}} = N(0) \cdot V_{\text{C}}$$

μ^* heißt Coulomb-Pseudopotential oder reduziertes Coulomb-Potential (Morel und Anderson, 1962), weil die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung auf die der Elektron-Phonon-Wechselwirkung reduziert und der Bereich der Coulomb-Abstoßung zwischen ω_{C} und ω_m durch Ersetzen des Coulomb-Potentials μ_{C} durch ein Pseudopotential μ^* berücksichtigt wurde.

Die Einführung des Pseudopotentials hat eine erhebliche Vereinfachung der analytischen Behandlung der Eliashberg-Gleichungen zur Folge, die in der Theorie des stark koppelnden Supraleiters die zentrale Rolle spielen.

2.1.2 Theorie des stark koppelnden Supraleiters

Zwei Effekte, die sich auf die Eigenschaften eines Supraleiters auswirken können, sind in der BCS-Theorie des schwach koppelnden Supraleiters nicht berücksichtigt: die endliche Lebensdauer der Quasiteilchen (Quasiteilchendämpfung) und die Retardierung (d.h. Zeitabhängigkeit) der Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen.

Durch starke Elektron-Phonon-Kopplung ist die Lebensdauer $\tau_{\vec{k}}$ eines Quasiteilchens im Zustand \vec{k} sehr kurz. Die nach der Unschärferelation damit verbundene Energieunschärfe $\Delta E_{\vec{k}} \sim 1/\tau_{\vec{k}}$ kann deshalb mit der Quasiteilchenenergie $E_{\vec{k}}$ vergleichbar sein, d.h., die BCS-Dispersionsrelation wird fragwürdig und damit das Quasiteilchenkonzept, das auf langer Lebensdauer und scharf definierter Energie beruht.

Ist die Schallgeschwindigkeit, mit der ein Phonon im Festkörper propagiert, klein im Vergleich zur Fermigeschwindigkeit, so kann ein emittiertes Phonon auf der elektronischen Zeitskala nur mit zeitlicher Verzögerung absorbiert werden. Wechselwirkungen, die in der Zeit retardiert sind, müssen durch die Methode der Greenschen Funktionen behandelt werden.

Eine Theorie des Supraleiters mit starker Kopplung, die die beiden genannten Effekte berücksichtigt, wurde von Eliashberg (1960) veröffentlicht. Unter Ausnutzung des Theorems von Migdal (1958) entwickelte er die Greensche Funktion des stark koppelnden Supraleiters in einer Störungstheorie unendlicher Ordnung.

Das Migdalsche Theorem ist für alle Nichtübergangsmetalle erfüllt, ist aber für Systeme mit flachen Energiebändern an der Fermikante (A15-Verbindungen, Schwer-Fermion-Systeme) oder geringer Elektronenkonzentration (entartete Halbleiter) fraglich.

Nach Eliashberg gelten bei $T=0$ für die Gapfunktion oder das Paarpotential $\Delta(\omega)$ (ω : von der Fermienergie aus gemessene Anregungsenergie) und die Renormierungsfunktion $Z(\omega)$ der

Einteilchenenergien die folgenden gekoppelten Integralgleichungen, die auch Eliashberg-Gleichungen genannt werden:

$$\Delta(\omega) \cdot Z(\omega) = \int_{\Delta_0}^{\infty} d\omega' P(\omega') \cdot K_+(\omega, \omega') - \mu^*(\omega_c) \int_{\Delta_0}^{\omega_c} d\omega' P(\omega')$$

$$[1-Z(\omega)] \cdot \omega = \int_{\Delta_0}^{\infty} d\omega' N(\omega') K_-(\omega, \omega') \quad ,$$

worin

$$P(\omega) = \text{Re} \frac{\Delta(\omega)}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega)}}$$

$$N(\omega) = \text{Re} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega)}}$$

und

$$K_{\pm}(\omega, \omega') = \int_0^{\infty} d\Omega \alpha^2(\Omega) F(\Omega) \left(\frac{1}{\omega' + \omega + \Omega - i\delta} \pm \frac{1}{\omega' - \omega + \Omega - i\delta} \right) .$$

ω_c ist eine obere Abschneideenergie; man wählt $\omega_c \approx 5 \dots 10 \omega_D$. (ω_D : Debyeenergie), um sicher zu sein, daß oberhalb ω_c nur noch die Coulomb-Abstoßung wirksam ist. Die einzigen materialabhängigen Größen in den Eliashberggleichungen sind das bereits bekannte Coulomb-Pseudopotential und die Eliashberg-Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. $\alpha^2(\omega)$ ist die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion und $F(\omega)$ die Phononenzustandsdichte. $\alpha^2F(\omega)$ ist die für einen Energietransfer ω zwischen Elektronen und Phononen über die Fermifläche gemittelte Elektron-Phonon-Kopplung und beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Streuung von Elektronen aus Zuständen \vec{k} nach \vec{k}' durch Absorption oder Emission eines realen Phonons der Energie $\omega = |\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}}|$.

Ein Maß der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung ist der dimensionslose McMillan-Parameter λ (McMillan, 1968), der der

Kopplungsstärke $N(0)V$ des BCS-Modells entspricht:

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad .$$

Mittelwerte energieabhängiger Funktionen $f(\omega)$, die mit der Eliashberg-Funktion zu gewichten sind, werden nach folgender Vorschrift berechnet:

$$\langle f(\omega) \rangle = \frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} f(\omega) d\omega \quad .$$

Für $f(\omega) \equiv \omega$ erhält man eine mittlere Phononenenergie. $f(\omega) \equiv \omega^2$ liefert den Mittelwert über das Quadrat der Phononenenergien, und die Größe $\omega_{\log} = \exp \langle \ln \omega \rangle$ ergibt sich aus $f(\omega) \equiv \ln \omega$.

Den energieabhängigen Verlauf der effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung spiegelt der Realteil $\Delta_1(\omega)$ der komplexen Gapfunktion $\Delta(\omega)$ wider, der die Paarbindungsenergie darstellt. $\Delta_1(\omega)$ ist zusammen mit dem Imaginärteil $\Delta_2(\omega)$ in Abb. 4 für den Fall dargestellt, daß $\alpha^2 F(\omega)$ aus einem Peak bei ω_0 besteht (Scalapino, Schrieffer und Wilkins, 1966).

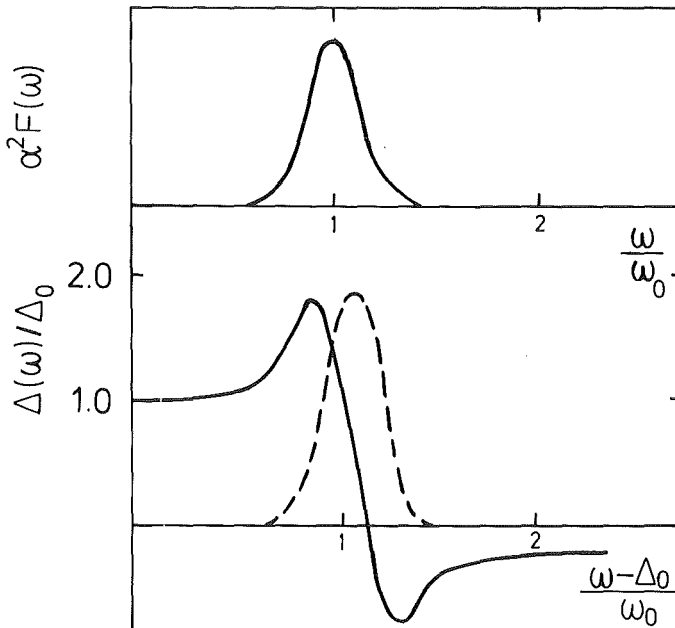


Abbildung 4:

Einfluß eines Peaks in der Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F$ auf Realteil Δ_1 (durchgezogene Kurve) und Imaginärteil Δ_2 (gestrichelte Kurve) der energieabhängigen Gapfunktion $\Delta(\omega)$. Es ist $\Delta_1(\Delta_0) = \Delta_0$.

Die in den Eliashberg-Gleichungen definierte Funktion $N(\omega)$ hat die Bedeutung der effektiven Tunnelzustandsdichte des stark koppelnden Supraleiters. Der Unterschied zur BCS-Zustandsdichte besteht darin, daß das konstante Energiegap Δ_0 durch die komplexe energieabhängige Gapfunktion $\Delta(\omega)$ ersetzt wird. $N(\omega)$ ist proportional der Leitfähigkeit einer Tunnelodiode (Supraleiter-Isolator-Normalleiter), die im Tunnelexperiment gemessen wird. Darauf beruht eine wichtige Anwendung der Eliashberg-Gleichungen: die Bestimmung der materialabhängigen Größen $\alpha^2 F$ und μ^* aus Tunnelspektren.

2.2 Theorie des Quasiteilchentunnelns in schwach und stark koppelnden Supraleitern

Liegt zwischen den Elektroden einer Tunnelodiode des Aufbaus Metall-Isolator-Metall eine Gleichspannung V , so kann zwischen den Metallen aufgrund des Tunneleffekts ein elektrischer Strom I fließen.

Sind beide Metalle normalleitend (NIN-Struktur der Tunnelodiode), so ist die I-V-Charakteristik bei einigen mV Spannung näherungsweise linear und verläuft für höhere Spannungen (bis ca. 2 V) näherungsweise mit der dritten Potenz der Spannung (exakt gilt dieser Verlauf nur unter Annahme einer trapezförmigen Barriere (Simmons, 1963)).

Ist wenigstens ein Metall supraleitend (SIN oder SIS), so zeigt die I-V-Charakteristik Nichtlinearitäten, die in der differentiellen Leitfähigkeit dI/dV der Diode deutlich sichtbar werden und in Zusammenhang mit der Quasiteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters stehen (Giaever, 1960a, 1960b).

Diese Beobachtungen können in dem von Bardeen 1962 vorgeschlagenen Halbleitermodell eines Supraleiters qualitativ und quantitativ erklärt werden. Das Modell nutzt die Analogie der Quasiteilchen-Beschreibung eines Supraleiters und der Elektron-Loch-Anregungen eines Halbleiters aus: es wird angenommen,

daß sich die Quasiteilchen-Zustandsdichte symmetrisch um die Fermikante aufspaltet, so daß bei tiefen Temperaturen $k_B T \ll \Delta$ die Quasiteilchen-Zustände oberhalb der Fermienergie eine Besetzungswahrscheinlichkeit kleiner als $f(2\Delta) \approx \exp(-2\Delta/k_B T)$ haben, während die Zustände unterhalb besetzt sind, mit Ausnahme der thermisch angeregten "Löcher". Der Supraleiter wird also bei endlicher Temperatur wie ein Halbleiter im Eigenleitungsbereich beschrieben. Da das Modell auf dem Quasiteilchenbild beruht, ist seine Gültigkeit auf schwach koppelnde Supraleiter beschränkt.

In Abb. 5 sind in der Umgebung der Fermikante die Zustandsdichten der Metalle 1 und 2 von NIN-, SIN- und SIS-Tunneldioden zusammen mit den resultierenden I-V-Charakteristiken dargestellt. Durch Anlegen einer Spannung V werden die Fermienergien beider Metalle um $e \cdot V$ (e : Elementarladung) gegeneinander verschoben, und ein elastischer Tunnelprozeß von Elektronen kann stattfinden, wenn sich besetzte Zustände des einen Metalls und unbesetzte Zustände des anderen Metalls gegenüberliegen. Die verbotenen Zonen liegen in einer Breite 2Δ um die Fermikante.

Der Strom in der SIN-Tunneldiode (Abb. 5b) unterhalb Δ_1/e , der für $T=0$ völlig verschwindet, resultiert aus der thermischen Besetzung elektronischer Zustände oberhalb E_{F2} im Normalleiter N und von Löchern in den besetzten Zuständen unterhalb E_{F1} in S .

Bei $e \cdot V = \Delta_1$ steigt der Strom steil an, weil $N_2(E)$ die Wurzelsingularität von $N_1(E)$ kreuzt, wo die Dichte der unbesetzten Zustände besonders hoch ist. Für $T=0$ ist der Anstieg sehr scharf, für $T \neq 0$ ist er durch die $\sim 3.5 k_B T$ -Breite der Fermikante des Normalleiters verschmiert. Oberhalb Δ_1/e geht die Charakteristik allmählich in den linearen Verlauf über.

In der SIS-Tunneldiode (Abb. 5c) verschwindet der Strom bei $T=0$ unterhalb $(\Delta_1 + \Delta_2)/e$, wo ein steiler Anstieg erfolgt, völlig. Bei endlicher Temperatur wird in diesem Bereich der Tunnelstrom

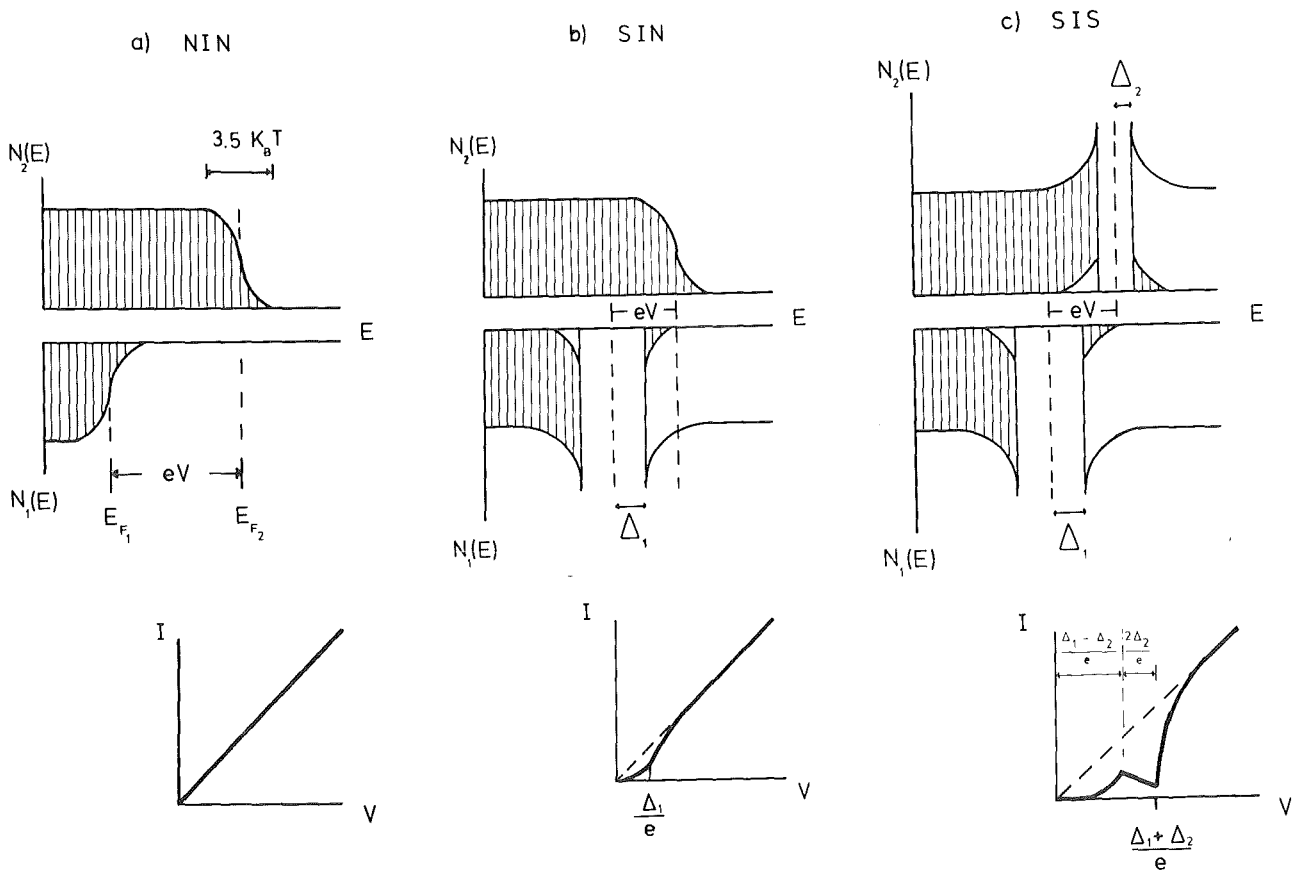


Abbildung 5: Strom-Spannungs-Charakteristik von Tunnelnennen im Halbleitermodell

- a. beide Metalle normaleleitend (NIN)
- b. ein Metall supraleitend (SIN)
- c. beide Metalle supraleitend (SIS)

Es bedeuten: $N(E)$ die Zustandsdichte, E_F die Fermienergie und Δ das Energiegap. $3.5 k_B T$ ist die Temperaturverschmierung der Zustandsdichte des Normalleiters an der Fermikante.

thermisch aktiviert mit einer Spitze bei $(\Delta_1 - \Delta_2)/e$ ($\Delta_1 > \Delta_2$), gefolgt von einem Bereich negativen Widerstandes. Auch bei $T \neq 0$ sind der steile Stromanstieg und die Stromspitze nicht thermisch verschmirt, so daß aus ihren Lagen auf der Spannungsachse die Energielücken beider Supraleiter exakt bestimmt werden können.

Die Berechnung des Tunnelstroms erfolgt in einem Transfer-Hamiltonian-Formalismus: die durch die Barriere getrennten Metalle können wegen der geringen Durchlässigkeit der Barriere als nahezu unabhängig betrachtet werden; ihre schwache Kopplung wird durch einen Stör-Hamiltonian berücksichtigt.

Nach der Goldenen Regel gilt für die Übergangsrate w_{12} aus einem gegebenen Zustand mit Energie E_1 in einem Satz von Zuständen der Energie E_2 und Dichte $N(E_2)$:

$$w_{12} \sim |T_{12}|^2 N(E_2) (1-f(E_2)) \delta(E_2-E_1) \quad ,$$

worin das Tunnelmatrixelement T_{12} das Matrixelement des Stromdichteoperators j bedeutet:

$$T_{12} = -i\hbar \langle 2 | j | 1 \rangle$$

T_{12} ist allein durch den Überlapp des Anfangs- und Endzustandes in der Barriere bestimmt, also unabhängig davon, ob die Metalle normal- oder supraleitend sind.

Für den im Tunnelexperiment gemessenen Strom gilt:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |T_{12}|^2 N_1(E-eV) N_2(E) [f(E-eV) - f(E)] dE \quad .$$

Für $T=0$ vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} |T_{12}|^2 N_1(E-eV) N_2(E) dE$$

Für den Fall, daß beide Metalle normalleitend sind, können die Zustandsdichten durch ihren Wert für die Fermienergie, die als Energienullpunkt gewählt wird, ersetzt werden; die Näherung ist um so besser, je kleiner die Zustandsdichteänderungen auf einer meV-Skala sind. Nimmt man weiterhin an, daß das Tunnelmatrixelement im meV-Bereich eine vernachlässigbare Energieabhängigkeit zeigt, so erhält man ein lineares Verhalten:

$$I_{NN} = G_N \cdot V$$

G_N ist die Leitfähigkeit $(dI/dV)_N$ der Tunneldiode für normalleitende Elektroden; sie ist gleich dem Kehrwert des Tunnelwiderstandes r_N , und es gilt:

$$G_N \sim |T_{12}|^2 N_1(o) N_2(o)$$

(Zu höheren Energien hin zeigt T_{12} eine lineare Energieabhängigkeit, die zu einem V^2 -Verhalten der Leitfähigkeit und zu dem bereits erwähnten V^3 -Verhalten des Tunnelstroms führt).

Ist ein Metall supraleitend und wird seine Quasiteilchenzustandsdichte als $N(o) \cdot N_{BCS}(E)$ geschrieben, so gilt:

$$I_{SN} = \frac{G_N}{e} \int_0^{eV} N_{BCS}(E) dE \quad .$$

Die Leitfähigkeit $G_S = (dI/dV)_S$ ist in diesem Fall zu $N_{BCS}(E)$ direkt proportional:

$$G_S = G_N \cdot N_{BCS}(eV=E) \quad .$$

Um die Quasiteilchenzustandsdichte $N_{BCS}(E)$ des Supraleiters direkt zu erhalten, wird die normierte Leitfähigkeit σ der Tunneldiode gebildet:

$$\sigma = \frac{G_S}{G_N} = \frac{(dI/dV)_S}{(dI/dV)_N} = N_{BCS}(E)$$

(Die Bildung der normierten Leitfähigkeit kann als Korrektur der Leitfähigkeit G_S um ihren normalleitenden Untergrund G_N aufgefaßt werden. Im Gegensatz zu anderen spektroskopischen Methoden, z.B. Röntgenspektroskopie, erfolgt die Korrektur des Untergrundes in der Tunnelspektroskopie nicht durch Subtraktion, sondern durch Quotientenbildung).

Die Vernachlässigung der Energieabhängigkeit des Tunnelmatrixelementes, m.a.W. der Spannungsabhängigkeit der Höhe der Tunnelbarriere, ist für die Gültigkeit obiger Gleichung keine notwendige Bedingung; sie läßt sich auch dann noch exakt herleiten, wenn eine lineare Energieabhängigkeit von T_{12} angenommen wird

(Geerk, private Mitteilung).

Bei endlicher Meßtemperatur T nahe Null wird die Zustandsdichte mit der negativen Ableitung einer um $e \cdot V$ auf der Energieskala verschobenen Fermifunktion gefaltet:

$$\sigma(e \cdot V) = \int_{-\infty}^{\infty} N_{\text{BCS}}(E) \cdot K(E, e \cdot V) dE,$$

wobei

$$K(E, e \cdot V) = - \frac{\partial}{\partial E} f(E - e \cdot V) = \beta \frac{\exp[\beta(E - e \cdot V)]}{(1 + \exp[\beta(E - e \cdot V)])^2},$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

$K(E, e \cdot V)$ hat die Form einer Glockenkurve, die für $T \rightarrow 0$ in eine δ -Funktion übergeht, mit Maximum $\beta/4$ bei $e \cdot V$ und der Halbwertsbreite $3.5 k_B T$. $3.5 k_B T$ ist also die natürliche Auflösungsgrenze zur Bestimmung der Quasiteilchen-Zustandsdichte durch SIN-Dioden. Bei üblichen Meßtemperaturen um 1 K beträgt die thermische Verschmierung von $N_{\text{BCS}}(E)$ weniger als 0.4 meV und kann in der Regel vernachlässigt werden.

Für stark koppelnde Supraleiter ergibt sich für den Tunnelstrom ein Ausdruck, der formal mit dem zuvor angegebenen identisch ist, aber mit dem Unterschied, daß die Quasiteilchen-Zustandsdichte $N_{\text{BCS}}(E)$ durch eine effektive Tunnelzustandsdichte $N_T(\omega)$ ersetzt werden muß (vgl. 2.1.2) (Scalapino et al., 1966):

$$N_T(\omega) = \text{Re} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega)}}$$

Für $\Delta(\omega) \equiv \Delta_0$ ist dies das BCS-Resultat $N_{\text{BCS}}(\omega)$.

Wie ein Peak in der Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ bei ω_0 $N_T(\omega)$ über die energieabhängige Gapfunktion $\Delta(\omega)$ beeinflusst, zeigt eine Reihenentwicklung für $\omega > |\Delta(\omega)|$:

$$N_T(\omega) \cong 1 + \frac{\Delta_1^2(\omega)}{2\omega^2} - \frac{\Delta_2^2(\omega)}{2\omega^2} .$$

Die Abnahme von Δ_1 und das Maximum von Δ_2 in der Nähe von $\omega_0 + \Delta_0$ infolge der resonanten Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Abb. 4) führt zu einem scharfen Abfall in $N_T(\omega)$ in der Nähe von $\omega_0 + \Delta_0$, wie in Abb. 6b gezeigt wird. Da $N_T(\omega)$ der Leitfähigkeit $G_S = (dI/dV)_S$ der Tunneldiode direkt proportional ist, gibt die Ableitung $dG_S/dV = (d^2I/dV^2)_S$ durch ein Minimum die Lage des Peaks in $\alpha^2F(\omega)$ an (Abb. 6c).

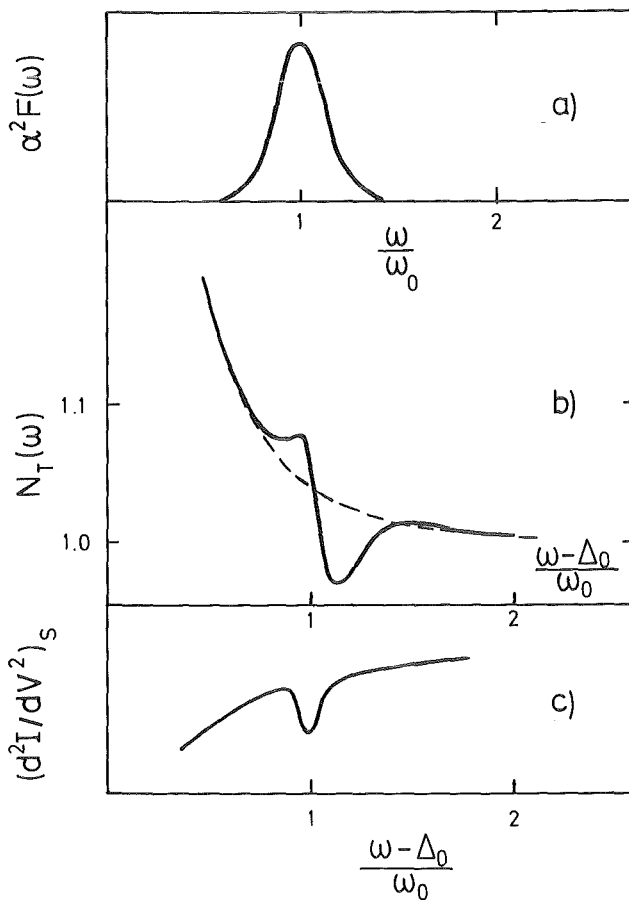


Abbildung 6:

Einfluß eines Peaks in der Eliashbergfunktion $\alpha^2F(\omega)$ (Teil a) auf die effektive Tunnelzustandsdichte $N_T(\omega)$ (Teil b, gestrichelte Kurve: BCS-Verlauf $N_{BCS}(\omega)$) und die zweite Ableitung der Strom-Spannungs-Charakteristik einer SIN-Diode, $(d^2I/dV^2)_S$ (Teil c).

Die Energieabhängigkeit der Gapfunktion führt also zu einer Abweichung vom BCS-Verlauf $N_{BCS}(\omega)$, ausgedrückt durch die reduzierte Zustandsdichte $N_{red}(\omega)$:

$$N_{red}(\omega) = \frac{N_T(\omega) - N_{BCS}(\omega)}{N_{BCS}(\omega)} = \frac{N_T(\omega)}{N_{BCS}(\omega)} - 1 ,$$

wobei die Energie ω von der Gapkante Δ_0 aus gemessen wird.

Ein Tunnelexperiment am stark koppelnden Supraleiter hat das Ziel, durch Messung der normierten Leitfähigkeit $\sigma \equiv N_T(\omega)$ und der Energielücke Δ_0 (zur Bestimmung von $N_{BCS}(\omega)$) die Abweichungsfunktion $N_{red}(\omega)$ zu bestimmen.

Die Größe der Abweichung $\delta = |N_T(\omega) - N_{BCS}(\omega)|$ kann durch obige Reihenentwicklung grob abgeschätzt werden zu

$$\delta \approx 0.5 \left(\frac{\Delta_0}{\omega_0} \right)^2 .$$

Im Fall des YB_6 ist für $\Delta_0 \approx 1.2$ meV und $\omega_0 \approx 10$ meV eine Abweichung von $8 \cdot 10^{-3}$ zu erwarten, die weit über der durch die Erfahrung gegebenen experimentellen Auflösungsgrenze von $1 \cdot 10^{-4}$ liegt.

Die Abhängigkeit der Abweichungsfunktion von der Phononenenergie führt dazu, daß phononeninduzierte Abweichungen im Energiebereich optischer Phononen schwierig zu messen sind. Deshalb konnte die Ankopplung optischer Phononen bisher nur bei Pd-H Legierungen mit sehr tiefliegenden optischen Moden (Eichler, Wühl und Stritzker, 1975) und erst kürzlich an den Hartstoffen NbN (Geerk, private Mitteilung), ZrN (Geerk, Linker u. Smithey, 1986b) und HfN (Stenzel und Geerk, private Mitteilung) beobachtet werden.

Auch YB_6 ist eine Verbindung mit energetisch hochliegenden Phononenmoden; bei einer angenommenen experimentellen Auflösungsgrenze von $1 \cdot 10^{-4}$ ist zu erwarten, daß eine Ankopplung von Phononenmoden unterhalb 80 meV im Tunnelexperiment prinzipiell beobachtet werden kann.

2.3 Verfahren zur Inversion der Eliashberg-Gleichungen nach McMillan und Rowell und Galkin, D'yachenko und Svistunov

Die im Tunnelexperiment gemessene reduzierte Zustandsdichte $N_{red}(\omega)$ und das Energiegap Δ_0 können dazu benutzt werden, mit Hilfe der Eliashberg-Gleichungen die Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ und das Coulomb-Pseudopotential μ^* des untersuchten Materials zu bestimmen.

Eine Möglichkeit zur Lösung der Eliashberg-Gleichungen ist das Inversionsverfahren von McMillan und Rowell (1965, 1969), das nach einem iterativen Algorithmus arbeitet, der von Hubin (1970) ausführlich beschrieben wurde: $\alpha^2 F(\omega)$ wird, ausgehend von einer beliebigen Startfunktion, solange variiert, bis die zugehörige Gapfunktion $\Delta(\omega)$ einen Verlauf der reduzierten Zustandsdichte $N_{\text{red}}(\omega)$ erzeugt, der mit dem gemessenen möglichst gut übereinstimmt.

Neben $\alpha^2 F(\omega)$ liefert das Verfahren die Gapfunktion $\Delta(\omega)$, die Renormierungsfunktionen $Z_S(\omega)$ und $Z_N(\omega)$ im supra- und normalleitenden Zustand (letztere folgt aus der Bedingung $\Delta(\omega) \equiv 0$) und als Konstante das Coulomb-Pseudopotential μ^* aus der Bedingung $\Delta(\Delta_0) = \Delta_0$.

Im Bereich kleiner Energien, also unmittelbar oberhalb des Energiegaps Δ_0 , wird ein Debye-Verhalten der Eliashberg-Funktion angenommen, $\alpha^2 F(\omega) \sim \omega^2$, weil die reduzierte Zustandsdichte aus Gründen der elektronischen Stabilität nicht genau von der Gapkante an gemessen werden kann.

Im Energiebereich optischer Phononen neigt das Verfahren zur numerischen Instabilität und ist deshalb zur Bestimmung der Ankopplung optischer Phononen an das System der Elektronen nur bedingt anwendbar.

Ein völlig anderer Weg zur Inversion der Eliashberg-Gleichungen, der im Prinzip die Berechnung von $\alpha^2 F(\omega)$ für beliebig hohe Energien erlaubt, ist das Inversionsverfahren von Galkin, D'yachenko und Svistunov (1974), das von Walz (1986) ausführlich diskutiert und in eine computergerechte Form umgesetzt wurde.

Das Verfahren beruht auf einer Dispersionsrelation, die die Bestimmung der Gapfunktion $\Delta(\omega)$ aus der gemessenen reduzierten Zustandsdichte und dem Energiegap Δ_0 erlaubt. $\Delta(\omega)$ in die Eliashberg-Gleichungen eingesetzt führt auf eine Integralgleichung für

$\alpha^2_F(\omega)$, in der μ^* nicht mehr erscheint und die ohne iteratives Verfahren gelöst werden kann. Schließlich können $Z_S(\omega)$, $Z_N(\omega)$ und $\mu^*(\omega)$ bei bekanntem $\alpha^2_F(\omega)$ aus den Eliashberg-Gleichungen berechnet werden.

Ein Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß es auf eine asymptotische Entwicklung der gemessenen reduzierten Zustandsdichte weit oberhalb des Endes des Phononenspektrums und auf ihre Extrapolation bis zur Gapkante hin angewiesen ist; daraus kann unter Umständen ein strukturierter Untergrund in $\alpha^2_F(\omega)$ resultieren.

Ob das erhaltene $\alpha^2_F(\omega)$ mit der gemessenen reduzierten Zustandsdichte und dem Energiegap verträglich ist, kann auf folgende Weise geprüft werden: mit dem erhaltenen $\alpha^2_F(\omega)$, Δ_0 und $\mu^*(\Delta_0)$ berechnet man durch iteratives Lösen der Eliashberg-Gleichungen nach dem McMillan-Rowell-(MMR-)-Verfahren eine reduzierte Zustandsdichte, die mit der gemessenen zu vergleichen ist.

Weicht schließlich das über den gesamten Energiebereich berechnete Coulomb-Pseudopotential μ^* signifikant von einer Konstanten ab, die nach der Erfahrung aus den bisherigen an den verschiedensten Materialien durchgeführten Tunnelexperimenten zwischen 0.1 und 0.2 liegt (Mitrović, Zarate und Carbotte, 1984), so sind die folgenden möglichen Ursachen zu diskutieren: einmal numerische Ungenauigkeiten der Rechnung, zum anderen Unzulänglichkeiten in der experimentell bestimmten Tunnelzustandsdichte, z.B. die Nichtberücksichtigung von Proximity-Effekten (Arnold, Zasadzinski und Wolf, 1978), die zur Abschwächung phononeninduzierter Strukturen führen. Können diese naheliegenden Ursachen ausgeschlossen werden, so ist eine fernerliegende dritte Möglichkeit gegeben: nichtphononische Supraleitungsmechanismen (Rietschel und Sham, 1983).

Sofern für das untersuchte Material eine aus Neutronenstreuexperimenten bestimmte Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ vorliegt, läßt sich durch Vergleich von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ mit $F(\omega)$ die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ explizit angeben.

3. EXPERIMENTELLE TECHNIK

3.1 Elektronische Meßmethoden

3.1.1 Meßverfahren zur Bestimmung der Tunnelzustandsdichte

3.1.1.1 Messung der normierten Leitfähigkeit der Tunneldiode

Zur Bestimmung der Tunnelzustandsdichte $N_T(\omega)$ ist es notwendig, die Leitfähigkeiten $G_S = (dI/dV)_S$ und $G_N = (dI/dV)_N$ der Tunneldiode als Funktion der Spannung V_0 im Energiebereich der Phononen zu messen.

Im Tunnelexperiment wird der Messung der differentiellen Leitfähigkeit G die Messung des differentiellen Widerstands $r = 1/G$ vorgezogen, weil letztere anstatt einer Konstantspannungsquelle eine Konstantstromquelle erfordert, die technisch einfacher zu realisieren ist. Da die Verfahren zur Inversion der Eliashberg-Gleichungen (vergl. 2.3) eine Genauigkeit der Tunnelzustandsdichte $\sigma = r_N/r_S$ von etwa 10^{-5} fordern, sollten r_N und r_S so genau bestimmt werden, daß ihr relativer Fehler ca. $5 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

Ein Netzwerk, das dieser Anforderung genügt, ist die in dieser Arbeit verwendete Brückenschaltung von Adler und Jackson (1966) (Geerk, 1975), deren Prinzip in Abb. 7 dargestellt ist. Es handelt sich um eine Kombination von Modulations- und Brückentechnik: einem linear mit der Zeit ansteigenden Gleichstrom I_0 wird ein kleiner Wechselstrom $\delta I \cos \omega t$ überlagert; gemessen wird der Spannungsabfall $V(I)$ an der Tunneldiode, der um I_0 nach Potenzen von $\delta I \cos \omega t$ in eine Taylor-Reihe entwickelt werden kann:

$$V(I_0) = V_0 + \left. \frac{dV}{dI} \right|_{I_0} \delta I \cos \omega t + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dI^2} \right|_{I_0} (\delta I \cos \omega t)^2 + \dots$$

Die Amplitude $A_1 = (dV/dI)_{I_0} \delta I$ ist also bei konstanter Stromamplitude δI zum differentiellen Widerstand r direkt proportional. δI muß so klein gewählt werden, daß die durch das Modulationssignal bedingte experimentelle Verschmierung der Tunnel-

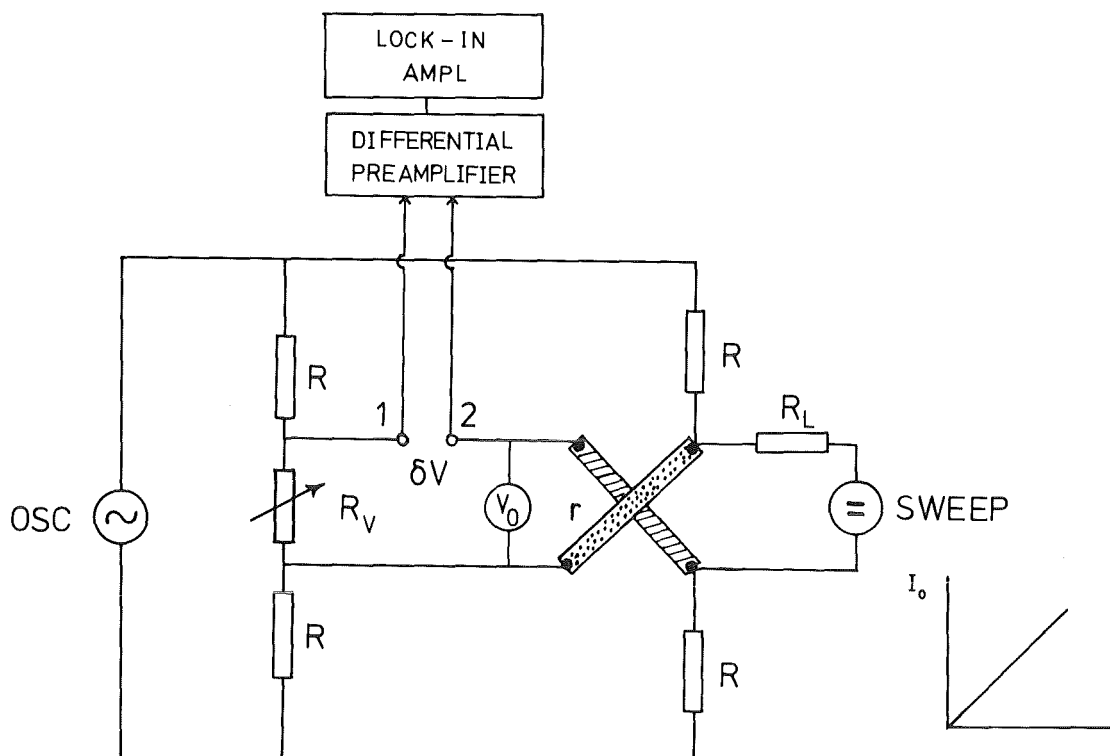


Abbildung 7: Prinzip der Brückenschaltung nach Adler und Jackson (1966)
 Die Brückenwiderstände R , die in Serie mit den Stromkontakten der Tunneldiode liegen, sind so hoch ausgelegt (10^4 bis $10^5 \Omega$), daß die Spannung δV unempfindlich gegen Änderungen des Widerstands R_L der Stromzuführungen und -kontakte ist. Für Änderungen $\Delta\sigma$ der normierten Leitfähigkeit σ durch Änderungen ΔR_L gilt: $\Delta\sigma \sim \Delta R_L / R$ (Rogers, Adler und Woods (1964)). Am Ausgang des Lock-In Verstärkers mißt man eine Gleichspannung $V_G \sim \delta V$ mit einem Maximalwert von ± 10 V. Die Spannungswerte V_G werden auf Widerstandswerte r der Diode geeicht, indem die Diode durch einen 6 Dekaden-Präzisionswiderstand ersetzt wird.

zustandsdichte nicht größer als die thermische Verschmierung $3.5 k_B T$ wird. Bei einer Meßtemperatur von 1 K sollte deshalb A_1 nicht wesentlich größer als $300 \mu V$ rms werden. Beträgt die Amplitude z.B. $200 \mu V$, so sollte sie wegen der oben geforderten Genauigkeit des differentiellen Widerstands auf $200 \mu V \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 1$ nV genau gemessen werden können. Dabei besteht das Hauptproblem in der

Drift der Stromamplitude δI des Oszillators, das durch die Anwendung der Brückentechnik gelöst werden kann (Abb. 7). Statt den Spannungsabfall $r\delta I$ selbst zu verstärken, wird die Spannung $R_V \delta I$ bei nahezu abgeglicherer Brücke $R_V \approx r$ subtrahiert und die Differenz beider Spannungen verstärkt, denn für die Spannung δV zwischen den Punkten 1 und 2 in Abb. 7 gilt:

$$\delta V \sim (r - R_V) \delta I$$

Da die kleine Spannungsdifferenz δV wesentlich höher verstärkt werden kann als die Spannung $r\delta I$ selbst, resultiert aus der Brückentechnik ein Gewinn an Driftstabilität um den Faktor $r/(r - R_V)$.

Bei einer Amplitudenstabilität von 10^{-4} des verwendeten Oszillators PAR 5301 und einem typischen Widerstand $r = 100 \Omega$ kann die Amplitude $A_1 = 200 \mu V$ nur auf 20 nV genau gemessen werden, mit $R_V = 99 \Omega$ die Differenzspannung δV der Brücke aber auf 0,2 nV genau.

Der Experimentator ist bestrebt, r_s möglichst nahe bis zur Gapkante zu messen. Die Spannungsabhängigkeit des normalleitenden Untergrundes r_N kann nicht vollständig kompensiert werden, da r_N nicht über den gesamten Spannungsbereich gleich R_V ist. Aus diesen beiden Gründen wird in der Praxis die Verstärkung von δV , das die durch die Elektron-Phonon-Kopplung hervorgerufenen Strukturen in r_s enthält, reduziert. Bei den Tunnelmessungen am YB_6 wurde r_s bis auf 2,2 mV an die Gapkante von 1,24 mV heran gemessen, und r_N zeigte im Spannungsbereich von -40 bis +40 mV eine Änderung von 7% des Maximalwertes (Abb. 18), so daß der Gewinn an Verstärkung und Stabilität $100/7 \approx 14$ betrug. r_N und r_s konnten somit mit einem relativen Fehler von $7 \cdot 10^{-6}$ gemessen werden.

Die durch die Adler-Jackson-Brücke bestimmte normierte Leitfähigkeit $\sigma = r_N/r_s$ enthält noch nicht alle meßbaren Einheiten; diese lassen sich erst durch die elektronisch gemessene

zweite Ableitung der I-V-Charakteristik festlegen, wie in 3.1.1.2 beschrieben wird.

Ein weiterer Mangel der Widerstandsbrücke besteht darin, daß sie für Widerstandsmessungen im Spannungsbereich der Energielücke, wo der Diodenwiderstand sehr hoch wird, ungeeignet ist. Es muß vielmehr ein Netzwerk mit aktiven Bauelementen und einer Konstantspannungsquelle benutzt werden, um die Leitfähigkeit zu messen (Blackford, 1971; Geerk, 1975).

3.1.1.2 Messung der zweiten Ableitung der Strom-Spannungs-Charakteristik

Die Messung der zweiten Ableitung d^2I/dV^2 der I-V-Charakteristik erfolgt ebenfalls mit Hilfe einer Modulationstechnik. Wie die Taylor-Reihenentwicklung des Spannungsabfalls $V(I)$ an der Tunneldiode (vergl. 3.1.1.1) zeigt, ist die Amplitude A_2 der ersten Oberwelle der Frequenz 2ω der gesuchten Ableitung d^2I/dV^2 direkt proportional:

$$A_2 = \frac{1}{4} (\delta I)^2 \left. \frac{d^2V}{dI^2} \right|_{I_0} = \frac{1}{4} r^3 (\delta I)^2 \left. \frac{d^2I}{dV^2} \right|_{V_0}$$

wegen $\frac{d^2V}{dI^2} = r^3 \cdot \frac{d^2I}{dV^2}$.

Ein realistisches Zahlenbeispiel mag verdeutlichen, welchen Anforderungen ein Netzwerk zur Messung von A_2 genügen muß: bei einem Tunnelwiderstand $r = 40 \Omega$, einer Spannungsamplitude $\delta V = r\delta I$ von $200 \mu V$ und einer für YB_6 typischen relativen Leitfähigkeitsänderung $G^{-1} \cdot (dG/dV) = r \cdot (d^2I/dV^2)$ von $9 \cdot 10^{-3} (mV)^{-1}$ hat A_2 einen Wert von $90 nV$. Soll diese Spannung mit einem relativen Fehler nicht größer als 10^{-2} gemessen werden, so muß die Rauschspannung des Netzwerks unter $0.9 nV$ liegen.

Grundsätzlich könnte die Adler-Jackson-Brücke auch zur Messung der zweiten Ableitung verwendet werden, doch ist die Brücke bei stark veränderlichem Untergrund nicht mehr ausreichend abgleichbar, und der sich auf Raumtemperatur befindende Vergleichswiderstand R_V liefert zusätzliches Rauschen.

Deshalb wurde ein von Geerk (1975) entwickeltes Netzwerk benutzt, das nach dem Prinzip "Rejection and Selection and Impedancetransformation" arbeitet: durch eine Kombination von Siebkette (Selection) und Sperrkreisen (Rejection) wird erreicht, daß der Klirrfaktor des der Diode aufgeprägten Stromsignals unterhalb $0.9 \text{ nV}/200 \mu\text{V} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ liegt; dieser Wert ist durch die oben geforderte Genauigkeit von A_2 vorgegeben. Eine Rauschspannung des Netzwerks unterhalb 0.9 nV wird durch Anpassung des Rauschwiderstandes der Diode an den Rauschwiderstand des Vorverstärkers durch einen Transformator erzielt (Impedancetransformation). Eine weitere Filterkombination sorgt für die Unterdrückung der Komponente $A_1 \cos \omega t$ der an der Diode abfallenden Spannung $V(I)$.

Aus $(d^2I/dV^2)_S$ können unmittelbar Rückschlüsse auf Strukturen in α^2F und deren energetischer Lage gezogen werden: Minima in der 2. Ableitung entsprechen Maxima in α^2F (Abb. 6).

3.2 Bestimmung der reduzierten Zustandsdichte durch Kombination der ersten und zweiten Ableitungen

Zur Inversion der Eliashberg-Gleichungen wird die reduzierte Zustandsdichte $N_{\text{red}}(\omega)$ des Supraleiters YB_6 benötigt. Diese wird aus den ersten Ableitungen $G_{N,S} = r_{N,S}^{-1} = (dI/dV)_{N,S}$ der I-V-Charakteristiken im normal- und supraleitenden Zustand des YB_6 bei normalleitender Gegenelektrode in den folgenden Schritten bestimmt.

Im ersten Schritt werden die Leitfähigkeiten $G_N(V)$ und $G_S(V)$, die in äquidistanten Spannungsschritten von z.B. 0.1 mV gemessen wurden, durch Subtraktion um einen konstanten (G_Ω) und einen spannungsabhängigen ($G_{FP}(V)$) Untergrund korrigiert, der durch den "Ohmschen"- bzw. "Fremdphasen"-Leckstrom verursacht wird. Diese Korrektur ist notwendig, weil die genannten Leckströme zu einer Abschwächung der Resonanzstrukturen in der reduzierten Zustandsdichte und damit zu einer Abschwächung der Strukturen in der Eliashberg-Funktion führen. Beträgt der Leitfähigkeitsuntergrund $G_\Omega + G_{FP}(V)$ bei der Spannung V z.B. 5% der Leitfähigkeit $G_N(V)$ - ein Wert, der die obere Grenze des Untergrunds für YB_6 -Dioden mit natürlicher Oxidbarriere darstellt -, so wird N_{red} bei der Energie $\omega = e \cdot V - \Delta_0$ um ca. 5% abgeschwächt, da $N_{red} \sim G_N^{-1}$.

Die Bestimmung von G_Ω und $G_{FP}(V)$ erfolgt aus der Kennlinie der SIS-Tunnel diode mit beiden Elektroden im supraleitenden Zustand (Abb. 8). Gerade 1 repräsentiert den "Ohmschen" Leckstrom, Kurve 2, die analog einer SIN-Tunnel diode schwache Nicht-linearitäten enthält (deshalb ist G_{FP} spannungsabhängig) den "Fremdphasenleckstrom" und Kennlinie 3 den Tunnelstrom einer NIN-Diode mit normalleitenden Elektroden. Für die Steigung G_Ω der "Ohmschen" Geraden 1 gilt, verglichen mit der Steigung $R^{-1} = G_N(0)$ der Kennlinie 3:

$$G_\Omega = p \cdot \frac{1}{R} \quad \text{mit} \quad p = \frac{I_1}{I_3 - (I_2 - I_1)} \quad ,$$

wobei die Ströme $I_{1,2,3}$ bei einer Spannung \bar{V} oberhalb der Gapsomme $(\Delta_1 + \Delta_2)/e$ zu wählen sind. Unter der Annahme, daß $G_{FP}(V)$ und $G_N(V)$ in einem festen Verhältnis q zueinander stehen - q entspricht dem Verhältnis der Fremdphasen in der YB_6 -Schicht zur korrekten kubischen Phase des YB_6 , das auch röntgenografisch bestimmt werden kann - gilt:

$$G_{FP}(V) = q \cdot G_N(V) \quad \text{mit} \quad q = \frac{I_2 - I_1}{I_3 - I_1} \quad .$$

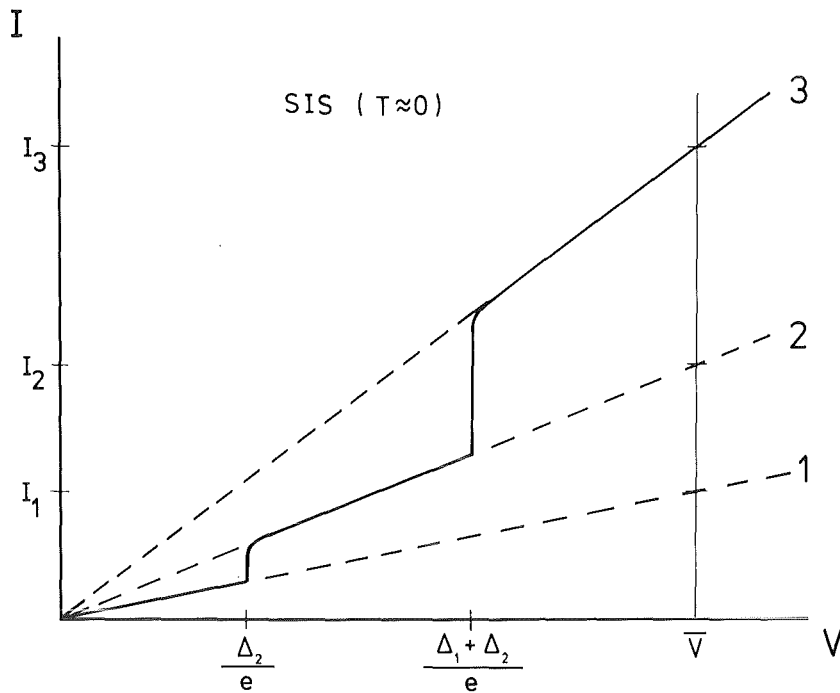


Abbildung 8: Korrektur der Leckströme, Erklärung im Text

Verursacht wird der "Ohmsche" Leckstrom z.B. durch nicht-isolierende Stellen in der Tunnelbarriere (weak links), die halbleitend sind oder metallische Brücken zwischen den Elektroden bilden; letztere können sogar supraleitend sein. Die Ähnlichkeit der I-V-Charakteristik der zweiten Leckstromkomponente mit der einer SIN-Tunneldiode legt die Vermutung nahe, daß der "Fremdphasen"-Leckstrom einen Tunnelstrom in eine in der Schicht vorhandene normaleitende oder supraleitende Fremdphase mit sehr kleinem Energiegap darstellt. Im Tunnelexperiment kann der Fremdphasenanteil q in der oben beschriebenen Weise bestimmt werden; eine zweite vom Tunnelexperiment unabhängige Bestimmung kann durch Röntgenbeugung an der dünnen Schicht erfolgen. Während bei dieser Methode die Nachweisgrenze bei etwa 5% liegt, können durch die Tunnelmethode noch Fremdphasenanteile von weniger als 1% nachgewiesen werden.

Die I-V- und dI/dV -Charakteristiken der YB_6 -Tunneldioden im Gapbereich zeigten die für das Vorhandensein von Fremdphasen typischen Merkmale nicht; das läßt den Schluß zu, daß der Fremdphasenanteil in den YB_6 -Schichten unter 1% lag.

Im zweiten Schritt zur Gewinnung der reduzierten Zustandsdichte werden in die mit Hilfe der Adler-Jackson-Brücke gewonnenen normierten Leitfähigkeit $\sigma_{AJ}(V) = G_S(V)/G_N(V)$ die durch Messung der zweiten Ableitungen $G'_{S,N}(V)$ festgelegten Feinstrukturen miteinbezogen. Da $d\sigma/dV \sim G'_S(V) - G'_N(V)$, wird die Integralfunktion $\sigma_{FIT}(V)$ nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Variation von vier Konstanten an $\sigma_{AJ}(V)$ angepaßt (Hubin, 1970; Geerk, 1975).

Im dritten Schritt wird die an $\sigma_{AJ}(V)$ angepaßte Funktion $\sigma_{FIT}(V)$ nach einer von McMillan angegebenen Formel (Hubin, 1970) geglättet.

Die geglättete, normierte Leitfähigkeit $\sigma(V) \equiv N_T(\omega)$ enthält durch die beschriebene Kombination der ersten und zweiten Ableitungen alle gemessenen Feinstrukturen; jetzt kann die reduzierte Zustandsdichte $N_{red}(\omega)$ gebildet werden:

$$N_{red}(\omega) = \frac{N_T(\omega)}{N_{BCS}(\omega)} - 1 \quad ,$$

wobei die Energie ω ab der Gapkante gezählt wird. Abb. 9 demonstriert am Beispiel einer $Nb_3(Nb_{0.2}Sn_{0.8})$ -Tunneldiode den Unterschied zwischen der reduzierten Zustandsdichte, die nur durch die Adler-Jackson-Brücke bestimmt wurde, und der, die nach dem eben beschriebenen Verfahren gewonnen wurde.

Zur Festlegung von N_{BCS} muß das Energiegap Δ_0 aus den Stromspannungs- oder Leitfähigkeitscharakteristiken im Gapbereich bestimmt werden. Die Charakteristiken sind durch die Meßtemperatur $T = 1.2$ K und zusätzlich durch eine Häufigkeitsverteilung von YB_6 -Körnern mit unterschiedlichem Energiegap verschmiert. Diese Verschmierung kann durch eine effektive Temperatur T_{eff} beschrieben werden, die über der Meßtemperatur T liegt (Schneider, 1984).

T_{eff} und $\Delta_0(T_{eff})$, das dem Schwerpunkt der Gapverteilungsfunktion entspricht, können aus den gemessenen Charakteristiken

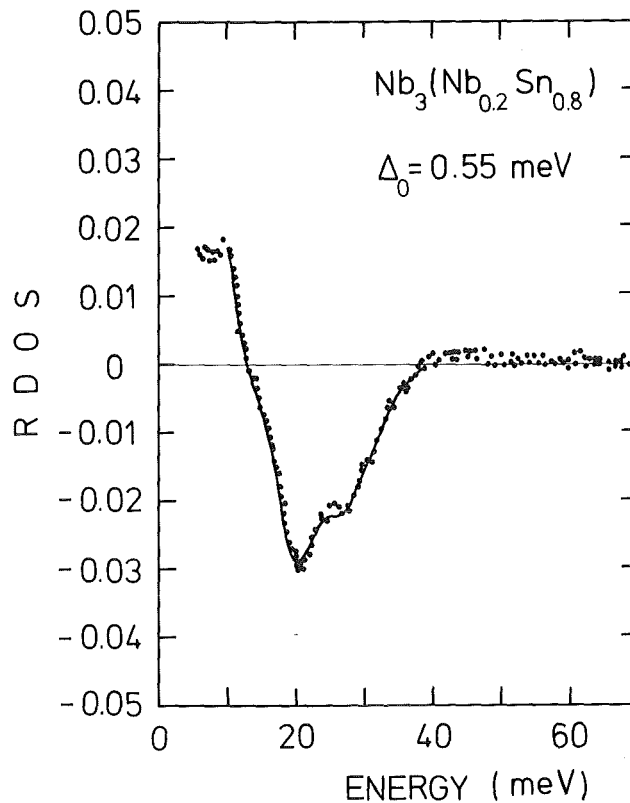


Abbildung 9: Reduzierte Zustandsdichte (RDOS) von A15- $Nb_3(Nb_{0.2}Sn_{0.8})$ (Schneider und Geerk, unveröffentlicht).

Punkte (●): RDOS, nur aus den mit der Adler-Jackson-Brücke gemessenen Ableitungen $G_S(V)$ und $G_N(V)$ bestimmt.

Durchgezogene Kurve (—): RDOS, unter Einbeziehung der gemessenen zweiten Ableitungen $G'_S(V)$ und $G'_N(V)$ bestimmt.

Der Rauschpegel ist verringert, so daß sich Feinstrukturen im Kurvenverlauf deutlicher zeigen.

und den Tabellen von Bermon (1964) bestimmt werden. Bei einer Meßtemperatur $T = 1.2 \text{ K}$ beträgt T_{eff} beispielsweise 2.2 K , woraus eine Gapverteilungsfunktion der vollen Breite beim halben Maximum von 0.56 meV folgt.

3.3 Herstellung der YB_6 -Schichten durch magnetfeldunterstützte Kathodenzerstäubung

Allgemein haben sich folgende Techniken zur Herstellung dünner Schichten von Legierungen und Verbindungen bewährt: das geregelte Verdampfen der Komponenten aus getrennten Quellen mittels

Elektronenstrahl, die Hochfrequenz-(RF-) Kathodenzerstäubung und das Magnetronspütern mit Ringmagneten, die außerhalb des Vakuumraumes angebracht sind.

Zur Herstellung von YB_6 -Schichten haben die genannten Verfahren jedoch schwerwiegende Nachteile: das geregelte Verdampfen des Halbmetalls Bor ist schwierig, weil das Material ähnlich Silizium selbst bei vorsichtigem Erhitzen nicht vollständig in Schmelze zu bringen ist, sondern durch lokale Überhitzung zerspringt (Ryan und Roberts, 1986).

Bei den verschiedenen Varianten der Kathodenzerstäubung stellen Targetherstellung und -befestigung (Bonding) sowie eine möglichst hohe Zerstäubungs- (Sputter-) Rate die Hauptprobleme dar. Zwar wäre es mit der RF-Variante möglich, die Komponenten Yttrium und Bor getrennt zu zerstäuben, doch es ist nicht möglich, Bor spannungsfrei in die Form einer kompakten dünnen Scheibe großen Durchmessers zu bringen, die eine kommerzielle Anlage (z.B. Perkin-Elmer, Modell 3140, Targetdurchmesser 150 mm) fordert. Ein weiterer Nachteil des RF-Sputtern ist die geringe Sputterrate und damit verbunden die lange Zeit, die benötigt wird, um Schichtdicken der Größenordnung 100 nm zu erhalten.

Der Nachteil der geringen Sputterrate könnte durch Magnetronspütern behoben werden. Weil nach diesem Verfahren nur Metalle zerstäubt werden können, müßte ein YB_6 -Target von großem Durchmesser (z.B. 75 mm für die Anlage PK75 der Firma Leybold-Heraeus) hergestellt und durch Weichlöten befestigt werden. Im Prinzip ist die Herstellung eines solch großen YB_6 -Targets durch Sintern möglich, doch erfordert die Bondingmethode solch große Targetdicken (um ein Durchdiffundieren des Weichlots bis zur Targetoberfläche zu verhindern), daß das Feld der außerhalb des Vakuumraumes angeordneten Magnete nicht mehr durchgreift und der Penning-Effekt verlorenght. Abgesehen davon haben sich große Sintertargets z.B. von A15-Materialien als unbrauchbar erwiesen, weil sie während des Sputterns zerspringen und stark ausgasen (Geerk und Schneider, private Mitteilung).

Um die genannten Schwierigkeiten und Nachteile zu umgehen, wurde in dieser Arbeit der folgende Weg gewählt: ein massives Kleintarget, das im Prinzip eine beliebig komplizierte Verbindung darstellen kann, wird im Lichtbogen unter hochreinem Argon-Gas durch Zusammenschmelzen seiner Komponenten hergestellt, im Fein- oder Hochvakuum auf einen Kupferhalter hart aufgelötet und durch Magnetfeldunterstützung mit hoher Rate zerstäubt.

Im Gegensatz zum konventionellen Magnetron-Sputtern sind die Magnete nicht außen, sondern im Vakuum angeordnet. Was die Verwendung von Kleintargets angeht, ist das Verfahren nicht neu (Theuerer und Hauser, 1964; Lannin und Messier, 1980; Zasadzinski, Terris, Gray, Vaglio und Hinks, 1984).

Zur Herstellung eines YB_6 -Targets wurden die Komponenten Y und B, die in Form kristalliner Stücke mit einer Mindestreinheit von 99.99 bzw. 99.80% vorlagen, auf 1 mg genau abgewogen. Der Gewichtsanteil des Bors an der gesamten Einwaage lag zwischen 42.2 und 46.5 Gewichtsprozent; dies ist der im B-Y-Phasendiagramm (Abb. 10) angegebene Existenzbereich der kubischen Phase YB_6 . In einer $3 \cdot 10^3$ Pa-Atmosphäre von hochreinem Argon (Verunreinigungskonzentration 1 ppm) wurden die Komponenten durch eine Bogenentladung zur Reaktion gebracht und homogen gemischt. Wegen des hohen Bor-Dampfdrucks (ca. 100 Pa in der Nähe des Schmelzpunktes der Verbindung) ist die Argon-Atmosphäre wichtig, denn sie verhindert das Verdampfen des Bors. Versuche, die Reaktion unter Vakuum (10^{-4} Pa) mit einer Induktionsspule durchzuführen, schlugen fehl, weil das Bor noch vor Erreichen der Reaktions-temperatur zu einem großen Teil verdampfte.

Das Reaktionsprodukt in Form eines Pellets des Durchmessers 20 mm und der Dicke 7 mm zeigte, verglichen mit der Einwaage der Komponenten, keinen Massenverlust und war dunkelblau. Schliffbilder und Röntgenmessungen ergaben, daß die massiven Proben, deren induktiv bestimmte Sprungtemperaturen zwischen 5 und 6 K lagen, neben der dominierenden YB_6 -Phase beträchtliche Fremdphasenanteile enthielten. Sofern jedoch in der massiven Probe das Y:B-

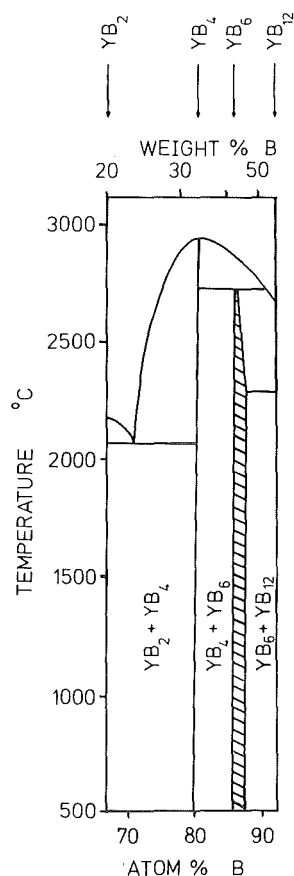


Abbildung 10:

Ausschnitt aus dem B-Y-Phasendiagramm

(Moffat, 1976)

Der Existenzbereich der kubischen Phase YB_6 liegt zwischen 42.2 und 46.5 Gew.% bzw. 85.7 und 86.9 at% B (schraffiertes Feld). Es handelt sich um eine Verbindung mit verdecktem Maximum, die bei 2600°C inkongruent schmilzt. In den angrenzenden Bereichen existieren Kristallgemische von YB_6 mit YB_4 und YB_{12} .

Verhältnis $\sim 1:6$ beträgt und keine grobe Entmischung der Phasen stattfindet (d.h., die Kristallite müssen klein, z.B. 10 μm , und dispers sein), haben Fremdphasenanteile im Target keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der daraus erzeugten Schichten.

Weil sich das harte und spröde Material YB_6 mechanisch nichtbearbeiten läßt, scheidet die Befestigung des Targets auf einem Targethalter durch Schraubverbindungen von vorneherein aus. Die einzig durchführbaren Befestigungstechniken sind Festklemmen oder Löten. Das Lötverfahren hat den Vorzug, eine mechanisch festere Verbindung zwischen Target und Halter herzustellen und für einen besseren Wärmekontakt zu sorgen, denn bei hohen Sputterraten muß die im Target entstehende Wärme durch eine Wasserkühlung abgeführt werden. Aus den gleichen Gründen ist Hartlöten dem Weichlöten vorzuziehen (mit einem Vakuum-Weichlot der Schmelztemperatur 245°C befestigte Targets fielen während des Sputterns bei einer Dauerleistung von 80 W vom Halter herunter).

Als Lot wurde eine 0.1 mm starke Folie des Ag-Cu-Eutektikums (28.5 Gew.% Cu) mit einer Schmelztemperatur von 780°C verwendet. YB_6 läßt sich auf Cu nicht direkt auflöten; deshalb mußte im Lichtbogen auf die YB_6 -Scheibe eine lötbare Zwischenschicht aufgeschmolzen werden. Standardmaterialien wie Cu, Ag, Au erwiesen sich als ungeeignet, weil sich die Zwischenschicht bei geringster mechanischer Beanspruchung vom Target löste. Mechanisch haltbar und lötfähig war eine Zwischenschicht aus Y, auf die der Targethalter, ein Cu-Zylinder vom Durchmesser 12 mm und der Höhe 7 mm mit Gewindestange, in einem Vakuum von 10^{-3} Pa mit Hilfe einer Widerstandsheizung aufgelötet wurde.

Weitere Sputtertargets, die für die Overlayertechnik benötigt wurden, wurden in analoger Weise hergestellt und befestigt (Nb, Y und AlZr), während die gut bearbeitbaren Materialien Al und Mg in den Halter eingeschraubt wurden.

Die Zerstäubung und Kondensation des YB_6 aus der Gasphase erfolgten in einer Hochvakuumanlage, die mit einer Turbomolekularpumpe betrieben wurde. Der geringste erreichbare Restgasdruck betrug selbst bei reduziertem Saugquerschnitt (32 mm, Saugvermögen der Pumpe: $1000 \text{ m}^3/\text{h}$) $5 \cdot 10^{-6}$ Pa, wenn die Anlage zuvor bei einer Temperatur von 160°C gleichmäßig 8 Stunden lang ausgeheizt worden war. Bei einer Verunreinigungskonzentration von 1 ppm des Argons, das als Sputtergas im Durchfluß verwendet wurde, und einem Argon-Partialdruck in der Größenordnung 10 Pa während des Sputtern ist es nicht sinnvoll, eine weitere Reduktion des Restgasdrucks anzustreben.

Die Kernteile der Anlage sind zwei selbstkonstruierte Sputterkathoden und ein ebenfalls selbstkonstruierter beweglicher heizbarer Substrathalter, deren Anordnung in Abb.11 dargestellt ist. Der Substrathalter kann nach beendeter YB_6 -Abscheidung auf einem einkristallinen Saphirsubstrat ($25 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$) vor die Sputterkathode 2 geschwenkt werden, so daß in situ das Overlayermaterial aufgesputtert werden kann. Um die auf mechanische Beanspruchung empfindlich reagierenden Lötstellen der Strom- und Kühlwasserzufüh-

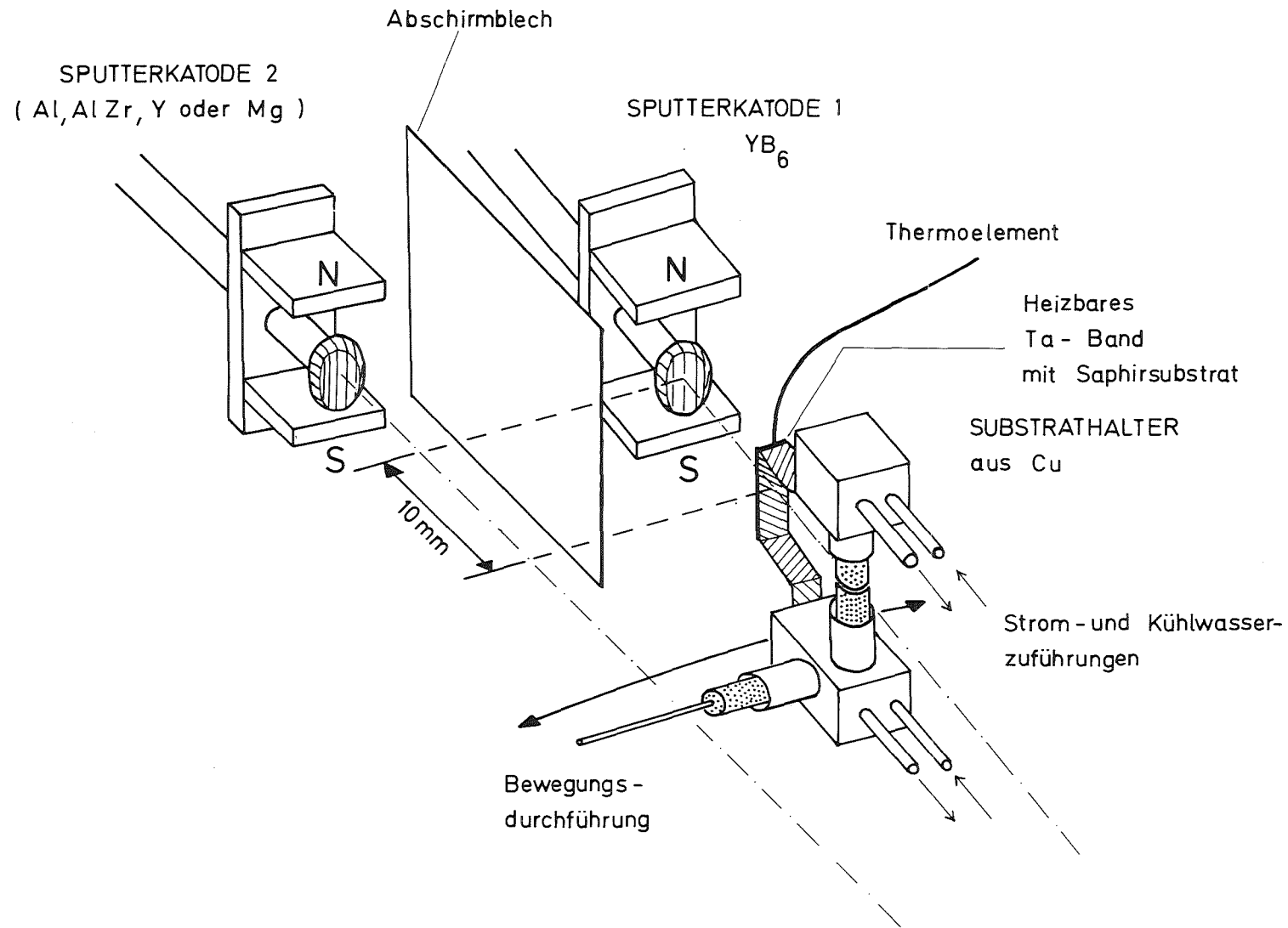


Abbildung 11: Schematische Anordnung der Sputterkathoden und des Substrathalters in der Vakuumkammer

rungen des Halters zu entlasten, war es notwendig, die Zuführungen (elastische Edelstahlrohre mit einem Außendurchmesser von 4 mm und einer Wandstärke von 1 mm) in Form von Spiralen auf einer Länge von 30 cm zu wickeln.

Den detaillierten Aufbau der Sputterkathode zeigt Abb. 12. Es handelt sich um eine umkonstruierte "nackte" Hochspannungsdurchführung UKD 135 der Firma Balzers. Die oberhalb des Flansches nachträglich angebrachten geerdeten Teile Übergangsstück, Justierteil und Abschirmrohr dienen dazu, den Raum zum Hochspannungsrohr hin so eng zu machen, daß dort keine Gasentladung zünden kann. Nach dem Gesetz von Paschen

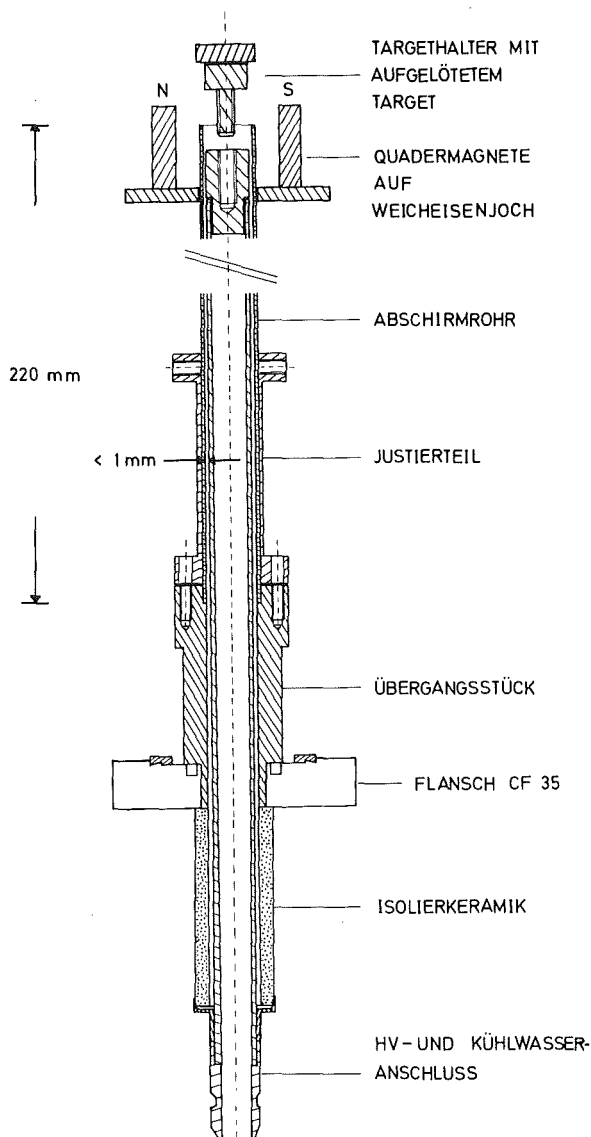


Abbildung 12:
Detaillierter Aufbau
der Sputterkathoden

(Bunshah, 1982) beträgt die Zündspannung selbst bei einem Argon-Druck von 100 Pa grob abgeschätzt wenigstens 5 kV, wenn ein Abstand von höchstens 1 mm zwischen dem Rohr und den oben genannten Teilen auf der gesamten Länge eingehalten wird. In den Kupferverschluß des Hochspannungsrohres wird der Targethalter eingeschraubt.

Auf dem Abschirmrohr ist ein verschiebbares Weicheisenjoch befestigt, auf dem zwei Quadermagnete der Abmessungen $7 \times 27 \times 27 \text{ mm}^3$ haften, die zusätzlich mit einer Tantal-Folie als Wärmeschild umgeben sind. Es handelt sich um gesinterte Magnete aus Kobalt und Seltenen Erden (Werkstoffbezeichnung VACOMAX 145), die sich durch hohe Remanenz (0.85 bis 0.94 T), hohe Curie-Temperatur ($>720^\circ\text{C}$) und eine maximale Daueranwendungstemperatur von ca. 250°C auszeichnen. In der in Abb. 12 gezeigten Anordnung bilden sie das Feld eines Hufeisenmagneten. Alternativ zu dieser kathodenseitigen Stellung können die Magnete auch anodenseitig am Substrathalter angebracht werden. Die anodenseitige Anordnung ist bei der Zerstäubung der neuen Hoch- T_c -Supraleiter (Bednorz und Müller, 1986; Politis, Geerk, Dietrich, Obst, 1987; Politis, Geerk, Dietrich, Obst, Luo, 1987) $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ (Geerk, Linker, Meyer, Politis, Ratzel, Smithey, Strehlau, Xiong, 1987) oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Geerk, Li, Linker, Meyer, Politis, Ratzel, Smithey, Strehlau, Xiong, 1987) aus Gründen der Targetbefestigung notwendig und hat sich bewährt.

Die Wirkung eines Magnetfeldes in einem Gasentladungsplasma ist als Penning-Effekt bekannt. Die Elektronen des Plasmas folgen den magnetischen Feldlinien auf Spiralbahnen, wodurch ihr Weg im Entladungsraum verlängert wird und eine Erhöhung des Ionisationsgrades stattfindet, der in der positiven Säule einer Niederdruckentladung von der Größenordnung 10^{-7} ist (Rutscher und Deutsch, 1984). Dadurch wird die Sputterrate gegenüber dem konventionellen DC-Sputtern um einen Faktor der Größenordnung 10 erhöht. Für YB_6 betrug sie bei einer Leistung von 80 W 10 nm/s ; die Depositionsrate, die mit zunehmendem Abstand Target-Substrat stark abfällt, beläuft sich bei einem Target-Substrat-Abstand

von 10 mm auf 30% der Sputterrate. Mit diesem Wert lagen die Depositionszeiten für 360 bis 1800 nm dicke YB_6 -Schichten zwischen 2 und 10 Minuten. Der genannte Abstand konnte nicht verringert werden, um den Aufbau der Glimmentladung nicht zu stören, denn ein gestörter Aufbau hatte eine drastische Verringerung der Sputterrate zur Folge.

Wie sich das Feld der quaderförmigen Permanentmagnete, das am Ort des Substrats horizontal eine Stärke von ca. 300 G hatte, auf die Strom-Spannungs-Charakteristik der Gasentladung auswirkt, ist in Abb. 13 dargestellt. Aufgetragen ist die an der Entladungsstrecke zwischen Kathode und Anode (Wand der Vakuumkammer) gemessene Spannung über dem bipolaren Strom. Da der überwiegende Teil der Spannung am Kathodendunkelraum abfällt, in dem die Elektronen die zur Stoßionisation erforderliche Energie aufnehmen und der Strom zum überwiegenden Teil wegen der kleinen Oberflächen-Ionisierungszahl γ ($\gamma \ll 1$) durch die Ionen bestimmt wird, handelt es sich also um eine Auftragung des Kathodenfalls über der Stromstärke der Argon-Ionen. Während die Charakteristiken

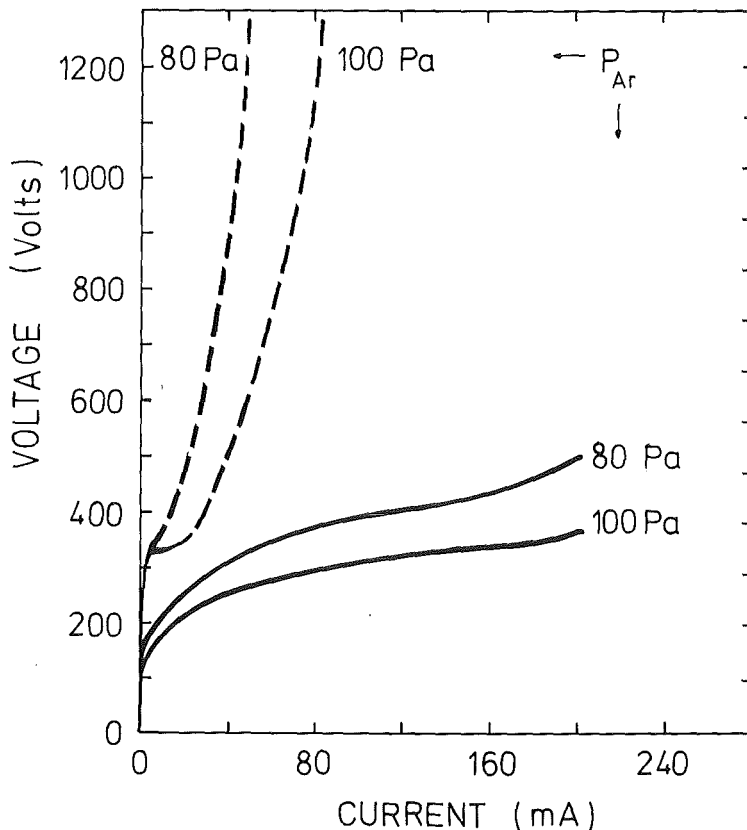


Abbildung 13:

Strom-Spannungs-Charakteristiken der Argon-Gasentladung mit (durchgezogene Kurven) und ohne Magnetfeld (gestrichelte Kurven). Die Messung der Kennlinien wurde bei der in Abb. 11 gezeigten Anordnung der Sputterkathoden während der Zerstäubung eines Nb-Targets vorgenommen.

ohne Magnetfeld den für den Bereich der anomalen Glimmentladung typischen steilen Anstieg des Kathodenfalls mit wachsender Stromstärke zeigen (Schulz, 1974), zeigen die Charakteristiken mit Magnetfeld ein durch den Penning-Effekt bewirktes weites Plateau, in dem der Kathodenfall nur schwach mit dem Entladungsstrom zunimmt.

Für eine kontrollierte Schichtdeposition ist der Plateaubereich besonders günstig, denn er ermöglicht große Stromstärken bei niedriger Spannung, so daß der Beschuß des Substrats mit hochenergetischen Sekundärelektronen vermieden wird. Noch effektiver in dieser Hinsicht wirken sich die beschriebenen Magnetanordnungen aus; sie fangen die Elektronen auf den Feldlinien ein, die sie vom Substrat wegführen. Ohne Magnete war der Elektronenbeschuß des Substrats so stark, daß der Saphir sogar schmolz.

Abb. 14 zeigt die Abhängigkeit der Plateau-Bildung vom Argon-Partialdruck zusammen mit einigen Leistungshyperbeln. Bei vorgegebener Leistung ist die Spannung um so niedriger und die Stromstärke um so höher, je größer der Argon-Partialdruck ist. Dieser liegt in der Größenordnung 10 Pa und ist damit um eine

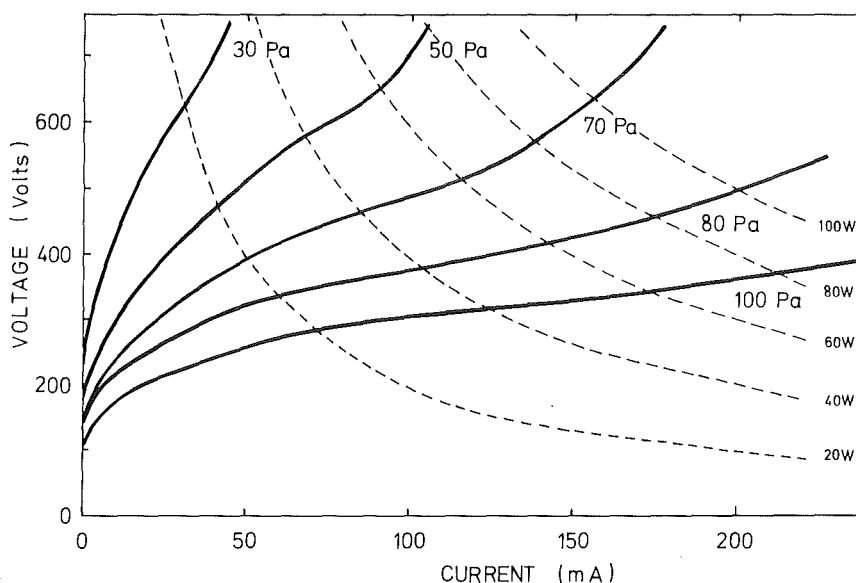


Abbildung 14: Druckabhängigkeit der Strom-Spannungs-Charakteristiken mit Magnetfeld. Gestrichelt eingezeichnet sind Kurven konstanter Leistung.

Größenordnung höher als beim konventionellen Magnetron-Sputtern. Vermutlich liegt das an der Kleinheit des Targets und der damit verbundenen hohen Leistungsdichte von ca. 25 W/cm^2 . Nachteilig kann sich der hohe Argon-Druck auf die Reinheit von Schichten auswirken, insbesondere dann, wenn sie bei niedriger Substrattemperatur hergestellt werden. Die YB_6 -Schichten wurden jedoch bei einer Substrattemperatur von 1000°C hergestellt - bei heißem Substrat stieg der Restgasdruck auf $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ an - und zeigten eine geringe Verunreinigung mit Sauerstoff, der auch von anderen Autoren (Lannin et al., 1980) in solchen Schichten nachgewiesen wurde. Eine Halbierung des Sputterdrucks gelang durch die Verwendung von Düsen (Öffnung 0.1 mm), über die das Argon-Gas so dicht wie möglich an das Target herangeführt wurde. Jedoch machten sich Strömungseffekte bemerkbar, die eine extrem inhomogene Dickenverteilung der Schicht auf dem Substrat bewirkten.

Eine Erniedrigung des Drucks auf weniger als 10^{-1} Pa gelang erst durch Einbau einer Sputterkathode, die analog der beschriebenen aufgebaut ist, in eine RF-Sputteranlage (Smithey, private Mitteilung). Es ist vorgesehen, an die hier beschriebene Anlage einen kommerziellen Hochfrequenzgenerator anzuschließen und so den Argon-Partialdruck drastisch zu reduzieren.

3.4 Charakterisierung der YB_6 -Schichten und Präparation der Tunnelnioden

Die Charakterisierung der YB_6 -Schichten erfolgte durch Rutherford-Rückstreuungsmessungen (RBS), Röntgenuntersuchungen und Messung der Übergangstemperatur, des Restwiderstandsverhältnisses und des spezifischen Widerstands.

Durch RBS kann die Dicke der Schicht und ihre Zusammensetzung, Verunreinigung durch Fremdatome miteingeschlossen, be-

stimmt werden. Die Dickenmessung durch die Breite des separaten Y-Signals im Spektrum einer YB_6 -Schicht bereitet keine Schwierigkeiten. Je nach Sputterdauer von 1 bis 10 Minuten lagen die Schichtdicken zwischen 180 und 1800 nm, woraus die zuvor genannte Depositionsrate von 3 nm/s folgt.

Eine exakte quantitative Analyse der Zusammensetzung der YB_6 -Schicht auf Al_2O_3 -Substrat war nicht möglich, weil sich das Signal der leichten Boratome nur sehr schwach vom Sauerstoffuntergrund des Substrats abhob und überhaupt nur deshalb zu sehen war, weil die Schichten von der Zusammensetzung des Targets her sehr viel Bor enthielten. Die sichtbare schwache Bor-Stufe wurde dazu benutzt, eine grobe Abschätzung des Borgehalts vorzunehmen, die ein Verhältnis $B:Y \approx 5.7:1$ ergab. Trotz dieses zu niedrig abgeschätzten Borgehalts ist neben den Ergebnissen der Tunnelexperimente aus folgenden Gründen sichergestellt, daß die Filme die Verbindung YB_6 darstellten: wie die Verbindung waren die Filme dunkelblau; durch die Zerstäubungsmethode bedingt hat die Schicht in aller Regel die gleiche Zusammensetzung wie das Target (Chopra, 1969); die unten näher diskutierten Röntgenspektren zeigten keine niederen Boride (YB_2 oder YB_4), und der Gitterparameter war mit den in der Literatur berichteten Werten identisch. Die Schichten waren supraleitend bis 7.1 K; andere Boride des Yttriums mit vergleichbaren Übergangstemperaturen sind nicht bekannt.

Dem Al-Signal des Substrats überlagert war eine schwache Stufe, die als Sauerstoffverunreinigung der Schicht identifiziert werden konnte. Von Verunreinigungen durch Sauerstoff zwischen 3 und 6 bzw. bis zu 7.4 at% (für LaB_6), der entweder in das Bor-Netzwerk eingebaut wird oder sich als Y_2O_3 und B_2O_3 an den Korngrenzen ausscheidet, berichten auch Lannin et al. (1980) und Ryan und Roberts (1986). Eine exakte quantitative Angabe des Sauerstoffgehalts ist ebenfalls nicht möglich; eine grobe Abschätzung legt die obere Grenze bei 4 at% fest. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die supraleitenden Eigenschaften der Schichten scheint gering zu sein, denn eine drastische Abnahme der

Übergangstemperatur wurde nicht beobachtet, und die Tunnel-dioden zeigten keine Spur von Proximity-Effekten, wie sie z.B. in Nb-Schichten durch Sauerstoff hervorgerufen werden.

Die Dünnschicht-Röntgenmessungen zeigten, daß in den Schichten die kubische Phase des YB_6 zu wenigstens 95% (vergl. 3.2) vorhanden war. In Abb. 15 wird das Röntgenspektrum eines Films mit dem gerechneten Spektrum des Pulvers verglichen; bis auf den Reflex 100, der außerhalb des Meßbereichs liegt, und den Reflex 222, der vermutlich so schwach ist, daß er vom Untergrund nicht getrennt werden kann, sind alle Reflexe im gemessenen Spektrum bei fast gleichen Winkeln vorhanden. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen jedoch nicht den errechneten des idealen Pulvers; das zeigt, daß die Körner im Film nicht statistisch orientiert sind, sondern einige Orientierungen gegenüber anderen bevorzugt werden (z.B. 310 gegenüber 221). Die Gitterparameter lagen zwischen 0.4099 und 0.4110 nm und streuen in demselben Bereich wie die in der Literatur angegebenen Werte.

Die resistiv und induktiv bestimmten Sprungtemperaturen lagen bei Restwiderstandsverhältnissen von 1.1 bis 1.8 zwischen 4.2 und 7.1 K. Gegenüber dem Bulk-Widerstand von $40 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur (Samsonov, 1965) zeigten die Schichten deutlich höhere Werte des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur zwischen 150 und $200 \mu\Omega\text{cm}$; die gleiche Beobachtung machten Ryan et al. (1986), die die Zunahmen auf Korngrößen- und Korngrenzen-Effekte in den Schichten zurückführen.

YB_6 -Schichten, auf denen Tunnelioden präpariert wurden, wurden in folgender Weise behandelt: nach der Schichtdeposition wurde die Substrateheizung sofort abgeschaltet, und der frisch präparierte Film kühlte unter einem Argondruck von ca. 10 Pa während 5 Minuten auf ca. 170°C ab. Bei dieser Temperatur wurde die Vakuumkammer belüftet, und die Probe wurde an Laborluft gewöhnlich nicht länger als 30 Minuten zur Bildung der natürlichen Oxidbarriere oxidiert. Die Vorgehensweise ergab Diodenwiderstände

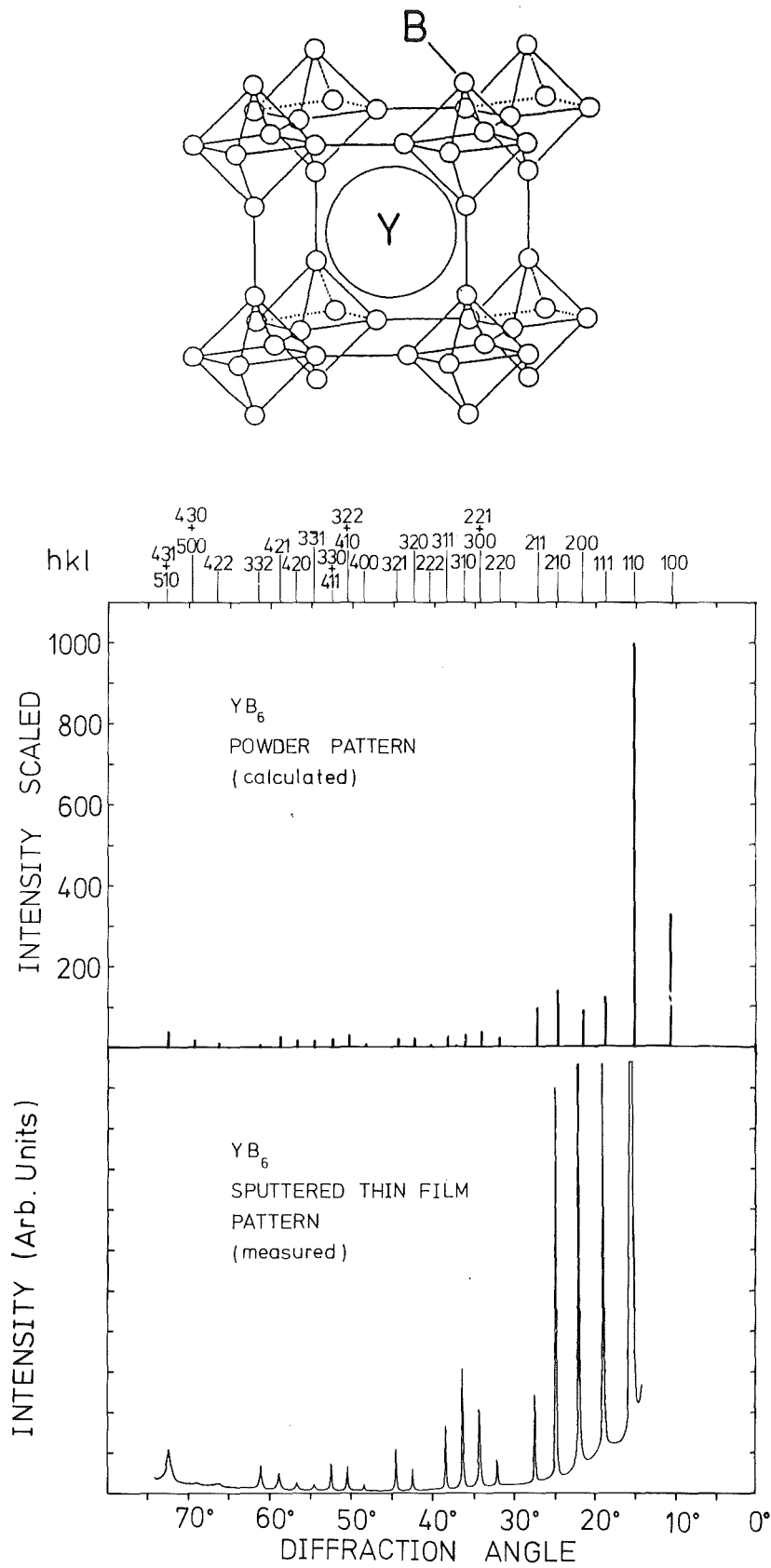


Abbildung 15: Konventionelle kubische Elementarzelle, gerechnetes Pulverspektrum und gemessenes Dünnschicht-Spektrum von YB_6 . Für Rechnung und Messung danke ich Herrn Dr. G. Linker.

zwischen 10 und 500 Ω . Das Aufbringen einer Overlayerschicht zur Bildung einer künstlichen Tunnelbarriere wird in 4.2 beschrieben.

Die genaue Präparationstechnik der Dioden wird von Schneider (1984) ausführlich angegeben. Abb. 16 zeigt schematisch den Aufbau einer Tunneldiode. Wie in der Abbildung angedeutet, erfolgt die Messung des Spannungsabfalls an der Diode nach der Vierpunktmethode mit getrennten Strom- und Spannungskontakten. Die Methode ist nicht

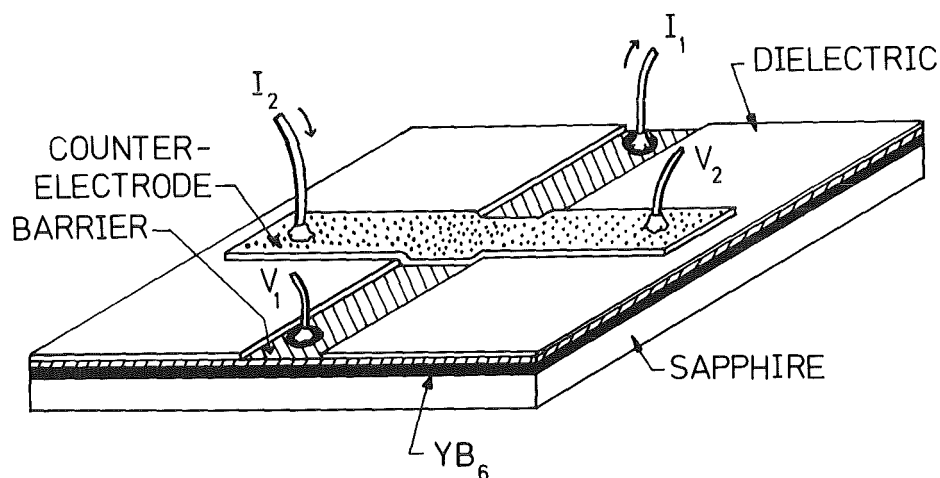


Abbildung 16: Schematischer Aufbau einer Tunneldiode

Das Dielektrikum besteht aus einem isolierenden Lack, (Klebstoff UHU 2000 + Aceton, 1:20), der mit einem Haarpinsel aufgetragen wird. Die Gegenelektrode besteht aus einem der leicht verdampfbareren Materialien In, Pb oder Ag, die mit Hilfe einer Aufdampfmaske aufgedampft wurden. Die Strom- und Spannungskontakte sind mit Leitsilber auf Schicht und Gegenelektrode befestigt. Die Fläche der Diode beträgt typisch $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$.

ganz unproblematisch. Einerseits führen temperaturbedingte Änderungen des Widerstands der Stromleitungen zu Schwankungen des aufgeprägten Gleichstroms und der Amplitude des aufgeprägten Oszillatorsignals (siehe Abb. 7), die man durch hohe Brückenwiderstände klein halten muß. Andererseits wird, wie aus der Anordnung der

Spannungskontakte in Abb. 16 ersichtlich, nicht der Spannungsabfall an der Tunnelbarriere allein gemessen, sondern an der Serienschaltung des Tunnelwiderstands mit den Widerständen R_C und R_F der Gegenelektrode und des Films. Der Tunnelwiderstand kann deshalb nur dann genau bestimmt werden, wenn R_C und R_F vernachlässigt werden können. Ist dies nicht der Fall, so sind die Widerstandscharakteristiken im supra- und normalleitenden Zustand in vertikaler Richtung gegeneinander verschoben. Das Problem stellt sich natürlich nicht, wenn beide Elektroden supraleitend sind ($R_C=R_F=0$). Eine einfache quantitative Analyse des Problems der Vierpunktmessung wurde von Giaever (Burstein und Lundqvist, 1969) durchgeführt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Quasiteilchentunneln in YB_6 -Tunneldioden mit natürlicher Oxidbarriere

4.1.1 Reduzierte Zustandsdichte und Eliashberg-Funktion des YB_6

Abb. 17 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik einer YB_6/YB_6 -Oxid/In Tunneldiode gemessen bei einer Temperatur von 1.2 K ohne Magnetfeld. Beide Elektroden sind im supraleitenden Zustand, die Spannungspolarität ist die der In-Gegenelektrode bezogen auf die YB_6 -Schicht. Nach der "Regel" von Giaever beweist das Energiegap bei 1.77 mV (Summe der Gaps von YB_6 und In), daß der Strom zum überwiegenden Teil ein Tunnelstrom ist. Um den Anteil des Leckstroms zu bestimmen, wurde die Stromachse um den Faktor 100 gedehnt. Die einzige Leckstromkomponente ist ein "ohmscher" Leckstrom, der ca. 1% des Stroms bei normaleitenden Elektroden beträgt. Unmittelbar oberhalb der Gapsumme ist kein "Proximity-Knie" zu erkennen; dieses Kriterium reicht allerdings noch nicht aus, um auf eine Diode ohne Proximity-Effekt zu schließen (die durch diesen Effekt hervorgerufene Struktur kann

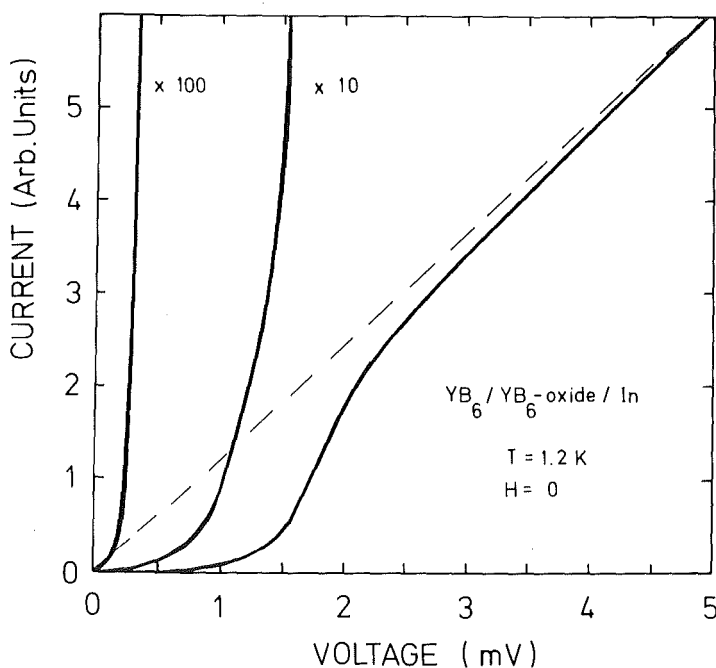


Abbildung 17:

Strom-Spannungs-Charakteristik einer YB_6 / YB_6 -Oxid/In Tunneldiode, gemessen bei 1.2 K mit beiden Elektroden im supraleitenden Zustand. Die gestrichelte Linie zeigt das "ohmsche" Verhalten bei normaleitenden Elektroden.

so schwach sein, daß sie in der I-V-Charakteristik nicht aufgelöst werden kann; ein endgültiges Kriterium ist das Flächenargument für die reduzierte Zustandsdichte, auf das später eingegangen wird). Mit dem bekannten Energiegap 0.53 meV für In ergibt sich für YB_6 ein Energiegap von 1.24 ± 0.01 meV. Bei einem (resistiv gemessenen) T_C von 7.16 K erhält man $2\Delta_0/k_B T_C = 4.02 \pm 0.10$, ein Wert, der deutlich über dem BCS-Wert von 3.53 liegt, so daß YB_6 als mittelstark koppelnder Supraleiter bezeichnet werden kann. Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben von Kunii, Kasuya, Kadowaki, Date und Woods (1984) überein.

Die Meßdaten zur Bestimmung der reduzierten Zustandsdichte sind in Abb. 18 dargestellt; sie zeigt die dynamische Leitfähigkeit dI/dV einer Tunneldiode im supra- und normalleitenden Zustand.

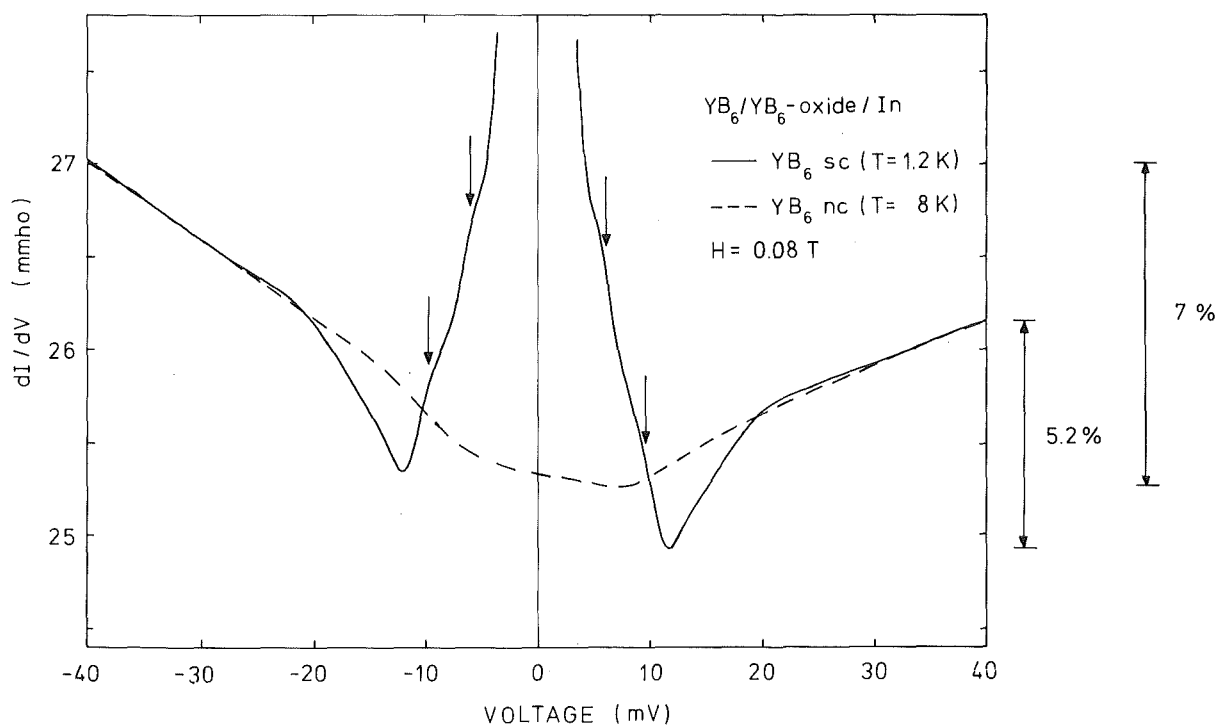


Abbildung 18: Dynamische Leitfähigkeit einer YB_6/YB_6 -Oxid/In Tunneldiode mit YB_6 supraleitend (durchgezogene Kurve) und normalleitend (gestrichelte Kurve). Die Supraleitung der In-Gegenelektrode wurde durch ein Magnetfeld unterdrückt. Aufgrund der automatischen Meßwerterfassung hat das Energieraster für einen Spannungsbereich -40 bis +40 mV eine Schrittweite von 0.1 meV.

den Zustand des YB_6 . Auch hier ist die Spannung an der In-Gegenelektrode bezogen auf die YB_6 -Schicht angegeben. Die Supraleitung des Indiums wurde bei der Messung der durchgezogenen Kurve durch ein Magnetfeld der Stärke 0.08 T unterdrückt, das auf die Supraleitung des YB_6 noch keinen Einfluß hat (die kritische Feldstärke H_{c2} des Typ II-Supraleiters YB_6 liegt nach Kunii et al. (1984) bei 0.3 T). Phononeninduzierte Strukturen äußern sich in der durchgezogenen Kurve durch Stellen extremaler Steigung, die in der Abbildung durch Pfeile markiert sind. Deutlich besser aufgelöst werden diese Strukturen allerdings in der zweiten Ableitung, die in Abb. 19 gezeigt wird. Die Asymmetrie der Leitfähigkeitskurven - das Leitfähigkeitsminimum der supraleitenden Kurve liegt für negative Spannung bei einem höheren Wert als für positive Spannung, und der Scheitel der normalleitenden Kurve ist zur positiven Spannung hin verschoben - kann qualitativ unter Annahme einer trapezförmigen Oxidbarriere im spannungslosen Zustand verstanden werden, die je nach Spannungspolarität in verschiedener Weise deformiert wird (Rowell, 1969). Der verschobene Scheitel läßt den Schluß zu, daß die Barriere im spannungslosen Zustand auf der Seite der In-Gegenelektrode höher ist als auf der YB_6 -Seite. Für positive Spannung verläuft der normalleitende Leitfähigkeitsuntergrund flacher als auf der negativen Spannungsseite; die Zunahme über den gesamten positiven Bereich beträgt nur 5.2% des Leitfähigkeitsminimums (es ist allerdings kein generelles Merkmal der YB_6/YB_6 -Oxid/In Tunneln, daß die positive Spannungsseite die flachere ist; der flachere Verlauf wurde auch für negative Spannung an weitgehend identisch präparierten Tunneln beobachtet (siehe 4.2)).

In der zweiten Ableitung $-d^2I/dV^2$, dargestellt in Abb. 19 für negative Polarität des YB_6 , erscheinen die phononeninduzierten Strukturen als Maxima bei 6.1 und 9.7 mV in der durchgezogenen Kurve, so daß Strukturen in der Eliashberg-Funktion (Schulter oder Peak) bei Phononenenergien von 4.9 und 8.5 meV (bei einem Energiegap von 1.24 meV) zu erwarten sind, deren Stärkeverhältnis aufgrund der zweiten Ableitung allerdings nicht

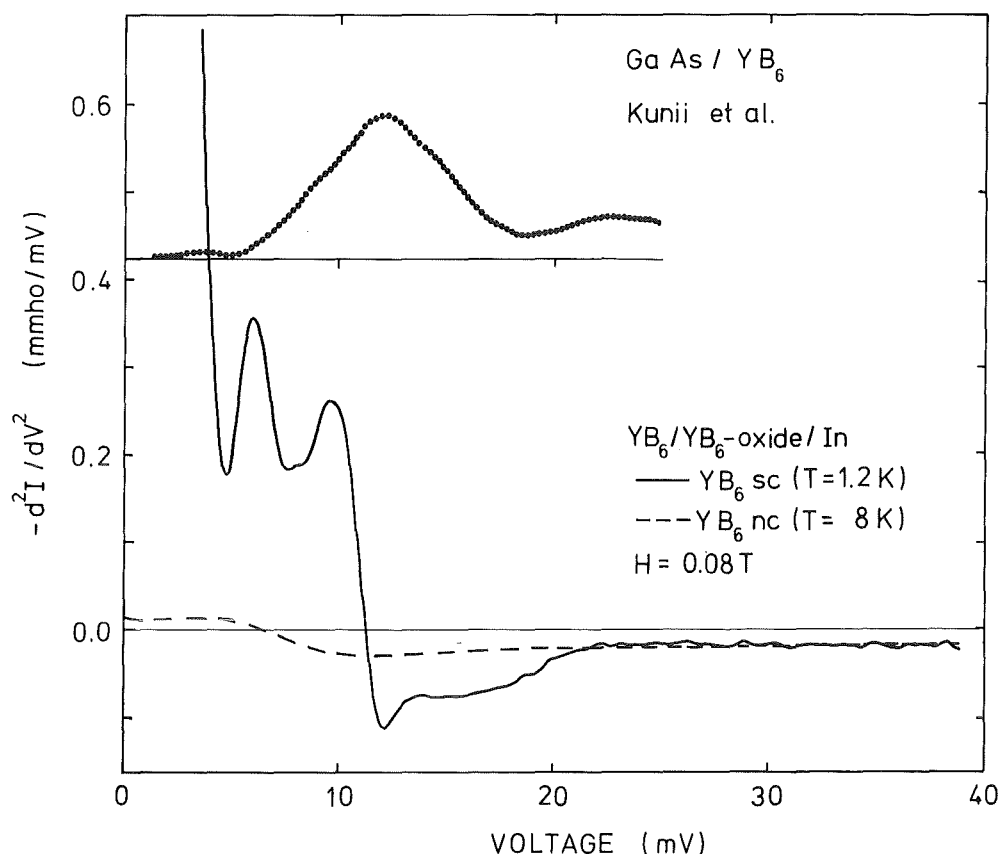


Abbildung 19: Zweite Ableitung $-d^2I/dV^2$ als Funktion der Spannung (Polarität: In +). Bei der Messung im supraleitenden Zustand des YB₆ (durchgezogene Kurve) wurde die Supraleitung der In-Gegenelektrode durch ein Magnetfeld der Stärke 0.08 T unterdrückt. Die gestrichelte Kurve gibt den Untergrund bei normalleitenden Elektroden wieder. Zum Vergleich zeigt der obere Teil des Bildes eine Messung der zweiten Ableitung von Kunii et al. (1984) an einem YB₆-Einkristall nach einer GaAs Punkt-Kontakt-Methode.

angegeben werden kann. Im oberen Teil der Abbildung ist zum Vergleich eine $-d^2I/dV^2$ -Messung von Kunii et al. (1984) an einem YB₆-Einkristall gezeigt, die nach einer GaAs Punkt-Kontakt-Methode durchgeführt wurde. Die Kurve zeigt die Feinstrukturen der eigenen Messung nicht, sondern ein sehr breites Maximum bei ungefähr 11 meV. Der signifikante Unterschied dürfte auf die Unzulänglichkeiten der Punkt-Kontakt-Methode gegenüber der hier benutzten klassischen Tunnelmethode zurückzuführen sein.

Das Ziel des Quasiteilchen-Tunnelexperiments, die reduzierte Zustandsdichte (RDOS), ist in Abb. 20a gezeigt. Die gemessene durchgezogene Kurve hat eine resonanzartige Struktur, die Abweichungen der Tunnelzustandsdichte des YB_6 vom BCS-Verlauf zwischen -2.5 und 2.5% widerspiegelt. Ungewöhnlich ist das Fehlen eines Überschingers im Auslauf der Resonanz oberhalb 20 meV, der in der reduzierten Zustandsdichte vieler Supraleiter (NbN , ZrN , Nb_3Al , Nb_3Sn , ...) beobachtet wurde. Messungen an

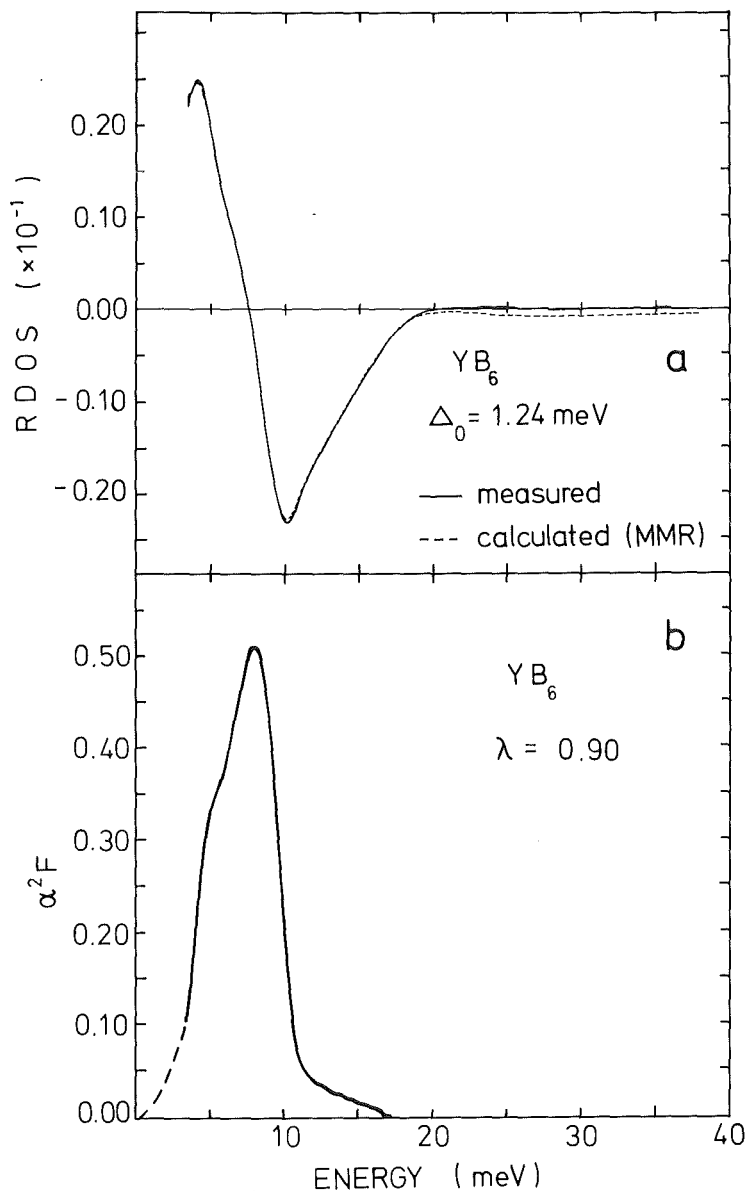


Abbildung 20 a. Gemessene (durchgezogene Kurve) und nach dem MMR-Verfahren berechnete (gestrichelte Kurve) reduzierte Zustandsdichte des YB_6 . Δ_0 ist das gemessene Energiegap.
 b. Die Eliashberg-Funktion, wie sie nach dem MMR-Verfahren aus der gemessenen RDOS folgt. Die Parameter dieser Funktion sind $\lambda=0.90$, $\mu^*=0+0.01$, $\Delta_0=1.24$ meV, $\langle\omega\rangle=6.28$ meV, $\langle\omega^2\rangle=45.83$ (meV)² und $\omega_{log} = 7.81$ meV.

weiteren YB_6 -Tunneldioden, die hier nicht gezeigt sind, zeigen den Überschwinger, jedoch sehr viel schwächer als in den genannten Beispielen. Gestrichelt eingezeichnet ist die nach dem McMillan-Rowell-(MMR-)Verfahren berechnete Abweichungsfunktion. Die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven ist unterhalb 20 meV besser als 1%, ohne daß an der gemessenen RDOS Proximity-Korrekturen vorgenommen werden mußten. Gab schon das Fehlen eines "Proximity-Knies" in den I-V-Charakteristiken einen Hinweis auf das Fehlen eines Proximity-Effekts in den Tunneldioden, so liefert die RDOS dafür den "Beweis": eine Formulierung der Teilchenzahlerhaltung beim Übergang vom normal- in den supraleitenden Zustand lautet (Schneider, Geerk und Rietschel, 1984):

$$\int_0^{\infty} N_{\text{red}}(\omega) \cdot N_{\text{BCS}}(\omega) d\omega = 0 \quad .$$

Eine Abweichung von dieser "Flächennorm" bedeutet, daß elektronische Zustände auch unterhalb der Energielücke Δ_0 des Supraleiters besetzt sein müssen. Dies ist bei Proximity-Dioden, für die das Energiegap ortsabhängig ist, der Fall. Die Flächennorm ergibt für die in der Abbildung gezeigte RDOS den Wert 0.05 ± 0.03 , während für Tunneldioden, deren reduzierte Zustandsdichte durch Proximity-Effekte deformiert ist, die Flächennorm nicht mehr als -0.20 beträgt.

Die nahe am Idealwert liegende Flächennorm drückt sich auch in der bemerkenswerten Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter reduzierter Zustandsdichte aus; diese Übereinstimmung bedeutet, daß die Supraleitung des YB_6 im Bereich niedriger Phononenenergien unterhalb 20 meV durch die Eliashberg-Gleichungen mit einer Genauigkeit besser als 1% beschrieben wird.

In Abb. 20b wird die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F$ gezeigt, wie sie aus der gemessenen reduzierten Zustandsdichte nach dem MMR-Verfahren gewonnen wurde. Sie besteht aus einem um 8.5 meV zentrierten Peak mit einer Schulter bei ~ 5 meV, wie schon aus der Messung der zweiten Ableitung gefolgert werden konnte. Der McMillan-Parameter λ hat für dieses $\alpha^2 F$ einen Wert von 0.90.

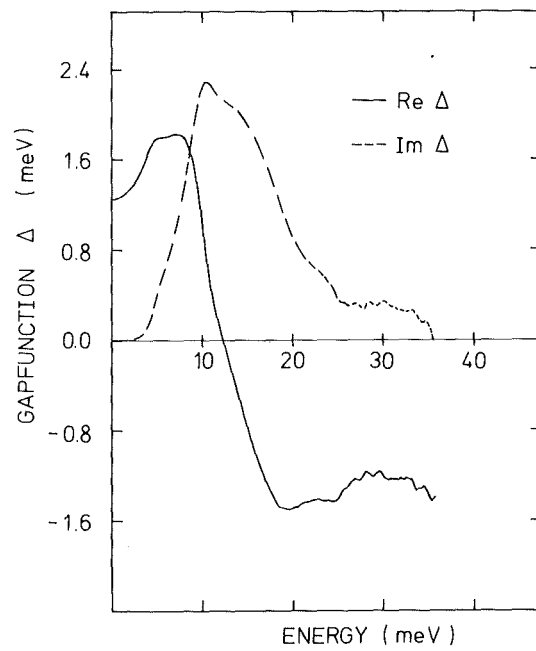
Zum Vergleich stellt Abb. 21b (durchgezogene Kurve) die nach dem Verfahren von Galkin, D'yachenko und Svistunov (GDS) bestimmte Eliashberg-Funktion dar. Zur Durchführung des Verfahrens wurde die RDOS in Abb. 20a parabolisch bis zur Gapkante hin fortgesetzt und über die Dispersionsrelation die in Abb. 21a gezeigte Gapfunktion berechnet, die eingesetzt in die Eliashberg-Gleichungen $\alpha^2 F$ liefert. Unterhalb 15 meV ergibt die GDS-Methode eine Eliashberg-Funktion, die verglichen mit der in Abb. 20b auf der Energieachse um 0.5 meV nach rechts verschoben ist und ein etwas größeres Maximum aufweist. Darüber wird das MMR-Verfahren instabil, während die GDS-Methode weitere schwache Strukturen liefert. Ob diese aus der gemessenen reduzierten Zustandsdichte folgen oder ein Artefakt des Verfahrens sind, wurde durch willkürliches Nullsetzen der RDOS oberhalb 20 meV überprüft. Das Resultat wird in Abb. 21b (volle Punkte) gezeigt, woraus gefolgert wird, daß die genannten schwachen Strukturen einen durch die GDS-Methode erzeugten Untergrund darstellen, der zudem noch davon abhängt, wie die gemessene RDOS bis zur Gapkante extrapoliert wird.

Die aus der in Abb. 21b (durchgezogene Kurve) gezeigten Eliashberg-Funktion berechnete RDOS wird in Abb. 22 mit der gemessenen verglichen. Der Untergrund in $\alpha^2 F$ bewirkt eine Verschiebung der RDOS in Richtung positiver Werte, so daß der Fit an die gemessene RDOS deutlich schlechter ist als in Abb. 20a, wo die Eliashberg-Funktion nach dem MMR-Verfahren bestimmt worden war.

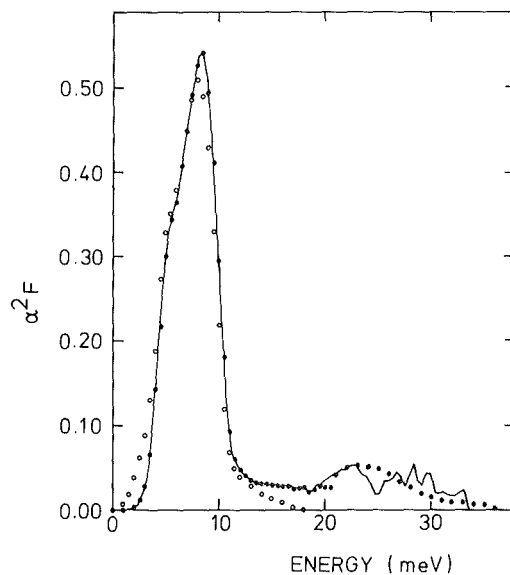
4.1.2 Vergleich mit der theoretischen Vorhersage

Das bei 8.5 meV beobachtete Maximum in $\alpha^2 F$ entspricht dem Peak im akustischen Teil der von Schell et al. (1982) angegebenen Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ (Abb. 23b), in der die Lage der akustischen Moden durch ein Neutronen-Flugzeit-

- Abbildung 21: a. Realteil (—) und Imaginärteil (---) der komplexen Gapfunktion des YB_6 , über die Dispersionsrelation aus der RDOS in Abb. 20 a berechnet. Es ist $\text{Re}\Delta(0) = \Delta_0 = 1.24$ meV.
- b. Eliashberg-Funktion α^2F des YB_6 nach dem GDS-Verfahren (durchgezogene Kurve). Die Punkte \bullet zeigen α^2F für eine RDOS, die oberhalb 20 meV willkürlich Null gesetzt wurde. Zum Vergleich ist die nach dem MMR-Verfahren bestimmte Eliashberg-Funktion (o) eingezeichnet.



a



b

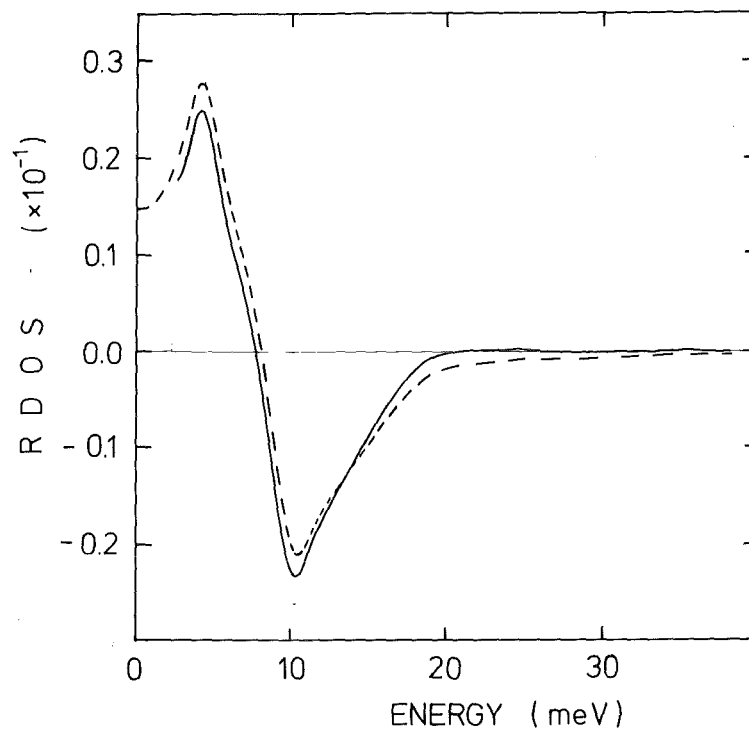


Abbildung 22: Berechnung der reduzierten Zustandsdichte aus der nach dem GDS-Verfahren bestimmten Eliashberg-Funktion (Abb. 21b). Gestrichelte Kurve: nach dem MMR-Verfahren aus der genannten Eliashberg-Funktion berechnete reduzierte Zustandsdichte. Durchgezogene Kurve: gemessene reduzierte Zustandsdichte.

spektrum bestimmt wurde. Der Ursprung der Schulter im gemessenen α^2F um 5 meV ist unklar, denn ein entsprechendes Phonon wurde weder vorausgesagt noch im Neutronen-Streuexperiment gefunden.

Das Maximum in α^2F beschreibt also die Kopplung zwischen den Elektronen und den drei Translationsmoden des YB_6 -Gitters, in denen die Y-Atome und die undeformierten B_6 -Oktaeder in Phase schwingen. Nach der von Schell et al. (1982) berechneten Eliashberg-Funktion (Abb. 23c), die durch Multiplikation der

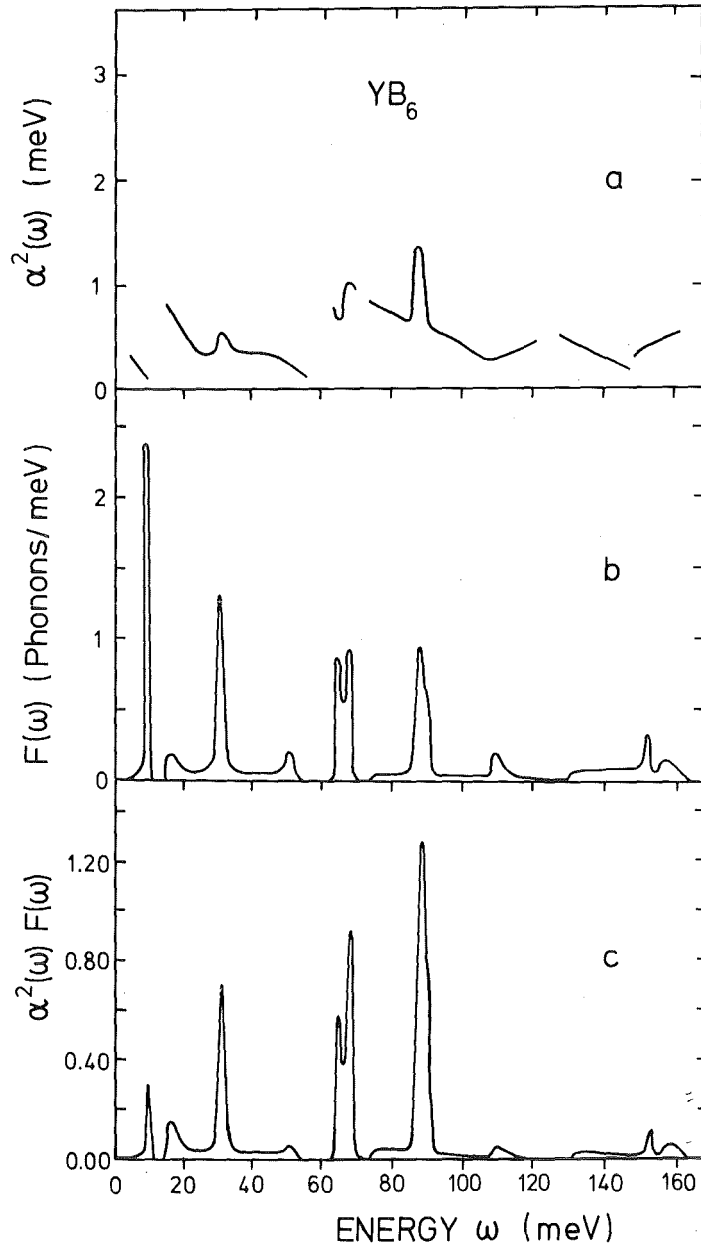


Abbildung 23: a. Von Schell et al. (1982) berechnete Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ für YB₆.
 b. Phononen-Zustandsdichte des YB₆, gewonnen durch Anpassen eines Federmodells mit vier Wechselwirkungen an experimentelle Daten (Schell et al. (1982)).
 c. Eliashberg-Funktion $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ für YB₆, durch Multiplikation der Funktionen in a. und b. erhalten. Die Parameter dieser Funktion sind $\lambda = 0.48 \pm 0.10$, $\Delta_0 = 1.13$ meV, $\langle \omega \rangle = 48.65$ meV, $\langle \omega^2 \rangle = 3602.78$ (meV)², $\omega_{\log} = 35.32$ meV, $T_c = 7.27$ K (für $\mu^* = 0.13$) und $2\Delta_0/k_B T_c = 3.61$.

theoretischen Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ (Abb. 23a) mit $F(\omega)$ gewonnen wurde, beträgt der Beitrag der Kopplung an die akustischen Moden 0.094 zum gesamten Kopplungsparameter $\lambda = 0.48 \pm 0.10$, also 20%. Die weiteren, bis 50 meV reichenden Nicht-deformationsmoden - optische Moden und Rotationsmoden - sollten der Berechnung nach 0.058 (12%) bzw. 0.121 (25%) zu λ beitragen; den größten Beitrag jedoch - 0.21 oder 43% - sollten die Deformationsmoden oberhalb 60 meV liefern. Demnach wären für die Supraleitung des YB_6 hauptsächlich die Schwingungen des Boruntergitters bei ruhendem Metalluntergitter (Rotations- und Deformationsmoden) verantwortlich, denn sie allein tragen zu λ 0.33 oder 68% bei.

Der Vergleich mit der im Tunnelexperiment bestimmten Eliashberg-Funktion (Abb. 20b) ergibt, daß das spektrale Gewicht der akustischen Moden von der Theorie stark unterschätzt wird. Während sie einen Beitrag zu λ von 0.094 voraussagt, wird im Experiment eine fast zehnmal größere Kopplung von 0.90 gemessen. Dieser alleinige Beitrag der Translationsmoden ist fast doppelt so groß wie der theoretische Gesamtwert von $\lambda = 0.48$. Das heißt, daß das spektrale Gewicht im akustischen Teil des Phononenspektrums konzentriert ist und nicht im Bereich der Moden, in denen nur das Boruntergitter schwingt. Optische und Rotationsmoden bis zu einer Energie von 40 meV tragen zur Kopplung nicht bei, wie die Messung zeigt. Konsistent ist der überwiegende Anteil der Kopplung bei niedriger Energie mit dem höheren experimentellen Wert von $2\Delta_0/k_B T_C = 4.02 \pm 0.10$ gegenüber dem theoretischen Wert von 3.61, so daß YB_6 kein schwach koppelnder Supraleiter ist.

Um die Kopplung an die Deformationsmoden oberhalb 60 meV zu untersuchen, wurde die reduzierte Zustandsdichte des YB_6 bis 120 meV gemessen (Abb. 24). Zwischen 60 und 110 meV können zwar schwache resonanzartige Strukturen beobachtet werden, die aber auf die Temperaturverschmierung inelastischer Effekte und ihre Beeinflussung durch die Quasiteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters (Geerk et al., 1985) zurückgeführt werden können.

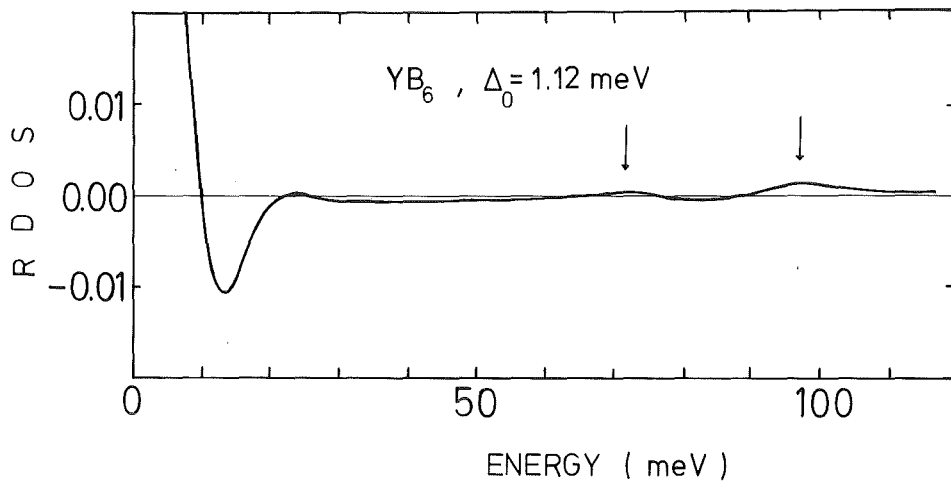


Abbildung 24: Reduzierte Zustandsdichte des YB_6 , bis 120 meV gemessen. Die Strukturen zwischen 60 und 110 meV werden durch die in diesem Energiebereich besonders starken inelastischen Prozesse in der YB_6 -Elektrode hervorgerufen (siehe 4.3).

Ein Verfahren, die RDOS um die inelastischen Effekte zu korrigieren, wird in 4.3.2 beschrieben. Die korrigierte RDOS erlaubt eine grobe Abschätzung des Beitrags nichtakustischer YB_6 -Phononen zur Eliashberg-Funktion. Diese Abschätzung wird ebenfalls in 4.3.2 durchgeführt.

4.1.3 Das Coulomb-Pseudopotential μ^*

Für das Coulomb-Pseudopotential μ^* erhält man den Wert $\mu^* = 0 \pm 0.01$, wenn die YB_6 -Tunnelspektren nach dem MMR-Verfahren ausgewertet werden. Dieser Wert ist klein, verglichen mit den Werten, die man bisher in gelungenen, d.h. der Flächennorm genügenden Tunnelexperimenten an den verschiedensten Materialien erhalten hat. Nach allen bisherigen Erfahrungen liegt μ^* gewöhnlich zwischen 0.1 und 0.2 (McMillan, 1967; Mitrović et al., 1984). Andererseits können kleinere oder sogar negative Werte für μ^* im Prinzip nicht ausgeschlossen werden (Rietschel

et al., 1983). Der vom MMR-Verfahren gelieferte Wert $\mu^*=0$ ist konsistent mit dem in den YB_6 -Tunnelspektren beobachteten sehr schwachen Überschwinger; wird μ^* in der Inversionsprozedur willkürlich vorgegeben (z.B. $\mu^* = 0.2$), so nimmt die Höhe dieses Überschwingers deutlich zu. Quantitativ kann dieser Zusammenhang durch eine asymptotische Entwicklung der reduzierten Zustandsdichte N_{red} und des Realteils Δ_1 der Gapfunktion im Energiebereich des Überschwingers ($\omega > |\Delta(\omega)|$) beschrieben werden. Dort gilt näherungsweise

$$N_{\text{red}}(\omega) \approx \frac{1}{2\omega^2} (\Delta_1^2 - \Delta_0^2) \quad \text{und}$$

$$\Delta_1 \approx -\mu^*(\omega_0) \Delta_0 \ln \frac{2\omega_0}{\Delta_0}, \quad \text{wenn}$$

$\alpha^2 F$ durch ein Einsteinspektrum $\varepsilon(\omega - \omega_0)$ approximiert wird (Walz, 1986).

Nach dem GDS-Verfahren ergibt sich an der Gapkante, wo μ^* zum Vergleich mit dem MMR-Wert zu nehmen ist, ein noch kleinerer Wert von -0.12 (Abb. 25). Über den gesamten Energiebereich bis 40 meV ist μ^* energieabhängig, insbesondere im Bereich der Phononen zwischen 5 und 10 meV. Diese Energieabhängigkeit von μ^* im GDS-Verfahren ist kein Einzelfall, sondern wurde für alle nach dem Verfahren bisher ausgewerteten Tunnelspektren von Elementen (Pb, Nb) und Verbindungen (ZrN, NbN) beobachtet (Walz, 1986).

Eine signifikante Abweichung ($>5\%$) des Coulomb-Pseudopotentials von einem konstanten Wert bedeutet, daß die zugrundeliegende reduzierte Zustandsdichte der Eliashberg-Theorie nicht streng genügt. Numerische Ungenauigkeiten in der Durchführung des GDS-Verfahrens, die ebenfalls eine Veränderlichkeit von μ^* erzeugen, dürfen wohl ausgeschlossen werden, wie eine Überprüfung an Nb_3Sn -artigen Testspektren ergab (Walz, 1986). Weiterhin ist nicht einzusehen, warum die Coulomb-Abstoßung der Elektronen - ein negativer Wert von μ^* bedeutet sogar Anziehung - energieabhängig sein sollte, zumal die elektronische Zustandsdichte des YB_6 keine Besonderheiten, wie eine starke Strukturierung an der Fermikante, aufweist.

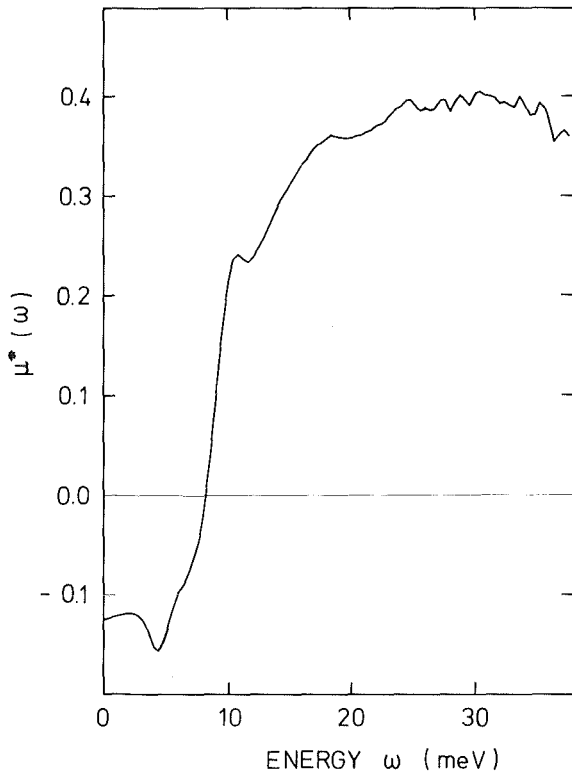


Abbildung 25:
Verlauf des Coulomb-Pseudopotentials des YB_6 bei Auswertung des Tunnelspektrums mit dem GDS-Verfahren

Die naheliegendste Ursache für den kleinen Wert des Coulomb-Pseudopotentials an der Gapkante und seine Energieabhängigkeit sind wohl Unzulänglichkeiten in der experimentellen Tunnelzustandsdichte im Bereich hoher Energien oberhalb 40 meV. Im niederenergetischen Bereich genügt die Tunnelzustandsdichte der Eliashberg-Theorie nahezu vollkommen, wie die Übereinstimmung zwischen Experiment und MMR-Rechnung beweist (Abb. 20a).

Die im Bereich der optischen Phononen - sie reichen der Theorie nach bis 50 meV - oder im Bereich der Deformationsmoden vermuteten Strukturen in α^2_F tragen, verglichen mit dem Hauptbeitrag der Translationsmoden, zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ vermutlich nur noch wenig bei. Die T_C -Berechnung auf der Basis der in Abb. 20b dargestellten Eliashberg-Funktion ergibt mit $\mu^*=0$ $T_C = 7.06$ K, ein Wert, der dem experimentellen von 7.16 K sehr nahe kommt. Es muß allerdings eingeräumt werden, daß eine solche Rechnung kein Kriterium für die Richtigkeit von μ^* sein kann, denn das berechnete T_C zeigt für μ^* im Bereich von 0 bis 0.15 keine signifikanten Abweichungen von 7 K.

Um die oben ausgesprochene Vermutung zu unterstützen, wurden zusätzliche gaußförmige Strukturen in α^2_F bei 50 bzw. 70 meV simuliert und nach dem MMR-Verfahren die Größen λ und μ^*

bestimmt. Mit einem zusätzlichen Gaußpeak bei 50 meV der Höhe 0.25 und der Standardabweichung 10 meV nehmen λ und μ^* auf 1.08 bzw. 0.137 zu. Ähnliche Werte ($\lambda=1.10$ und $\mu^*=0.141$) ergeben sich, wenn der Gaußpeak bei 70 meV (Höhe 0.40, Standardabweichung 10 meV) angenommen wird. Sowohl im Fall des "optischen Phonons" als auch im Fall der Deformationsmode ist der Beitrag zu λ mit 0.18 bzw. 0.20 wesentlich kleiner als der experimentell gesicherte Beitrag von 0.90 der Translationsmoden, so daß die Aussage der dominierenden Kopplung der Elektronen an die akustischen Moden ihre Gültigkeit behält.

Die durch die gaußförmigen Strukturen in $\alpha^2\text{F}$ hervorgerufenen Resonanzen in der reduzierten Zustandsdichte bei 50 und 70 meV liegen in ihrer Stärke hart an der Grenze der experimentellen Auflösung von 10^{-4} . Um sie im Tunnelexperiment zu messen, müssen Dioden präpariert werden, deren Leitfähigkeitsuntergrund extrem flach verläuft und bei denen die inelastischen Effekte schwach sind. Diese sind für YB_6 im Energiebereich der Deformationsmoden zwischen 60 und 110 meV gerade besonders stark.

Ein Weg, die genannten Eigenschaften einer Tunneldiode zu verwirklichen, ist die Overlayertechnik. A priori darf für eine spezielle Substanz allerdings nicht erwartet werden, daß diese Methode zum Erfolg führt. Vielmehr ist ihr Gelingen bisher auf Einzelfälle (wie Nb, Nb_3Sn , Nb_3Al) beschränkt, und sie kann nicht als universell gelten. Ergebnisse zur Overlayertechnik an YB_6 werden in 4.2 vorgestellt.

4.2 Modifikation der Tunnelbarrieren auf YB_6 durch wenige Monolagen der Materialien Mg, Al, Y oder AlZr

Um die vermuteten resonanzartigen Strukturen der geschätzten Stärke 10^{-4} in der reduzierten Zustandsdichte im oberen Bereich der optischen Phononen oder im Bereich der Deformationsmoden experimentell nachzuweisen und damit die Ankopplung nichtakustischer Phononen an das Elektronensystem zu bestätigen, ist es notwendig, YB_6 -Tunnelioden zu präparieren, deren Untergrundleitfähigkeit im normalleitenden Zustand oberhalb 40 meV

nur noch extrem wenig ansteigt, z.B. um 0.5% bei einem Diodenwiderstand von 100Ω , damit die differentiellen Widerstände mit der notwendigen absoluten Genauigkeit von wenigstens $5 \cdot 10^{-5} \Omega$ gemessen werden können. Der Anstieg wird durch die Energieabhängigkeit des Tunnelmatrixelements, die allein durch die Dimensionen der Tunnelbarriere bestimmt wird, und durch inelastische Prozesse in der Barriere und den angrenzenden Elektroden verursacht. Der obengenannten Forderung genügt die natürliche Oxidbarriere des YB_6 , bei der es sich vermutlich um ein Mischoxid von Y_2O_3 und B_2O_3 handelt, nicht.

Daher wurde versucht, die Tunnelbarriere durch Anwendung der Overlayertechnik zu modifizieren. Das Verfahren besteht darin, den frisch präparierten Film im Vakuum mit einem sauerstoffaffinen Metall, das an Luft ein dielektrisches Oxid bildet, zu benetzen, um die Filmoberfläche vor Oxidation zu schützen. Geeignete Metalle sind z.B. Mg, Al, Y oder AlZr. Al, Y und Mg haben sich beispielsweise zur Herstellung von Nb-Tunnel-dioden ohne Proximity-Effekt als geeignet erwiesen (Geerk, Gurvitch, McWhan und Rowell, 1982; Kwo, Wertheim, Gurvitch und Buchanan, 1983), und mit AlZr wurden künstliche Tunnelbarrieren auf Nb_3Sn und Nb_3Al hergestellt (Geerk, Kaufmann, Bangert und Rietschel, 1986a).

Ob die Overlayertechnik mit der in Abb. 11 gezeigten Anordnung der Sputterkathoden grundsätzlich erfolgreich durchgeführt werden kann, wurde an Nb-Tunneldioden mit Mg als Overlayer und Pb als Gegenelektrode getestet. Zu diesem Test wurde Sputterkathode 1 mit einem Nb- und Kathode 2 mit einem Mg-Target bestückt. Nach erfolgter Nb-Deposition bei einer Substrattemperatur von $800^\circ C$ kühlte das Substrat in einer 10 Pa Argon-Atmosphäre während ca. 2 Minuten auf eine Temperatur von weniger als $200^\circ C$ ab, und der Substrathalter wurde vor die Mg-Sputterkathode 2 geschwenkt. Die Dicke des deponierten Magnesiums wurde über die Depositionsdauer zwischen 0 und 6 nm variiert, wobei die Dickeneichung in separaten Läufen durch Herstellung reiner Mg-Schichten einer Dicke der Größenordnung $1 \mu m$ und anschließender Dickenmessung erfolgte. Die Oxidationsdauer der Nb-Tunneldiode ohne Mg-Overlayer betrug 5 Tage, um einen Dioden -

widerstand von 20Ω zu erzielen. Für die Overlayer-Dioden reichte eine Oxidationszeit von einer halben bis zu einer Stunde aus, um Widerstände der Größenordnung 100Ω zu erhalten, wobei die Dioden mit zunehmender Mg-Dicke durchweg hochohmiger wurden.

Den dynamischen Widerstand der Nb-Mg-Oxid-Pb Dioden zwischen -800 und $+800$ mV zeigt Abb. 26. Der gewünschte Effekt ist deutlich zu erkennen: die sehr steile Charakteristik der Diode mit natürlicher Nb-Oxidbarriere wird mit zunehmender Mg-Dicke bis 6 nm für beide Polaritäten flacher. Dies zeigt, daß die Tunnelbarriere in Zusammensetzung, Dicke und Höhe durch die Mg-Overlayer modifiziert wurde. Nach Kwo et al. (1983) genügt bereits eine 1 nm dicke Mg-Schicht, um den Nb-Film

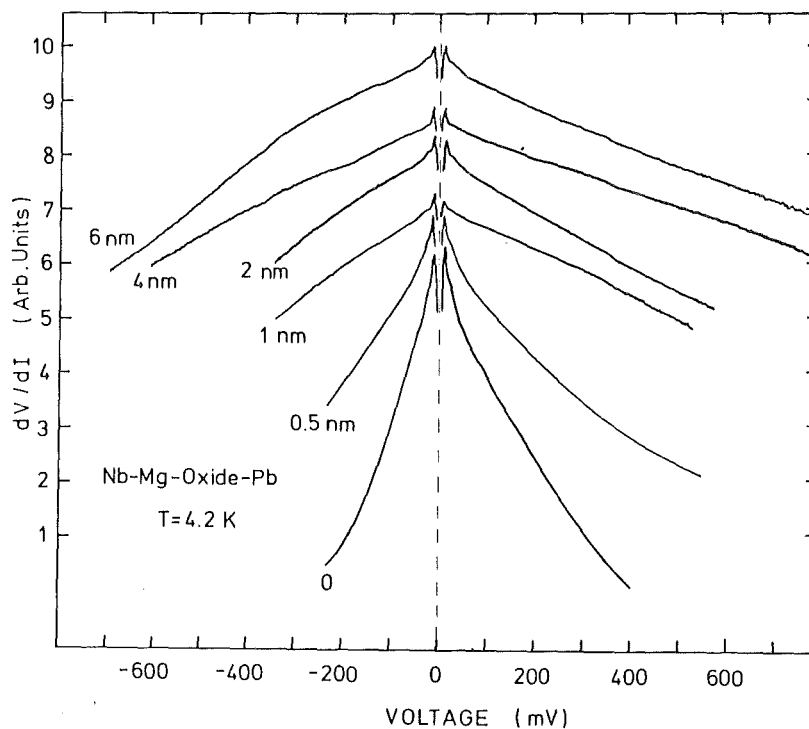


Abbildung 26: Dynamischer Widerstand als Funktion der Spannung für Nb-Mg-Oxid-Pb Dioden bei 4.2 K für verschiedene Mg-Dicken von 0 bis 6 nm. Die Strukturen nahe 0 V werden durch die Supraleitung von Nb und Pb verursacht. Der Übersicht wegen sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben, für alle Dioden ist der maximale Widerstand 10 (in beliebigen Einheiten). Die Polarität ist die der Pb-Gegenelektrode.

vor Oxidation vollständig zu schützen. Die lange Oxidationsdauer der Nb-Diode ohne Overlayer ist zur Bildung des isolierenden Nb_2O_5 notwendig; es ist bekannt (Rowell et al., 1981), daß Sauerstoff in eine ungeschützte Nb-Oberfläche eindiffundiert, sich zunächst das metallische Suboxid NbO bildet und schließlich das isolierende Nb_2O_5 wächst. Die zur Bildung einer isolierenden Barriere erheblich verkürzten Oxidationszeiten im Fall der Mg-Overlayertechnik lassen den Schluß zu, daß die Mg-Schicht die Sauerstoffdiffusion und die Bildung des NbO behindert. Die oberen Charakteristiken in Abb. 26 zeigen nicht mehr das für Nb_2O_5 -Barrieren typische steile, für beide Spannungspolaritäten recht symmetrische Verhalten; das ist ein Hinweis darauf, daß die Barriere zumindest aus einer Mischung der Oxide Nb_2O_5 und MgO besteht. XPS-Untersuchungen von Kwo et al. (1983) haben ergeben, daß die Barriere von Nb-Tunneldioden mit Mg-Overlayer aus einer Mischung von MgO , hydratisiertem MgO und metallischem Mg, das sich durch Diffusion an den Korngrenzen ausscheidet, besteht; Oxide des Niobs wurden bei einer Mg-Dicke größer als 1 nm nicht mehr nachgewiesen. Als Hinweis auf die erwähnte Korngrenzendiffusion des metallischen Magnesiums mag folgende eigene Beobachtung dienen: solange die Mg-Overlayer bei einer Substrattemperatur zwischen 100 und 200°C aufgebracht wurden, zeigten die Dioden einen Proximity-Effekt, der mit zunehmender Mg-Dicke nicht schwächer wurde. Erst die Erhöhung der Depositionstemperatur auf 300°C erlaubte die Herstellung proximity-freier Dioden. Eine mögliche Deutung besteht darin, daß überschüssiges metallisches Mg bei den tieferen Temperaturen eine normalleitende Proximity-Schicht bildet und daß die höhere Temperatur zur Diffusion und Ausscheidung des metallischen Magnesiums an den Korngrenzen notwendig ist, damit die Nb-Oberfläche nur noch von einer dünnen gleichmäßig benetzenden Mg-Schicht bedeckt wird.

Leitfähigkeitscharakteristiken für Mg-Overlayer auf YB_6 zeigt Abb. 27. Die beiden oberen Kurven wurden an Dioden mit natürlicher YB_6 -Oxidbarriere gemessen. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die flachere Seite der Charakteristik einmal über der negativen (Kurve A) und einmal über der positiven (Kurve B) Halbachse der Spannung liegt. Ein signifikanter Unterschied

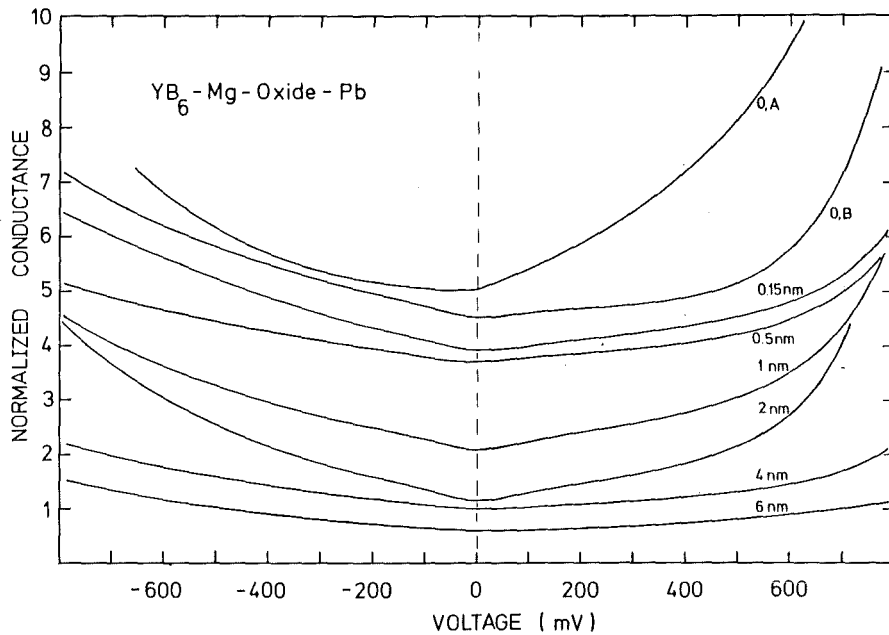
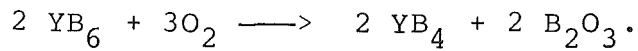


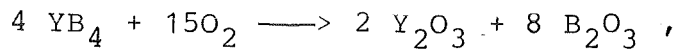
Abbildung 27: Normierte Leitfähigkeiten für YB_6 -Tunneldioden mit natürlicher Oxidbarriere (Kurven A und B) und Mg-Overlayer der Dicken 0.15 bis 6 nm im normalleitenden Zustand. Die Leitfähigkeiten sind auf ihr Minimum normiert und der Übersicht halber in vertikaler Richtung gegeneinander verschoben. Die Polarität der Spannung ist die der Pb-Gegenelektrode.

in den Herstellungsparametern beider Dioden besteht nur in der Dauer der Oxidation. Beide YB_6 -Filme wurden nach Abkühlen unter Argon von der Depositionstemperatur $1000^{\circ}C$ auf ca. $170^{\circ}C$ der Luft ausgesetzt und 14 Stunden (obere Kurve, A) bzw. 3 Stunden (untere Kurve, B) bei Raumtemperatur in der natürlichen Atmosphäre oxidiert. Eine mögliche Erklärung der Bildung der natürlichen Oxidbarriere auf dem YB_6 -Film, die auf Überlegungen von Lavrenko, Glebov, Lugovskaya und Frantsevich (1973) zur Oxidation von LaB_6 zurückgreift, ist folgende: aufgrund der Kristallstruktur der Metallhexaboride (Abb. 15) reagiert der Sauerstoff wahrscheinlicher mit den zu einem dichten Netzwerk zusammengepackten Boratomen als mit den Metallatomen, die durch die B_6 -Oktaeder abgeschirmt sind. Ergebnis dieser Oberflächenreaktion

ist das niedere Borid YB_4 , das von glasartigem isolierendem B_2O_3 umhüllt wird:



In diesem Stadium der Oxidation könnte sich der Film bei der Herstellung der Diode B befunden haben, und, möglicherweise charakteristisch für B_2O_3 , die Leitfähigkeit zeigt den flacheren Verlauf für positive Spannung. Das "Umkippen" zum Verhalten der Diode A könnte durch fortschreitende Oxidation unter Bildung von Y_2O_3 erfolgen:



so daß die Barriere nach langer Oxidationsdauer schließlich aus Y_2O_3 und B_2O_3 bestünde. Definitive Aussagen zur Zusammensetzung der natürlichen Tunnelbarriere des YB_6 über diese Spekulationen hinaus sind mit der Tunnelmethode nicht möglich; sie können nur durch Methoden der Oberflächenphysik gewonnen werden.

Die weiteren Kurven in Abb. 27 wurden an Dioden mit Mg-Overlayer der Dicke 0.15 bis 6 nm gemessen. Die Overlayer-Depositionstemperatur lag zwischen 80 und 280°C, die Oxidationsdauer betrug eine halbe bis eine Stunde; die Tunnelwiderstände lagen im Bereich 10 bis 1000 Ω. Ein signifikant flacherer Verlauf der Overlayerdioden im Vergleich zu den Dioden mit natürlicher Oxidbarriere kann bis zu einer Mg-Dicke von 2 nm nicht festgestellt werden. Vielmehr sind die Leitfähigkeitscharakteristiken bis zu einer Dicke von 0.5 nm Mg der Kurve B mit dem flacheren Verlauf auf der positiven Spannungsseite sehr ähnlich. Bis zu einer Mg-Dicke von 2 nm werden die Leitfähigkeiten zunehmend symmetrischer und ebenfalls nicht flacher. Die entstandene Tunnelbarriere ist also der natürlichen YB_6 -Oxidbarriere ähnlich; das läßt den Schluß zu, daß die Benetzungsdicke des Magnesiums auf der YB_6 -Oberfläche nicht ausreicht, um deren Oxidation vollständig zu verhindern. Eine analoge Deutung wurde für die Benetzung von Nb_3Ge - und Nb_3Sn -Oberflächen mit Al gegeben; für diese Systeme-

me wurde eine maximale Benetzungsdicke von 0.5 nm abgeschätzt (Geerk et al., 1986a). Überschüssiges, nicht benetzendes Metall scheidet sich nach dieser Vorstellung durch Diffusion an den Korngrenzen aus. Deutlicher noch als in den Leitfähigkeitscharakteristiken selbst wird die Ähnlichkeit der modifizierten Tunnelbarrieren mit der natürlichen in der Ableitung der Leitfähigkeit G nach der Spannung V , die in Abb. 28, bezogen auf die Leitfähigkeit, dargestellt ist. Die Ableitung dG/dV erlaubt es, Feinstrukturen sichtbar zu machen, die durch Ankopplung der Tunnelelektronen an reale Phononen der Elektroden, der Barriere oder an angeregte Zustände von organischen Molekülen, die die Barriere verunreinigen, entstehen. Diese inelastischen Effekte und ihre Abgrenzung von den Quasiteilcheneffekten im Supraleiter werden in 4.3 ausführlicher behandelt. Die obere Kurve zeigt die relative Ableitung $dG/dV \cdot G^{-1}$ für eine YB_6 -Tunneldiode mit natürlicher Tunnelbarriere. Die durch die Pfeile angezeigten Strukturen können durch Vergleich mit der Phononenzustandsdichte (Abb. 23b) als Anregung von Phononen des YB_6 identifiziert werden. Da die Kurve keine weiteren signifikanten Strukturen zeigt, dominiert die Ankopplung der Elektronen an die realen YB_6 -Phononen bemerkenswerterweise gegenüber den anderen oben erwähnten Kopplungsmechanismen. Die weiteren relativen Ableitungen in Abb. 28 zeigen bis zu einer Mg-Dicke von 2 nm die markierten Strukturen ebenfalls und unterstreichen die Ähnlichkeit der Tunnelbarrieren zur natürlichen YB_6 -Oxidbarriere.

Für Mg-Dicken von 4 bis 6 nm verlaufen die Leitfähigkeitscharakteristiken in Abb. 27 sehr flach. Messungen im Bereich der Energielücke zeigen, daß es sich um Mg-Oxid-Pb Tunneldioden auf YB_6 -Unterlage handelt, womit auch das Verschwinden der erwähnten Strukturen in der untersten Kurve der Abb. 28 erklärt werden kann.

Als Fazit der Mg-Overlayertechnik auf YB_6 läßt sich feststellen, daß die Benetzungsdicke der YB_6 -Oberfläche mit Mg nicht ausreicht, um deren Oxidation zu verhindern. Oberhalb einer bestimmten Mg-Dicke, die zwischen 2 und 4 nm liegt, reicht die Abfragetiefe des Tunnelexperiments nicht mehr aus, um in YB_6 hineinzutunneln. Möglicherweise benetzt Mg die YB_6 -Oberfläche

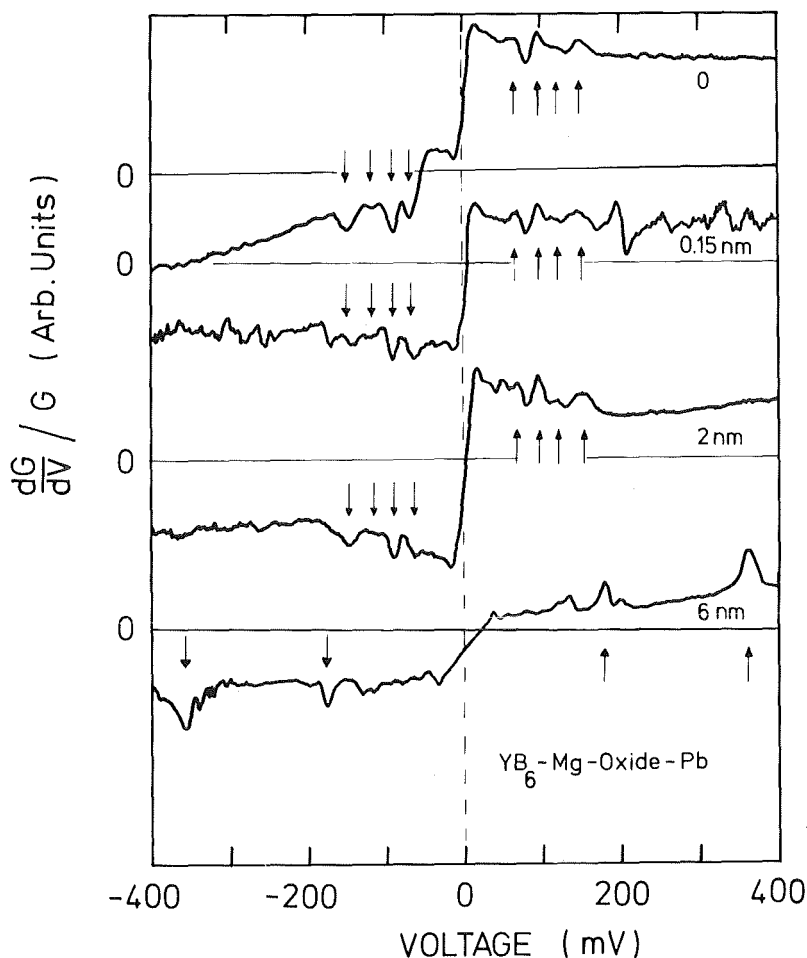


Abbildung 28: Relative Ableitung $dG/dV \cdot G^{-1}$ für YB_6 -Mg-Oxid-Pb Tunneldioden mit Mg-Dicken von 0, 0.15, 2 und 6 nm. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in vertikaler Richtung gegeneinander verschoben. Die Pfeile in den drei oberen Kurven deuten Anregungen von YB_6 -Phononen an. In der untersten Kurve sind Anregungen charakteristischer Schwingungen organischer Moleküle in der Barriere markiert (C-H Biegeschwingung bei ~ 180 mV, C-H Streckschwingung bei ~ 360 mV).

bis zu einer maximal erreichbaren Dicke; der Überschuss scheidet sich aber ab einer gewissen deponierten Mg-Dicke nicht mehr an den Korngrenzen aus, sondern bleibt als metallische Mg-Schicht auf der dünn benetzten YB_6 -Oberfläche zurück.

Ziel des Overlayer-Experiments mit Al auf YB_6 ist es, durch Abscheidung von Al die Tunnelcharakteristik der YB_6 -Tunnelodiode

mit natürlicher Barriere (oberste Kurve in Abb. 29) so zu verändern, daß sie dem sehr flachen Verlauf der Leitfähigkeit einer Al-Al₂O₃-Diode (unterste Kurve in Abb. 29) möglichst nahe kommt. Charakteristisch für Al-Dioden mit Al₂O₃-Barriere ist der langsame Anstieg der Leitfähigkeit für positive Polarität der Gegenelektrode. Wie die Kurven für deponierte Al-Schichten von 2 und 3 nm Dicke in Abb. 29 zeigen, wird dieses Ziel nicht erreicht: die Charakteristiken werden im Bereich der YB₆-Phononen (bis 160 mV) nicht flacher und ähneln der obersten Kurve, mit der Ausnahme, daß sie symmetrischer verlaufen. Für eine 20 nm dicke Al-Overlayer nähert sich die Leitfähigkeitscharakteristik dem Verlauf der untersten Kurve, ohne daß das Leitfähigkeitsminimum allerdings eindeutig auf der Seite der positiven Spannung liegt. Die Ähnlichkeit der Tunnelbarrieren mit der natür-

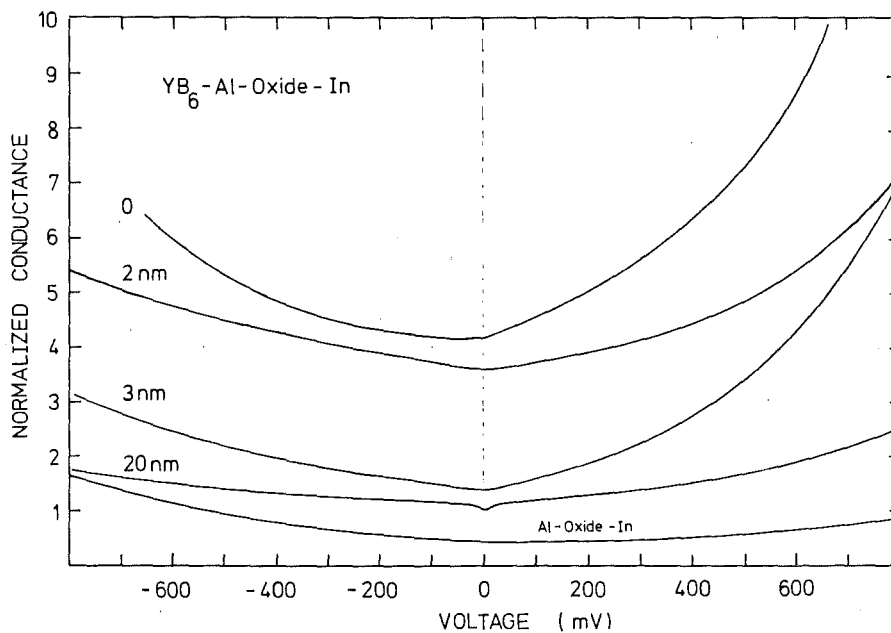


Abbildung 29: Normierte Leitfähigkeiten für YB₆-Tunneldioden mit natürlicher Oxidbarriere (oberste Kurve) und Al-Overlayer verschiedener Dicken. Die unterste Kurve stellt die auf ihr Minimum normierte Leitfähigkeit einer Al-Oxid-In Diode im normalleitenden Zustand dar.

lichen YB_6 -Oxidbarriere bis zu einer Al-Dicke von 3 nm wird durch die relative Leitfähigkeitsänderung $dG/dV \cdot G^{-1}$, aufgetragen in Abb. 30, bestätigt. Aus dieser Abbildung geht auch hervor, daß bei einer Al-Dicke von 20 nm die YB_6 -Unterlage "verdeckt" ist; es handelt sich um eine Al-Oxid-In Diode.

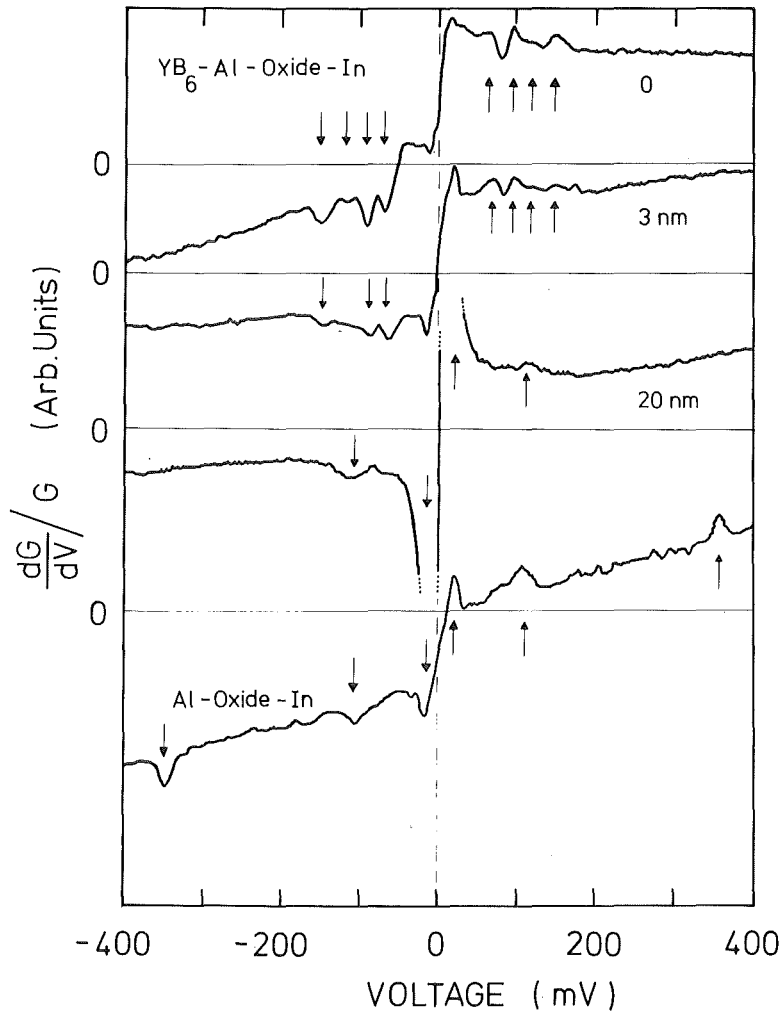


Abbildung 30: Relative Änderung einiger der in Abb. 29 gezeigten Leitfähigkeiten als Funktion der Spannung. Die Pfeile an den beiden oberen Kurven deuten auf Leitfähigkeitserhöhungen, die durch Kopplung der tunnelnden Elektronen an reale YB_6 -Phononen entstehen. In den beiden unteren Kurven sind die Lage des TA-Phonons des Al bei ~ 23 mV und der C-H-Streckmode bei ~ 360 mV markiert. Bei der Struktur um 110 mV könnte es sich um O-H Moden des hydratisierten Al-Oxids handeln.

Auch hier, in völliger Analogie zum Mg-Overlayerexperiment, läßt sich das Modell der maximal erreichbaren Benetzungsdicke von Al auf YB_6 anwenden, die die YB_6 -Oberfläche vor Oxidation nicht schützen kann.

Bei der Verwendung von Yttrium als Overlayermaterial steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Spannung für beide Polaritäten sehr rasch und fast symmetrisch an (oberste Kurve in Abb. 31).

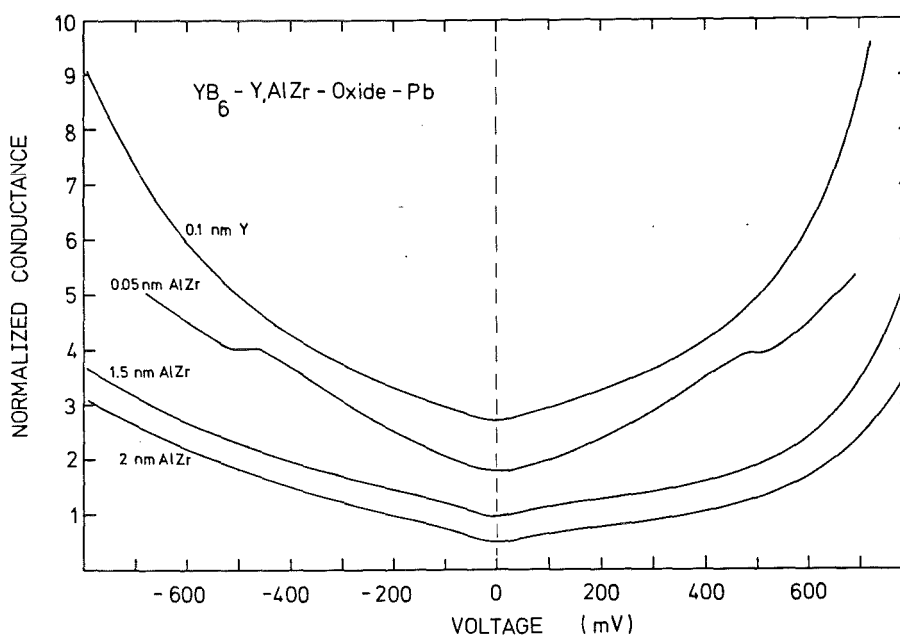


Abbildung 31: Normierte Leitfähigkeiten von YB_6 -Tunnelnennern mit Y- (oberste Kurve) und AlZr-Overlayer. Das Plateau um ± 500 mV in der zweiten Kurve von oben kann nicht durch einen inelastischen Effekt erklärt werden.

Yttrium, das das Oxid Y_2O_3 bildet, zeigt eine noch stärkere Affinität zu Sauerstoff als beispielsweise Al und Mg (Y_2O_3 ist als Dielektrikum für Dünnschicht-Kondensatoren hervorragend geeignet). Nach Kwo et al. (1983) genügt bereits eine Y-Overlayerdicke von 1.8 nm auf Nb, um sehr hochohmige Kapazitätsdioden zu erzeugen, deren Leitfähigkeitscharakteristik mit einer Widerstandsbrücke nicht mehr gemessen werden kann.

Zur Bildung einer hohen Tunnelbarriere auf YB_6 ist eine Y-Overlayer offenbar völlig ungeeignet; eine grobe Abschätzung der mittleren Höhe und Breite der Tunnelbarriere aufgrund der gezeigten Leitfähigkeitscharakteristik nach dem von Rowell (1969) angegebenen Verfahren ergibt Werte von 1.2 V und 1.7 nm. Im Vergleich zu einer reinen Al_2O_3 -Barriere (Höhe 2.4 V, Breite 1 nm (Moodera, Meservey und Tedrow, 1982)) ist die Barriere sehr niedrig; ihre Parameter sind eher mit denen einer oxidierten a-Si-Barriere (Höhe 1.2 V, Breite 1.6 nm (Rudman, 1982)) vergleichbar. Eine mögliche

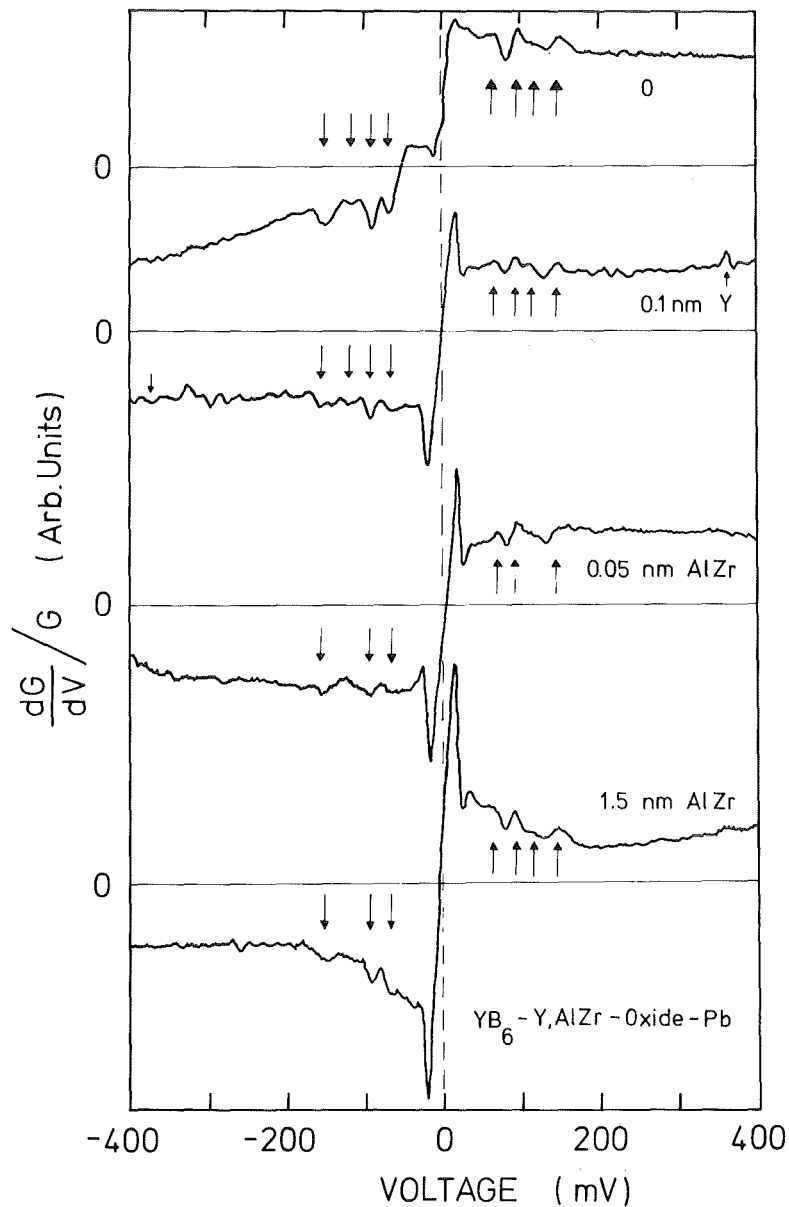


Abbildung 32: Relative Leitfähigkeitsänderung einiger der in Abb. 31 gezeigten Leitfähigkeitscharakteristiken. Zum Vergleich ist $dG/dV \cdot G^{-1}$ einer Diode mit natürlicher YB_6 -Oxidbarriere eingetragen (oberste Kurve). Die Pfeile markieren durch YB_6 -Phononen und den C-H Streckmode hervorgerufene Strukturen.

Vorstellung zur geringen Höhe und relativ großen Breite der Barriere ist eine diffuse Grenzfläche, die einen weiten Ausläufer in YB_6 hinein hat.

Die relative Leitfähigkeitsänderung $dG/dV \cdot G^{-1}$ (zweite Kurve von oben in Abb. 32) zeigt neben den durch YB_6 -Phononen und den C-H Streckmode hervorgerufenen Strukturen eine Vielzahl ungeklärter Strukturen oberhalb 170 mV.

Die drei unteren Kurven in Abb. 31 zeigen die normierten Leitfähigkeiten von YB_6 -Dioden mit AlZr-Overlayer der Dicken 0.05, 1.5 und 2 nm. Zwar steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender AlZr-Dicke weniger rasch mit der Spannung an, wird aber oberhalb einer AlZr-Dicke von 1.5 nm nicht mehr flacher und bringt gegenüber der natürlichen Oxidbarriere des YB_6 keine Verbesserung. Der Ursprung der auffälligen symmetrischen Strukturen um ± 500 mV in der zweiten Kurve von oben (0.05 nm AlZr) ist unbekannt; die Leitfähigkeit verläuft um ± 500 mV konstant, so daß ein inelastischer Effekt ausgeschlossen werden kann. Die relativen Leitfähigkeitsänderungen $dG/dV \cdot G^{-1}$ sind in Abb. 32 für AlZr-Dicken von 0.05 und 1.5 nm dargestellt; sie zeigen außer den durch die Phononen des YB_6 hervorgerufenen Leitfähigkeits-erhöhungen keine weiteren auffälligen Strukturen.

Die zuvor genannten und diskutierten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: obwohl die Overlayertechnik mit der in Abb. 11 gezeigten experimentellen Anordnung grundsätzlich erfolgreich durchgeführt werden kann - das zeigen die Ergebnisse für Nb-Mg-Oxid-Pb Tunnelioden in Abb. 26 - ist es nicht möglich, die Oxidbarriere des YB_6 durch dünne Overlayer der stark oxidierenden Materialien Mg, Al, Y oder AlZr so zu modifizieren, daß der durch die Energieabhängigkeit des Tunnelmatrixelements und inelastische Effekte hervorgerufene Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Spannung drastisch verringert werden kann. Das Problem scheint (zumindest bei Mg und Al) darin zu bestehen, daß die maximal erreichbare Benetzungsdicke nicht ausreicht, um die YB_6 -Oberfläche vor Oxidation zu schützen. Deshalb ist es

auf dem experimentellen Stand dieser Arbeit nicht möglich, die vermutete Ankopplung der Elektronen an nichtakustische Phononen des YB_6 oberhalb 40 meV zu bestätigen oder gar quantitativ anzugeben.

Wie die in den Abb. 28, 30 und 32 gezeigten Ableitungen der Leitfähigkeit nach der Spannung zeigen, dominiert von allen bekannten inelastischen Effekten - Wechselwirkung der tunnelnden Elektronen mit den Phononen der Elektroden, den Phononen der Oxidbarriere und den Schwingungsmoden organischer Moleküle in der Barriere - die Ankopplung an die Phononen des YB_6 . Der folgende Abschnitt 4.3 behandelt daher die Spektroskopie der inelastischen Effekte (IETS), um die energetische Lage der YB_6 -Phononen zu bestimmen und sie mit der theoretischen Vorhersage von Schell et al. (1982) zu vergleichen.

4.3 Inelastische Elektronen-Tunnelspektroskopie (IETS) am YB_6

4.3.1 Bestimmung der energetischen Lage der YB_6 -Phononen

Wie im vorangehenden Abschnitt 4.2 erwähnt, werden die Peaks in den relativen Leitfähigkeitsänderungen $dG/dV \cdot G^{-1}$ (Abb. 28, 30 und 32) durch inelastische Effekte hervorgerufen. Deren Untersuchung ist das Ziel der inelastischen Elektronen-Tunnelspektroskopie (IETS).

Die physikalische Grundlage dieser Methode wird in Abb. 33 schematisch für normaleitende Elektroden (Metall 1, Metall 2, getrennt durch einen Isolator I) für $T=0$ dargestellt. Durch Anlegen einer Spannung V (Größenordnung 100 mV) werden die Fermikanten beider Metalle um die Energie $e \cdot V$ gegeneinander verschoben. Der horizontale Übergang a beschreibt einen elastischen Tunnelprozeß, bei dem ein Elektron unter Erhaltung seiner Energie aus einem besetzten Zustand im Metall 1 in einen unbesetzten Zustand

gleicher Energie in Metall 2 tunnelt. Sieht man von der Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe des Isolators I ab, so ist die I-V-Kennlinie für diesen Prozeß linear. Der im Energiediagramm stufenförmige Übergang b wird oberhalb einer Spannung $V = \hbar\omega/e$ möglich. $\hbar\omega$ ist die Energie eines realen Phonons des Metalls 1 oder 2, oder, wie in Abb. 33, die Energie eines Barrierenphonons oder einer Schwingung eines organischen Moleküls in der Barriere. Durch die Emission eines Phonons oder die Anregung einer Molekülschwingung verliert das tunnelnde Elektron die Energie $\hbar\omega$, so daß die Energie seines Endzustands in Metall 2 um $\hbar\omega$ unter der seines Anfangszustands in Metall 1 liegt. Weil die Elektronen zusätzlich über den inelastischen

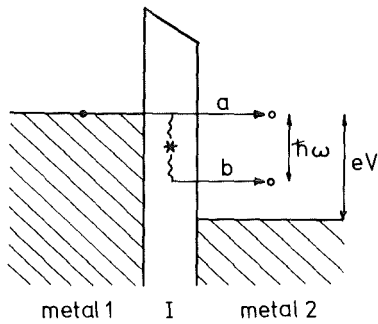
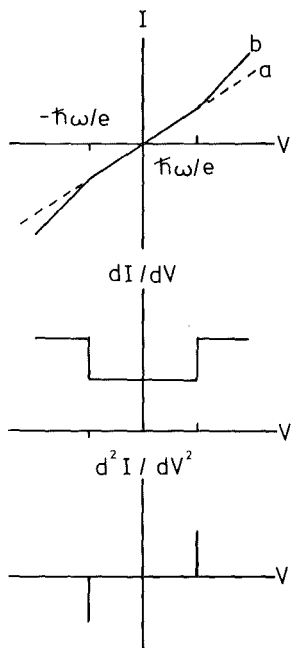


Abbildung 33:

Schematische Darstellung eines elastischen (a) und inelastischen (b) Tunnelprozesses bei normalleitenden Elektroden und $T=0$.



Prozeß tunneln können, hat die I-V-Charakteristik bei $V = \hbar\omega/e$ ein Knick in Richtung wachsenden Tunnelstroms. Mit dem Öffnen des inelastischen Tunnelkanals steigt die Tunnelleitfähigkeit dI/dV symmetrisch für beide Spannungspolaritäten stufenförmig an, und ihre Ableitung d^2I/dV^2 zeigt, antisymmetrisch bezüglich der Spannung, einen Peak. In der inelastischen Tunnelspektroskopie werden gewöhnlich die zweiten Ableitungen d^2I/dV^2 bei normalleitenden Elektroden und tiefer Temperatur gemessen.

Ein inelastisches Tunnelspektrum für eine YB_6 -Oxid-In Tunnel-diode zeigt Abb. 34b. Zusätzlich zur natürlichen Linienverbreiterung durch Lebensdauerereffekte sind die durch Pfeile markierten Peaks und Schultern durch die endliche Temperatur und das Modulationssignal verschmiert. Zur Identifikation der inelastischen Effekte wird das Tunnelspektrum mit der von Schell et al. (1982) angegebenen Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ des YB_6 (Abb. 34a) verglichen. Der Vergleich zeigt, daß das Spektrum die Phononenzustandsdichte des YB_6 bis auf leichte Verschiebungen auf der Energieskala unmittelbar widerspiegelt. Das ist bemerkenswert, denn es bedeutet, daß von allen möglichen inelastischen Wechselwirkungen die Ankopplung der Tunnelelektronen an die realen Phononen der YB_6 -Elektrode im Energiebereich bis 160 meV dominiert. Der analoge Effekt wurde früher schon an Al-Al Dioden beobachtet (Leger und Klein, 1969).

Ein direkter Vergleich des inelastischen Tunnelspektrums mit der durch Neutronenstreuung gemessenen Phononenzustandsdichte des YB_6 ist leider nicht möglich, da solche Messungen am YB_6 noch nicht durchgeführt wurden. Stattdessen wird in Abb. 34c die bis 130 meV gemessene verallgemeinerte Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ des LaB_6 gezeigt, das aus Symmetriegründen ähnliche Phononmoden wie YB_6 haben muß.

Vergleicht man die Stärke der inelastischen Strukturen für positive und negative Polarität des YB_6 anhand der relativen

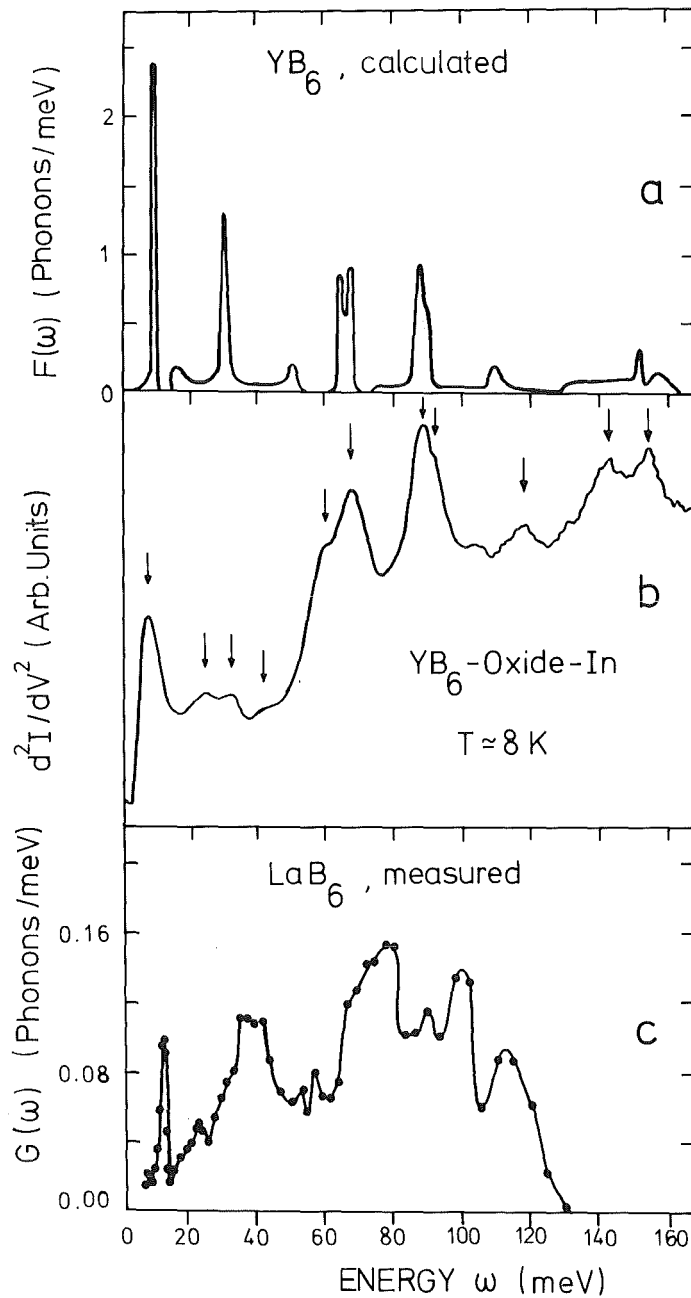


Abbildung 34: a. Von Schell et al. (1982) angegebene Phononenzustandsdichte des YB₆
b. In dieser Arbeit an einer YB₆-Oxid-In Diode gemessenes inelastisches Tunnelspektrum
c. Verallgemeinerte Phononenzustandsdichte des LaB₆, durch inelastische Neutronenstreuung gemessen (Schell et al., 1982).

Leitfähigkeitsänderung $dG/dV \cdot G^{-1}$ (Abb. 35) miteinander, so stellt man fest, daß die Strukturen für "YB₆+" deutlich stärker sind. Diese Asymmetrie spiegelt die Asymmetrie des Tunnelprozesses wider, die qualitativ in einem einfachen Zweistufenmodell verstanden werden kann: im Fall "YB₆-" emittiert das Elektron in der ersten Stufe ein YB₆-Phonon und durchtunnelt in der zweiten Stufe mit erniedrigter Energie die Barriere, während der Prozeß für "YB₆+" in umgekehrter Reihenfolge abläuft. Für "YB₆-" ist deshalb die Tunnelwahrscheinlichkeit geringer, denn das Elektron tunnelt bei kleinerer Energie und sieht eine höhere effektive Barriere.

4.3.2 Einfluß der inelastischen Effekte auf die reduzierte Zustandsdichte des YB₆, Korrektur dieses Einflusses und grobe Abschätzung des Beitrags nichtakustischer Phononen zur Eliashberg-Funktion

In der Tunnelspektroskopie des stark koppelnden Supraleiters, kurz als Quasiteilchentunneln bezeichnet (siehe 2.2), wird über den in Abb. 36 dargestellten elastischen Tunnelprozeß a die Zustandsdichte der Anregungen des Supraleiters S abgefragt. Eine resonanzartige, durch starke Kopplung eines Phonons der Energie ω_0 hervorgerufene Struktur in dieser Zustandsdichte, führt zu einer Verringerung der Zahl der unbesetzten elektronischen Zustände in S und damit zu einem Abknicken des Tunnelstroms nach unten bei der Elektronenenergie $e \cdot V = \omega_0 + \Delta$. Die Leitfähigkeit dI/dV nimmt bei dieser Energie, symmetrisch für beide Polaritäten der Spannung, stufenförmig ab, und d^2I/dV^2 zeigt einen Peak antisymmetrisch zur Spannung.

Neben diesem Effekt des elastischen Quasiteilchentunnelns wird in Normalleiter - Supraleiter oder Supraleiter - Supraleiter Tunneldioden auch der inelastische Prozeß b beobachtet. Die Leitfähigkeitserhöhung tritt allerdings nicht wie in einer Normalleiter-Normalleiter Diode (Abb. 33) bei der Anregungsenergie $\hbar\omega$ auf, sondern ist um das Energiegap Δ verschoben.

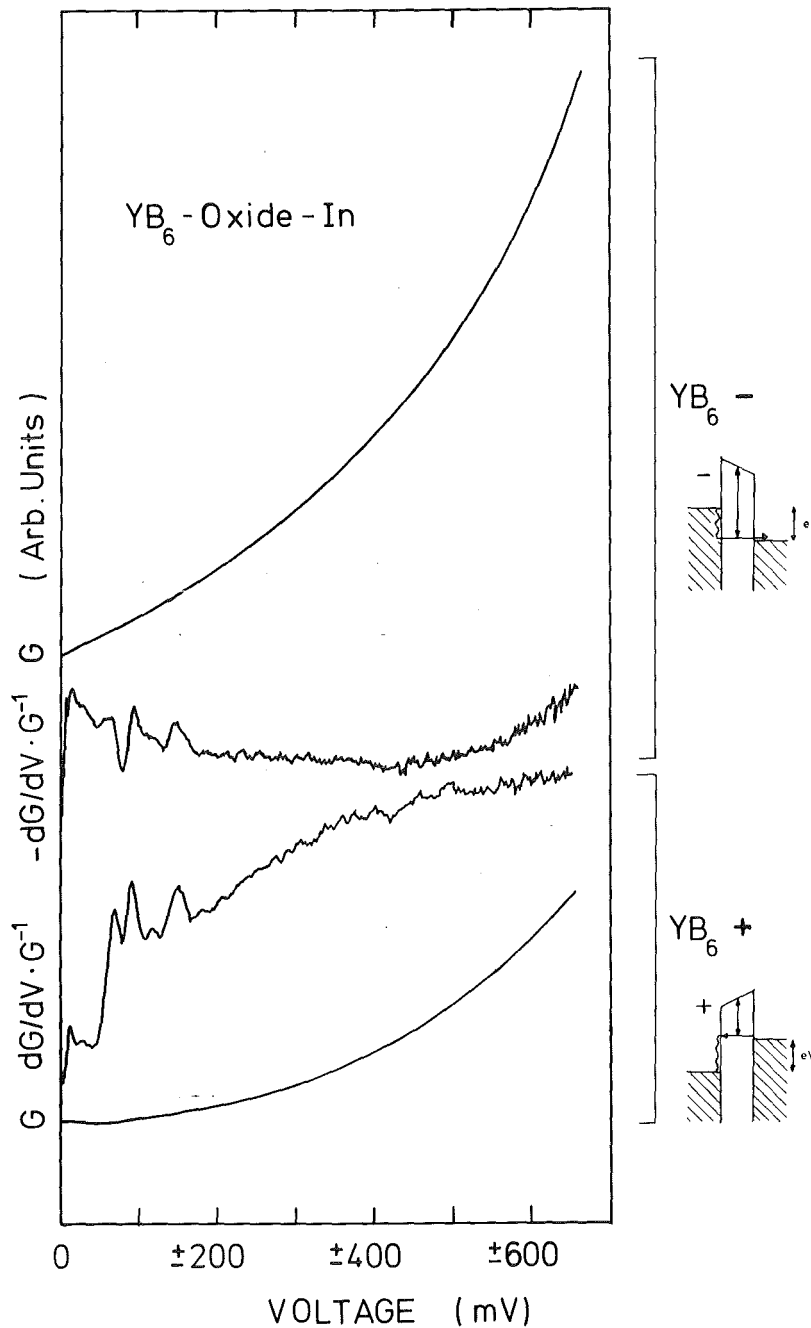


Abbildung 35: Leitfähigkeit G und relative Leitfähigkeitsänderung $dG/dV \cdot G^{-1}$ für eine YB_6 -Oxid-In Tunneldiode mit positiver (YB_6+) und negativer (YB_6-)-Polarität der YB_6 -Elektrode bezüglich In. Die Leitfähigkeit G spiegelt die Asymmetrie der Tunnelbarriere, $dG/dV \cdot G^{-1}$ die Asymmetrie des Tunnelprozesses wider, die anhand des Energiediagramms rechts erklärt wird. Durch Division von dG/dV durch G wird die Leitfähigkeitserhöhung durch die inelastischen Effekte auf den elastischen Leitfähigkeitsuntergrund bezogen, der durch die Spannungsabhängigkeit des Tunnelmatrixelements entsteht.

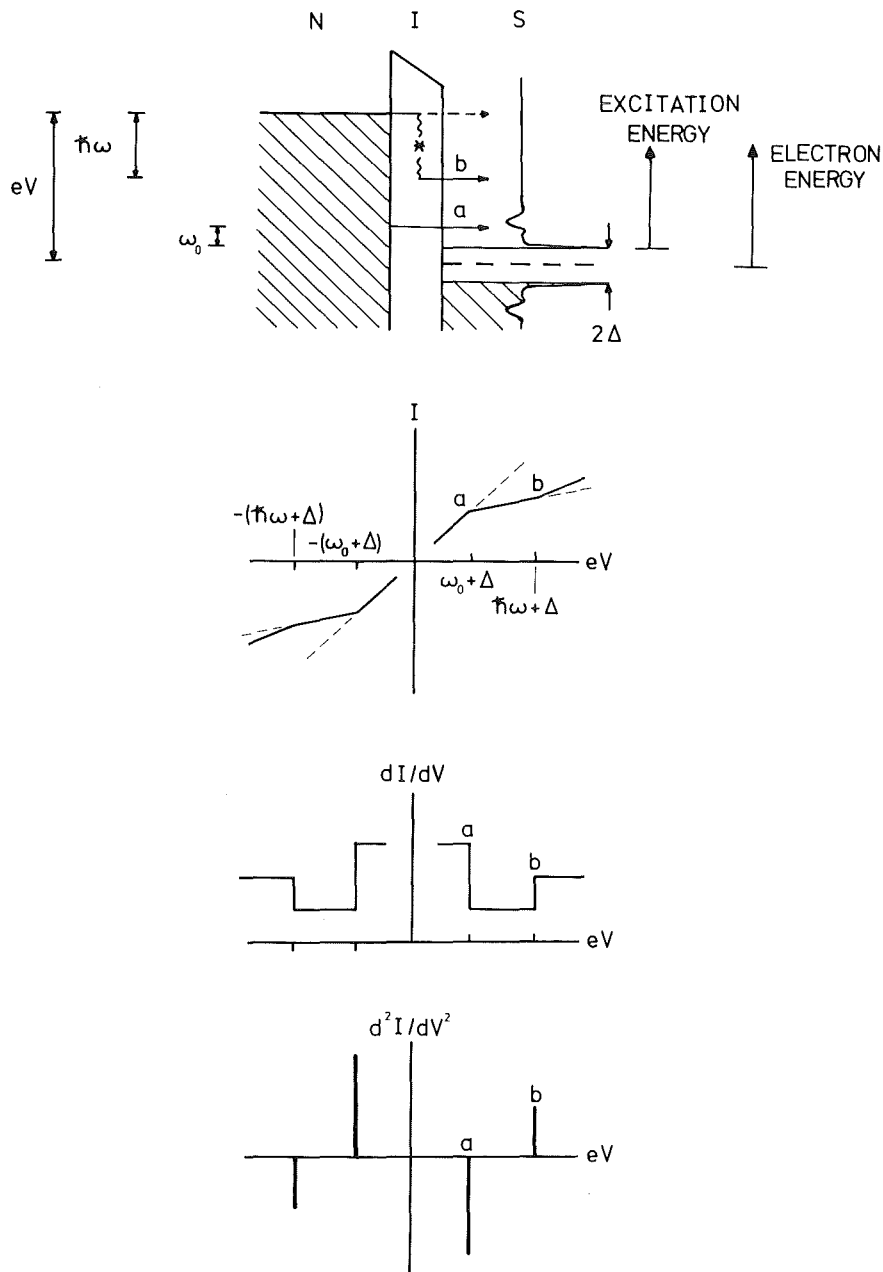


Abbildung 36: Unterscheidung des elastischen Quasiteilchentunnelns im Supraleiter (a) von einem inelastischen Tunnelprozeß (b).

Beide Effekte lassen sich klar gegeneinander abgrenzen: der Effekt der starken Elektron-Phonon-Kopplung im Supraleiter führt zu einer symmetrischen Abnahme der Leitfähigkeit, während der inelastische Effekt zu einer (i.a. sehr viel schwächeren) Zunahme führt. Die beiden Prozessen entsprechenden Peaks in d^2I/dV^2 zeigen für jede Polarität der Spannung in entgegengesetzte Richtungen. Im allgemeinen treten die inelastischen Effekte bei sehr viel höheren Energien als die Quasiteilcheneffekte

auf.

Wie sich die beim Quasiteilchentunneln unerwünschten inelastischen Effekte auf die Messung der reduzierten Zustandsdichte des Supraleiters auswirken können, demonstriert Abb. 24: die schwachen resonanzartigen Strukturen zwischen 60 und 110 meV werden nicht durch starke Elektron-Phonon-Kopplung im supraleitenden YB_6 hervorgerufen, sondern durch die Differenz der inelastischen Peaks im supra- und normalleitenden Zustand (Abb. 37, oberer Teil). Der Unterschied führt dazu, daß diese inelastischen Effekte beim Quasiteilchentunneln trotz Normierung der Leitfähigkeit nicht eliminiert werden. Die gleiche Beobachtung wurde zuvor schon an NbN- und ZrN-Tunneldioden gemacht (Geerk et al., 1985; Geerk et al., 1986b).

Es sind zwei Effekte, die den Unterschied der inelastischen Peaks im supra- und normalleitenden Zustand bewirken:

1. die höhere Temperatur bei der Messung des normalleitenden Untergrunds (8 K bei YB_6 -Tunneldioden) verursacht eine Verschmierung der inelastischen Peaks gegenüber der Messung im supraleitenden Zustand bei wesentlich niedrigerer Temperatur (1.2 K).
2. die Quasiteilchenzustandsdichte des Supraleiters verursacht in Normalleiter-Isolator-Supraleiter Tunneldioden einen Unterschwinger der inelastischen Peaks, der in Normalleiter-Isolator-Normalleiter Tunneldioden fehlt.

Quantitativ können beide Effekte auf folgende Weise beschrieben werden: für den inelastischen Tunnelstrom $I_1(V)$ bei der Temperatur T als Funktion der zwischen den Elektroden angelegten Spannung V gilt

$$I_1(V) = C \cdot \int_0^V F(V') \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E) N_2(E+eV-eV') f(E) [1-f(E+eV-eV')] dE dV'$$

(Lambe und Jaklevic, 1968).

Die Funktion $F(V') \equiv F(\hbar\omega/e)$ stellt das Energiespektrum beliebiger Anregungen (also Phononen in der Barriere oder den angrenzenden Metallen oder Molekülschwingungen in der Barriere) dar.

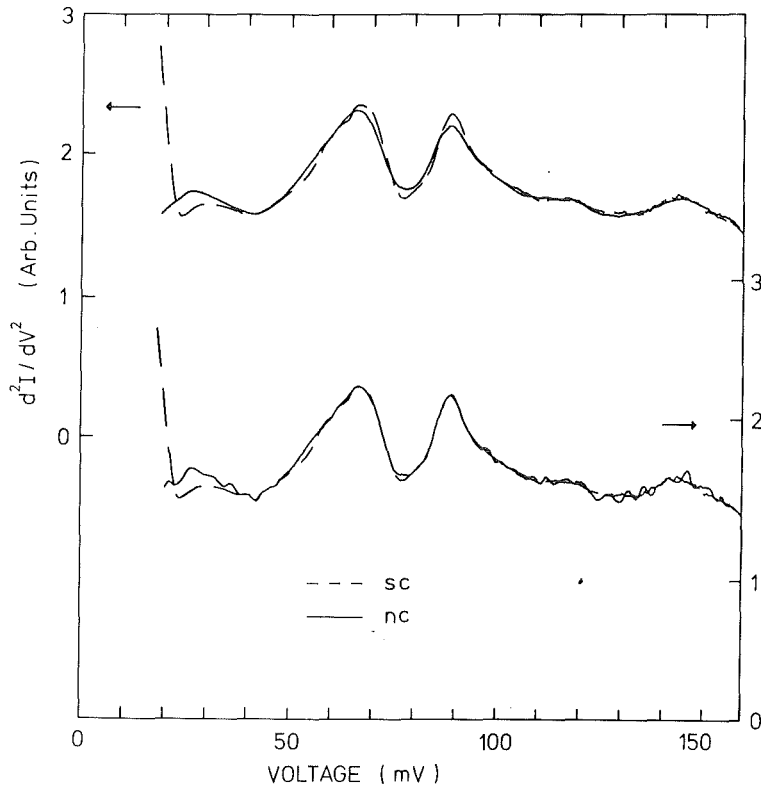


Abbildung 37: Inelastische Tunnelspektren einer YB_6 -Oxid-In Tunnel diode. Bei der Messung wurde die Verstärkung so gewählt, daß nur die stärksten inelastischen Peaks sichtbar werden, die Leitfähigkeitserhöhungen von ca. 10% entsprechen. Gestrichelte Kurven im oberen und unteren Teil: YB_6 supraleitend ($T=1.2$ K); die Supraleitung der In-Gegenelektrode wurde durch ein Magnetfeld der Stärke 0.08 T unterdrückt. Durchgezogene Kurve im oberen Teil: wie gemessen, beide Elektroden normaleitend ($T=8$ K). Auffällig ist die Differenz zur gestrichelten Kurve im Bereich der inelastischen Peaks. Durchgezogene Kurve im unteren Teil: Spektrum mit normaleitenden Elektroden nach den im Text beschriebenen Korrekturen. Der Unterschied zur gestrichelten Kurve ist im Bereich der inelastischen Peaks fast völlig verschwunden.

N_1, N_2 bedeuten die Dichte der besetzten elektronischen Zustände im Metall 1 bzw. die der unbesetzten im Metall 2, deren thermische Verschmierung durch die Fermi-Funktion f bzw. $(1-f)$ beschrieben wird.

Sind beide Elektroden normalleitend und werden ihre Zustandsdichten N_1, N_2 in der Umgebung der Fermi-Kante als konstant angenommen, so gilt

$$\frac{d^2 I_i}{dV^2} = C \cdot \int_0^V F(V') \cdot K(V-V', \beta) dV' ,$$

wobei

$$\begin{aligned} K(V-V', \beta) &= \frac{d^2}{dV^2} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) [1-f(E+eV-eV')] dE \\ &= \beta \cdot \left[e^x \frac{(x-2)e^x + (x+2)}{(e^x - 1)^3} \right] , \end{aligned}$$

$$x \equiv \beta \cdot e(V-V') \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} .$$

Im Grenzfall $T=0$ geht die Funktion K in eine δ -Funktion über:

$$T=0 : K(V-V') \equiv \delta(V'-V) ,$$

so daß

$$\frac{d^2 I_i}{dV^2} = C \cdot F(V) .$$

Bei der Temperatur $T=0$ stellt also das inelastische Tunnelspektrum bei normalleitenden Elektroden bis auf einen konstanten Faktor C das Spektrum der Anregungen dar; bei endlicher Meßtemperatur T wird dieses Spektrum mit der Temperaturverschmierungsfunktion K gefaltet (vergl. Abb. 34b). K ist eine glockenförmige Kurve, die um V' zentriert ist und dort ihren Maximalwert $\beta/6$ annimmt; ihre volle Breite beim halben Maximum (FWHM) beträgt $5.4 k_B T$ ($k_B = 86 \mu\text{eV/K}$).

Ist eine der Elektroden supraleitend, so kann bei tiefer Meßtemperatur ($k_B T \ll \Delta_0$) die Temperaturverschmierung der inelastischen Peaks vernachlässigt werden, und es gilt

$$I_i(V) = C \cdot \int_0^V F\left(V' + \frac{\Delta_0}{e}\right) \int_0^{e(V-V')} N_S(E) dE dV'$$

und

$$\frac{d^2 I_i}{dV^2} = C \cdot \frac{d}{dV} \int_0^V F\left(V' + \frac{\Delta_0}{e}\right) N_S(e(V-V')) dV' ,$$

d.h., die erste Ableitung dI_i/dV ergibt sich als Faltung des inelastischen Tunnelspektrums bei normalleitenden Elektroden und $T=0$ mit der Quasiteilchenzustandsdichte N_S des Supraleiters mit Energiegap Δ_0 . Physikalisch ist das so zu verstehen, daß auch die inelastisch tunnelnden Elektronen in angeregte Zustände des Supraleiters zerfallen müssen (vergl. Abb. 36, Prozeß b).

Wird N_S durch die BCS-Zustandsdichte angenähert und diese als Überlagerung einer δ - und einer Stufenfunktion (vergl. Abb. 2) dargestellt, so erhält man

$$\frac{d^2 I_i}{dV^2} = C \cdot \frac{\Delta_0}{e} \frac{d}{dV} F(V) + F\left(V + \frac{\Delta_0}{e}\right) .$$

Das inelastische Tunnelspektrum mit einer supraleitenden Elektrode unterscheidet sich also von dem mit normalleitenden Elektroden bei tiefer Temperatur gemessenen Spektrum neben einer Verschiebung auf der Energieskala um das Gap Δ_0 des Supraleiters um einen Differentialanteil, der durch die Wurzelsingularität in der BCS-Zustandsdichte hervorgerufen wird und zu dem oben erwähnten Unterschwinger des inelastischen Peaks führt.

Um den korrekten normalleitenden Untergrund des YB_6 -Tunnelspektrums im supraleitenden Zustand (gestrichelte Kurve in Abb. 37) zu bestimmen, wurde das bei $T=8$ K gemessene Spektrum im normalleitenden Zustand (durchgezogene Kurve im oberen Teil der Abb. 37) in folgender Weise korrigiert: um die Temperaturverschmierung mit der Glockenkurve K ($\text{FWHM} = 5.4 k_B \cdot 8 \text{ K} = 3.7 \text{ meV}$) herauszufalten, wurden Tunnelspektrum und Verschmierungsfunktion fouriertransformiert (Cooley und Tukey, 1965; Breymann, 1981). Durch Division der Fourier-Transformierten

des Tunnelspektrums durch die Fourier-Transformierte der Verschmierungsfunktion, also durch Anwendung des Faltungstheorems, wurde die nicht temperaturverschmierte zweite Ableitung im Fourierraum bestimmt und rücktransformiert. Die auf der Energieskala um das Energiegap nach oben verschobene Rücktransformierte gibt die inelastischen Peaks wieder, wie sie in der Messung mit supraleitender YB_6 -Elektrode zu erwarten sind, mit der Ausnahme, daß der oben erwähnte Differentialanteil fehlt. Um diesen zu berücksichtigen, wurde das rücktransformierte Spektrum mit der BCS-Zustandsdichte des Supraleiters gefaltet und die Faltung bezüglich der Spannung differenziert.

Das Ergebnis dieser Korrekturen zeigt die durchgezogene Kurve im unteren Teil der Abb. 37: im Vergleich zur unkorrigierten Kurve im oberen Teil sind die inelastischen Strukturen schärfer und passen sich deutlich besser an die gestrichelte supraleitende Kurve an.

Die Auswirkung der Korrektur auf die reduzierte Zustandsdichte (RDOS) des YB_6 zeigt Abb. 38. Die gestrichelte Kurve wurde aus den Integralfunktionen des oberen, die durchgezogene aus den Integralfunktionen des unteren Kurvenpaares in Abb. 37 bestimmt. In der durchgezogenen korrigierten Kurve sind die resonanzartigen Strukturen zwischen 60 und 110 meV verschwunden; bedingt durch die oben beschriebenen numerischen Verfahren zeigt die korrigierte RDOS gegenüber der unkorrigierten größeres Rauschen. Völlig strukturlos ist auch die korrigierte Kurve nicht: sie zeigt um 50 meV und 110 meV einen schwachen resonanzartigen Verlauf und steigt zwischen 80 und 100 meV linear an. Diese Reststrukturen supraleitenden Effekten zuzuschreiben, würde aber das Korrekturverfahren weit überstrapazieren. Deshalb ist die Verwendung der korrigierten RDOS zur Bestimmung der Eliashberg-Funktion des YB_6 bei hohen Energien nach dem GDS-Verfahren (vergl. 2.3 und 4.1.1) nicht sinnvoll. Verbleibende Reststrukturen können nur dann zweifelsfrei als supraleitende Effekte interpretiert werden, wenn schon vorhandene durch Supra-

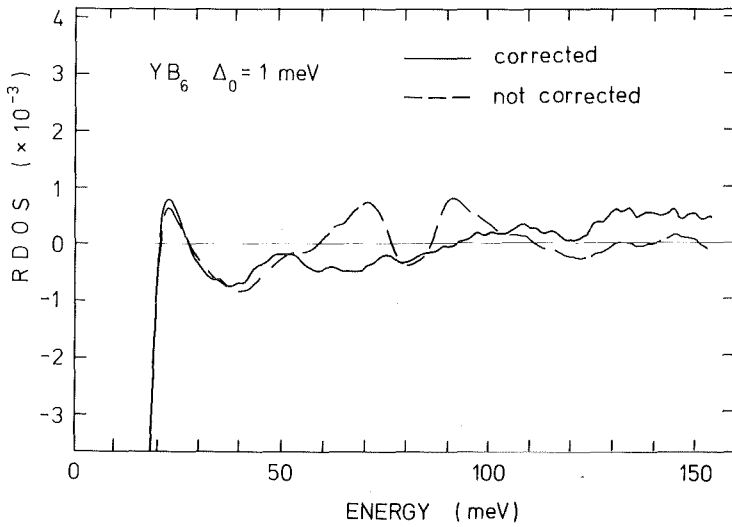


Abbildung 38:

Reduzierte Zustandsdichte des YB_6 im Bereich hoher Energien. Gestrichelte Kurve: aus den Integralfunktionen des oberen Kurvenpaares in Abb. 37 bestimmt. Auffällig sind die resonanzartigen Strukturen zwischen 60 und 110 meV. Durchgezogene Kurve: aus den Integralfunktionen des unteren Kurvenpaares in Abb. 37 bestimmt. Die resonanzartigen Strukturen sind verschwunden.

leitung hervorgerufene Strukturen um inelastische Effekte korrigiert werden. Im allgemeinen sollten diese Korrekturen wesentlich schwächer als die Struktur selbst sein, so daß diese weder verschwindet noch neue Strukturen auftreten. Im vorliegenden Fall ist die Korrektur von der Größe des Effektes selbst; der Effekt verschwindet und kann deshalb als rein inelastisch interpretiert werden.

Um dennoch einen Eindruck zu erhalten, welches $\alpha^2 F$ der korrigierten RDOS bei hohen Energien entspricht und eine obere Grenze der Kopplung nichtakustischer Moden an das Elektronensystem anzugeben, wird die Ableitung der RDOS ($\equiv N_{red}$) nach der Energie betrachtet.

Für $\omega > |\Delta(\omega)|$ gilt:

$$\frac{d}{d\omega} N_{red}(\omega) \equiv N'_{red}(\omega) \approx \frac{\Delta_1 \Delta_1' - \Delta_2 \Delta_2'}{\omega^2} - \frac{2}{\omega} N_{red}(\omega)$$

$\Delta(\omega) = \Delta_1(\omega) + i\Delta_2(\omega)$ ist die komplexe Gapfunktion. Wie in Abb. 4 dargestellt, führt ein Peak in der Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F$ zu

einem resonanzartigen Verlauf des Realteils Δ_1 und zu einem Peak des Imaginärteils Δ_2 . Diese charakteristischen Strukturen der Gapfunktion äußern sich in der Ableitung $-N'_{red}(\omega)$ als Peaks bei den Energien, bei denen α^2_F Maxima hat. Der Faktor ω^{-2} in obiger Gleichung bewirkt, daß die Peaks in der negativen Ableitung der RDOS zu höheren Energien hin immer schwächer werden und das Stärkeverhältnis der nieder- und hochenergetischen Maxima in α^2_F nicht wiedergeben.

Um den Abschwächungsfaktor zu eliminieren, wird folgende Ableitung betrachtet:

$$-\frac{d}{d\omega} \frac{N_{red}}{N_{BCS}-1} \cong -\frac{2}{\Delta_0} (\Delta_1 \Delta_1' - \Delta_2 \Delta_2')$$

worin N_{BCS} die BCS-Zustandsdichte des Supraleiters bedeutet. Durch Vergleich dieses Differentialquotienten mit der bekannten Eliashberg-Funktion eines Supraleiters soll im folgenden getestet werden, ob die Stärkeverhältnisse der Maxima in α^2_F durch die Differenz $-(\Delta_1 \Delta_1' - \Delta_2 \Delta_2')$ richtig wiedergegeben werden. Das geschieht in Abb. 39: aufgetragen ist die Eliashberg-Funktion des Supraleiters ZrN (Geerk et al., 1986b), die Ableitung $-N'_{red}(\omega)$ der

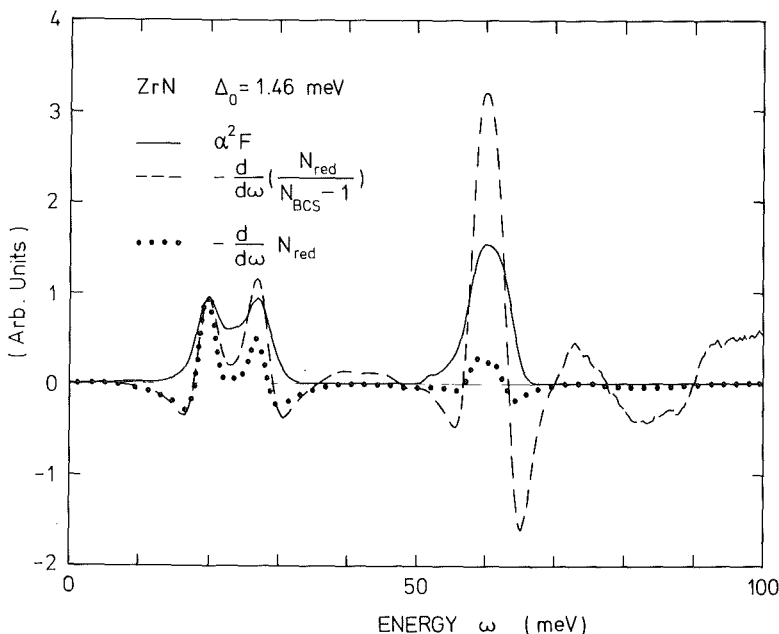


Abbildung 39:

Eliashberg-Funktion α^2_F , negative Ableitung der reduzierten Zustandsdichte N_{red} sowie negative Ableitung der auf $(N_{BCS}-1)$ normierten reduzierten Zustandsdichte des Supraleiters ZrN.

reduzierten Zustandsdichte des ZrN und die Ableitung von $-N_{\text{red}}(\omega)$ nach Normierung auf $(N_{\text{BCS}}-1)$. Die gestrichelte und die gepunktete Kurve sind beide auf das erste Maximum in α^2F normiert. Wie erwartet, gibt die gepunktete Kurve die höherenergetischen Strukturen zu schwach wieder, so daß sie eine untere Grenze der wahren Peakhöhen in α^2F angibt. Die umgekehrte Tendenz zeigt die gestrichelte Kurve: hier werden die Peaks zu größeren Energien hin verstärkt, so daß durch $-(\Delta_1\Delta_1' - \Delta_2\Delta_2')$ nur eine grobe obere Grenze der tatsächlichen Stärke der Peaks in α^2F angegeben wird.

Eine völlig analoge Betrachtung für YB_6 wird in Abb. 40 durchgeführt. N_{red} bedeutet die korrigierte RDOS aus Abb. 38; α^2F ist mit der in dieser Arbeit ermittelten Eliashberg-Funktion identisch (vergl. Abb. 20). Wieder sind gepunktete und gestrichelte Kurve auf das Maximum in α^2F normiert.

Obwohl die Strukturen in der gestrichelten Kurve nicht zweifelsfrei als supraleitende Effekte gedeutet werden können, kann dennoch folgende Aussage gemacht werden: nach der Diskussion in 4.1.3 ist anzunehmen, daß auch nichtakustische Phononen des YB_6

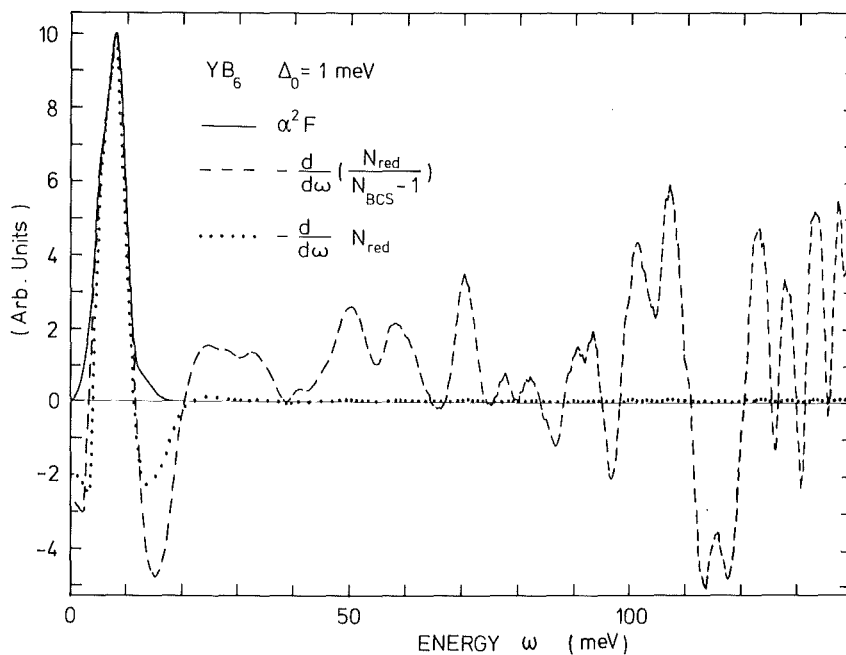


Abbildung 40: Niederenergetischer Teil der Eliashberg-Funktion α^2F des YB_6 , negative Ableitung der korrigierten reduzierten Zustandsdichte und der auf $(N_{\text{BCS}}-1)$ normierten reduzierten Zustandsdichte.

an das Elektronensystem koppeln und Strukturen in $\alpha^2 F$ hervorrufen. Aufgrund des größten Maximums (um 110 meV) in der gestrichelten Kurve läßt sich eine grobe obere Grenze der Stärke dieser Strukturen relativ zur niederenergetischen Struktur angeben: die durch Kopplung nichtakustischer Phononen verursachten Peaks in der Eliashberg-Funktion des YB_6 sind mindestens um den Faktor 0.6 schwächer als der experimentell gesicherte niederenergetische Peak, der die Kopplung der akustischen Phononen beschreibt.

Die Abschätzung unterstützt die Aussage, daß die Elektronen überwiegend an die niederenergetischen Translationsmoden koppeln, während die Kopplung an alle anderen Moden sehr viel schwächer ist. Für die Supraleitung des YB_6 sind damit die akustischen Phononen hauptsächlich verantwortlich.

LITERATURVERZEICHNIS

- Adler J.G. und Jackson J.E., Rev. Sci. Instr. 37,
1049 (1966)
- Arnold G.B., Zasadzinski J. und Wolf E.L., Phys. Lett.
69A, 136 (1978)
- Bardeen J., Phys. Rev. Lett. 9, 147 (1962)
- Bardeen J., Cooper L.N. und Schrieffer J.R.,
Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- Bednorz J.G. und Müller K.A., Z. Phys. B - Condensed
Matter 64, 189 (1986)
- Bermon S., Techn. Rep. No. 1, University of Illinois,
Urbana, NSF-GP 1100 (1964)
- Blackford B.L., Rev. Sci. Instr. 42, 1198 (1971)
- Breyman U., Elektronik 8, 82 (1981)
- Bunshah R.F., Deposition Technologies for Films and
Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, N.J. (1982)
- Burstein E. und Lundqvist S., Tunneling Phenomena in Solids,
Plenum Press, New York (1969)
- Chopra K.L., Thin Film Phenomena, McGraw Hill, New York
(1969)
- Cooley J.W. und Tukey J.U., Math. of Comput. 19, 297
(1965)
- Cooper L.N., Phys. Rev. 104, 1189 (1956)
- Eichler A., Wühl H. und Stritzker B., Sol. State
Commun. 17, 213 (1975)
- Eliashberg G.M., Sov. Phys. - JETP 11, 696 (1960)
- Esaki L. und Miyahara Y., Solid State Electronics 1,
13 (1960)
- Fröhlich H., Phys. Rev. 79, 845 (1950)
- Galkin A.A., D'yachenko A.I. und Svistunov V.M.,
Sov. Phys. - JETP 39, 1115 (1974)
- Geerk J., KfK-Bericht 2140, Kernforschungszentrum
Karlsruhe (1975)
- Geerk J., Gurvitch M., McWhan D.B. und Rowell J.M.,
Physica B 109+110, 1775 (1982)

- Geerk J., Kaufmann, U., Bangert W. und Rietschel H.,
Phys. Rev. B 33, 1621 (1986a)
- Geerk J., Li H.C., Linker G., Meyer O., Politis C.,
Ratzel F., Smithey R., Strehlau B. und Xiong G.C., zur
Veröffentlichung in Z. Phys. B (1987) eingereicht
- Geerk J., Linker G., Meyer O., Politis C., Ratzel F.,
Smithey R., Strehlau B. und Xiong G.C., zur Veröffentlichung
in Z. Phys. B (1987) eingereicht
- Geerk J., Linker G. und Smithey R., Phys. Rev. Lett. 57,
3284 (1986b)
- Geerk J., Schneider U., Bangert W., Rietschel H., Gompf F.,
Gurvitch M., Remeika J. und Rowell J.M., Physica 135B, 187
(1985)
- Giaever I., Phys. Rev. Lett. 5, 147 (1960a)
- Phys. Rev. Lett. 5, 464 (1960b)
- Giaever I., Hart H.R. und Megerle K., Phys. Rev. 126,
941 (1962)
- Hubin W.N., University of Illinois, Urbana, Techn. Rep.
182, ARPA SD-131 (1970)
- Jaklevic R.C. und Lambe J., Phys. Rev. Lett. 17,
1139 (1966)
- Kunii S., Kasuya T., Kadowaki K., Date M. und Woods S.B.,
Solid State Comm. 52, 659 (1984)
- Kwo J., Wertheim G.K., Gurvitch M. und Buchanan D.N.E.,
IEEE Trans. on Magn. MAG-19, No. 3, 795 (1983)
- Lambe J. und Jaklevic R.C., Phys. Rev. 165, 821 (1968)
- Lannin J.S. und Messier R., Phys. Rev. Lett. 45, 1119 (1980)
- Lavrenko V.A., Glebov L.A., Lugovskaya Y.S. und
Frantsevich I.N., Oxidation of Metals 7, 131 (1973)
- Leger A. und Klein J., Phys. Lett. 28A, 751 (1969)
- McMillan W.L., Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- McMillan W.L. und Rowell J.M., Phys. Rev. Lett. 14,
108 (1965)
- McMillan W.L. und Rowell J.M., in Superconductivity (ed.
Parks R.D.) Vol. 1, p. 561. Dekker, New York (1969)

- Midgald A.B., Sov. Phys. - JETP 7, 996 (1958)
- Mitrović B., Zarate H.G. und Carbotte J.P., Phys. Rev. B 29, 184 (1984)
- Moffat W.G., The Handbook of Binary Phase Diagrams Vol. 1, p. 12/79. General Electric Company (1976)
- Moodera J.S., Meservey R. und Tedrow P.M., Appl. Phys. Lett. 41 (5), 488 (1982)
- Morel P. und Anderson P.W., Phys. Rev. 125, 1263 (1962)
- Politis C., Geerk J., Dietrich M. und Obst B. Z. Phys. B - Condensed Matter 66, 141 (1987)
- Politis C., Geerk J., Dietrich M., Obst B. und Luo H.L., zur Veröffentlichung in Z. Phys. B (1987) angenommen
- Rietschel H. und Sham L.J., Phys. Rev. B 28, 5100 (1983)
- Rogers J.S., Adler J.G. und Woods S.B., Rev. Sci. Instr. 35, 208 (1964)
- Rowell J.M. in Tunneling Phenomena in Solids (ed. Burstein E. und Lundqvist S., Plenum Press, New York), 385 (1969)
- Rowell J.M., Gurvitch M. und Geerk J., Phys. Rev. B 24, 2278 (1981)
- Rudman D., Ph.D. Thesis, Stanford Univ. (1982)
- Rutscher A. und Deutsch H., Plasmatechnik, Grundlagen und Anwendungen, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1984)
- Ryan J.G. und Roberts S., Thin Solid Films 135, 9 (1986)
- Samsonov G.V., High Temperature Compounds of Rare Earth Metals with Non-Metals, Consultants Bureau, New York (1965)
- Scalapino D.J., Schrieffer J.R. und Wilkins J.W., Phys. Rev. 148, 263 (1966)
- Schell G., Winter H., Rietschel H. und Gompf F., Phys. Rev. B 25, 1589 (1982)
- Schneider U., KfK-Bericht 3722, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1984)
- Schneider U., Geerk J. und Rietschel H., LT-17 (Contributed Papers), Eds. U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl, Elsevier Science Publishers B.V., 489 (1984)

Schulz P., Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern, Verlag G. Braun, Karlsruhe (1974)

Simmons J.G., J. Appl. Phys. 34, 238 (1963)

Theuerer H.C. und Hauser J.J., J. Appl. Phys. 35, 554 (1964)

Walz G., Universität Karlsruhe, Diplomarbeit (1986)

Wolf E.L., Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, Oxford University Press, New York, Clarendon Press, Oxford (1985)

Zasadzinski J., Terris B.D., Gray K.E., Vaglio R. und Hinks D.G., Phys. Rev. B 30, 5095 (1984)