

# **Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6496

## **Transport- und Hochfrequenz-Verhalten von supraleitenden c-Achsen orientierten (SE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> - Filmen**

Wolfgang Schmitt

Institut für Festkörperphysik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000

**Transport- und Hochfrequenz-Verhalten von  
supraleitenden c-Achsen orientierten  
(SE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> - Filmen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

**Dipl.-Phys. Wolfgang Schmitt**  
aus Saarlouis

Tag der mündlichen Prüfung:  
Referent:  
Korreferent:

26. Mai 2000  
Prof. Dr. H. Wühl  
Prof. Dr. G. Weiß

## Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß des Seltenerdelements auf die elektrischen Transporteigenschaften und den Oberflächenwiderstand dünner  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - (SEBCO) Schichten zu untersuchen. Um eine möglichst große Variation der Ionenradien zu erfassen wurden als seltenerd (SE) Elemente Yb, Y, Gd und Sm verwendet. Alle untersuchten Schichten wurden durch Kathodenzerstäubung in invertierter Zylindergeometrie deponiert. Um die Ergebnisse der SE-Substitution durch Variation der Sauerstoffkonzentration nicht zu beeinflussen, wurde in allen Systemen ein Sauerstoffgehalt von  $6,99 \geq x \geq 6,95$  eingestellt.

Die kristalline Qualität der Schichten wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht, wobei sich Mosaikbreiten  $\Delta\omega < 0,33^\circ$  ergaben. Die c-Achsen-Gitterkonstanten stiegen mit wachsendem Ionenradius des SE-Elements an, was sich mit Resultaten an Volumenproben deckt.

Die kritische Temperatur  $T_C$  und der spezifische Widerstand  $\rho$  der SEBCO-Schichten nahm, analog zu Volumenproben, mit wachsendem Radius des SE-Ions zu. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die kritische Stromdichte  $j_C$  beobachtet. Sie sank mit zunehmendem Radius des SE-Ions. Dieses Verhalten der elektrischen Transportgrößen läßt sich auf die Verringerung der zum Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträger zurückführen. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigten die YbBCO-Schichten, was auf Depositionsprobleme zurückgeführt werden konnte.

Um die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes dünner YBCO- und GdBCO-Schichten zu untersuchen, wurden unterschiedliche Modelle verwendet. Einzig das sogenannte „Weak-Link“-Modell war jedoch in der Lage, das Temperaturverhalten der Schichten über einen großen Bereich zwischen 4 K und  $T_C$  zu beschreiben. Die GdBCO-Schichten zeigen oberhalb 70 K wegen ihrer höheren kritischen Temperatur einen niedrigeren Oberflächenwiderstand als vergleichbare YBCO-Schichten. Dieser kleine Effekt kann für HF-Anwendungen entscheidend sein, da ab 70 K durch die Verwendung von GdBCO- anstelle von YBCO-Schichten die gleichen  $R_S$ -Werte bei höheren Betriebstemperaturen erreicht werden können.

## Abstract

### Transport and High Frequency Behaviour of c-Axis (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Thin Films

The aim of the following work was to investigate the influence of the rare earth element on the electrical transport behaviour and the surface resistance of thin (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (REBCO) films. To get a large variation of the ion radius the rare earth (RE) elements Yb, Y, Gd, and Sm were used and all films were deposited by inverted cylindrical sputtering. In order to prevent an influence of the oxygen concentration on the RE substitution an oxygen concentration of  $6,99 \geq x \geq 6,95$  was used in all systems.

The quality of the films was examined by x-ray diffraction and mosaic spreads of  $\Delta\omega < 0,33^\circ$  were found in all systems. The c-axis lattice parameters did rise with the ion radius of the RE element, like bulk material.

The critical temperature  $T_C$  and the resistivity  $\rho$  of the REBCO films did rise with the RE ion radius, just like bulk. The critical current density  $j_C$  did show a similar effect,  $j_C$  did drop with radius of the RE ion. This electrical transport behaviour can be explained by the reduction of the carrier concentration. An exception of this behaviour was shown by the YbBCO films caused by deposition problems.

To examine the temperature dependence of the surface resistance of GdBCO and YBCO films different models were used. But a description of the temperature behaviour between 4 K and  $T_C$  could only be given by the weak link model. In comparison to YBCO, GdBCO films showed the lower surface resistances above 70 K caused by their higher  $T_C$  values. This small effect can be important for HF applications. By using GdBCO instead of YBCO films the same surface resistances can be reached at higher working temperatures.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Die kristallographische Struktur von $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3
2.2	Modell zur Erzeugung von Ladungsträgern	4
2.3	Universelles Phasendiagramm und Sauerstoffkonzentration	6
2.4	SE-Substitution	8
<b>3.</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>12</b>
3.1	Charakterisierung des Schichtwachstums	12
3.1.1	Röntgendiffraktometrie	12
3.1.2	Rutherford Rückstreuung	15
3.1.3	Rasterkraftmikroskopie	16
3.2	Elektrische Transportgrößen und kritische Temperatur	17
3.2.1	Induktive $T_C$ -Messung	17
3.2.2	Elektrische Transportmessungen	18
3.3	Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz	21
3.3.1	Meßtechnische Grundlagen	21
3.3.2	Das Meßsystem	23
<b>4.</b>	<b>Schichtherstellung</b>	<b>27</b>
4.1	Kathodenzerstäubung	27
4.2	Sauerstoffbeladung	32
4.2.1	Optimierung des Beladungsschritts	33
4.2.2	Sauerstoffkonzentration	36
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
5.1	Wachstumseigenschaften	41
5.2	Kritische Temperatur	43
5.3	Spezifischer Widerstand	46
5.4	Kritische Stromdichte	48
5.5	Oberflächenwiderstand	51
5.5.1	Modellvorstellungen	51
5.5.2	Experimentelle Ergebnisse	59
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>76</b>

# 1. Einleitung

Durch die Expansion der Mobil- und Satellitenkommunikation gewinnen die 1986 entdeckten Hochtemperatursupraleiter zunehmend an Bedeutung. Elektrische und thermodynamische Größen des normal- und supraleitenden Zustandes von Hochtemperatursupraleitern (HTSL) mit sogenannter 123-Struktur hängen von der Ladungsträgerkonzentration ab. Veränderungen der Ladungsträgerkonzentration können durch Änderung der Sauerstoffkonzentration, durch Substitution von Kationen, durch Druck oder durch ein äußeres elektrisches Feld erreicht werden: In allen 123-Supraleitern kann Sauerstoff durch Wärmebehandlung in geeigneter Atmosphäre aus den CuO-Ketten entnommen oder in diese transportiert werden [1-7]. Dies verursacht eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen, die im wesentlichen für die supraleitenden Eigenschaften verantwortlich sind [1,3,5,8-11]. Durch teilweise Substitution des Seltenerd (SE)-Elements durch Ca kann die Anzahl der Ladungsträger in der CuO<sub>2</sub>-Ebene gesteigert werden, was insbesondere an YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (YBCO) untersucht wurde [8,12-15]. Andererseits führt die Substitution von Ba durch La zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration [16,17]. Eine Reduzierung der Ladungsträgerzahl wird durch Substitution von Fe, Ni und Zn auf Cu-Ketten Plätzen erreicht [18-20]. Durch Anlegen eines uniaxialen Drucks parallel zur c-Achse kann ein Ladungstransfer von den CuO-Ketten in die CuO<sub>2</sub>-Ebenen induziert werden [21-24]. Darüber hinaus wird die Ladungsträgerkonzentration in ultradünnen YBCO Filmen durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes beeinflusst [7,24-28].

Der Einfluß der Ladungsträgerkonzentration auf die kritische Temperatur kann in einem universellen Phasendiagramm dargestellt werden [12,29,30]. Demnach findet bei einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration in HTSL-Materialien ein Übergang von einer antiferromagnetischen zu einer supraleitenden Phase statt. In der supraleitenden Phase steigt mit wachsender Anzahl der Ladungsträger die kritische Temperatur, durchläuft ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Des weiteren beeinflusst die Anzahl an Ladungsträgern den elektrischen Widerstand [13,31-33].

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Substitutionen einzelner Kationen in Y123-Supraleitern ist das Ersetzen von Y durch SE-Elemente nicht mit einer Wertigkeitsänderung verbunden, weil Y und die ersetzenden SE-Elemente dreiwertig sind. Dennoch zeigten Untersuchungen an massiven ein- und polykristallinen Proben deutliche Variationen der kritischen Temperatur und des spezifischen Widerstandes [22,29,30,34-40]. Guan et al. haben eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration bei SE-Substitution an Sinterproben nachgewiesen [30]. Eine mögliche Erklärung liefern Bindungsvalenzanalysen [35,41], die eine Verschiebung der Ladungsträger zwischen CuO-Kette und CuO<sub>2</sub>-Ebene in Abhängigkeit vom SE-Element andeuten.

Von besonderem Interesse für Anwendungen in der Hochfrequenztechnik, Sensorik und Elektronik sind dünne Filme aus HTSL-Material. Dünne Filme erreichen kritische Stromdichten die um zwei Größenordnungen über denen von polykristallinem Material liegen. Mit Hilfe der Lithographie können dünne Filme beliebig strukturiert werden. Die an Volumenproben erzielten Ergebnisse können jedoch nicht a priori auf dünne Filme übertragen werden, da das Substrat die Filme epitaktisch wachsen läßt, sie verspannt und Defekte an Grenzflächen hervorruft. Bisher liegen noch keine systematischen Untersuchungen zum Einfluß des SE-Elements auf die Filmeigenschaften vor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden deshalb HTSL-Filme der Klasse  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (SEBCO) hergestellt und charakterisiert. Um eine möglichst große Variation der Ionenradien zu erfassen, wurden als SE-Elemente Yb, Y, Gd und Sm verwendet. Die Parameter zur Schichtdeposition durch Kathodenzerstäubung konnten aber nicht von einem Material auf ein anderes übertragen werden. Ein Schwerpunkt der Arbeit lag daher in der Optimierung der Depositionsparameter für die unterschiedlichen SEBCO-Verbindungen. Ein besonderes Augenmerk wurde auf den Sauerstoffgehalt der Filme gelegt.

Die SEBCO-Filme wurden bezüglich ihrer kristallographischen Eigenschaften wie Gitterkonstanten und Netzebenenorientierung untersucht. Der spezifische Widerstand und die kritische Temperatur der Filme wurden bestimmt, wobei geklärt werden sollte, ob dünne Filme auf die Substitution des SE-Elements wie Volumenproben reagieren. Ein möglicher Einfluß des SE-Elements auf die kritischen Stromdichten der Filme wurde ebenfalls untersucht.

Im Hinblick auf eine Verwendung der Filme in der Hochfrequenz (HF)-Technik, insbesondere als Streifenresonatoren, war die Charakterisierung des Oberflächenwiderstandes von besonderem Interesse. Eine Verringerung des Oberflächenwiderstandes der Schichten durch geeignete Wahl des SE-Elements, könnte für eine Anhebung der Betriebstemperatur von HF-Bauelementen genutzt werden. Die damit verbundene Verringerung der Kühlleistung ist für die Anwendung solcher Bauelemente von entscheidender Bedeutung. Einen Hinweis auf eine Abhängigkeit des Oberflächenwiderstands vom SE-Element liefert das phänomenologische Zweiflüssigkeitsmodell, wonach der Oberflächenwiderstand mit steigendem spezifischem Widerstand abnimmt. Daher wurde eine mögliche Korrelation zwischen spezifischem Widerstand und Oberflächenwiderstand untersucht. Allerdings sind HF-Messungen aufwendig und eignen sich nicht für die routinemäßige Charakterisierung von HTSL-Filmen. Um diese Messungen durch einfache induktive Messungen der kritischen Stromdichte ersetzen zu können, wurden die kritischen Stromdichten der Filme mit deren Oberflächenwiderständen verglichen.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen bezüglich der Struktur und der Ladungsträgerkonzentration  $n$  von SEBCO-Verbindungen zusammengefasst.

### 2.1 Die kristallographische Struktur von $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Die Verbindung  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (SEBCO) wird auf Grund ihrer Zusammensetzung auch kurz als „123-Phase“ bezeichnet. Die Struktur dieser 123-Phase ist in Abb. 2.1 dargestellt [42,43]. Sie weist eine orthorhombische Elementarzelle auf und gehört der Raumgruppe Pmmm an.

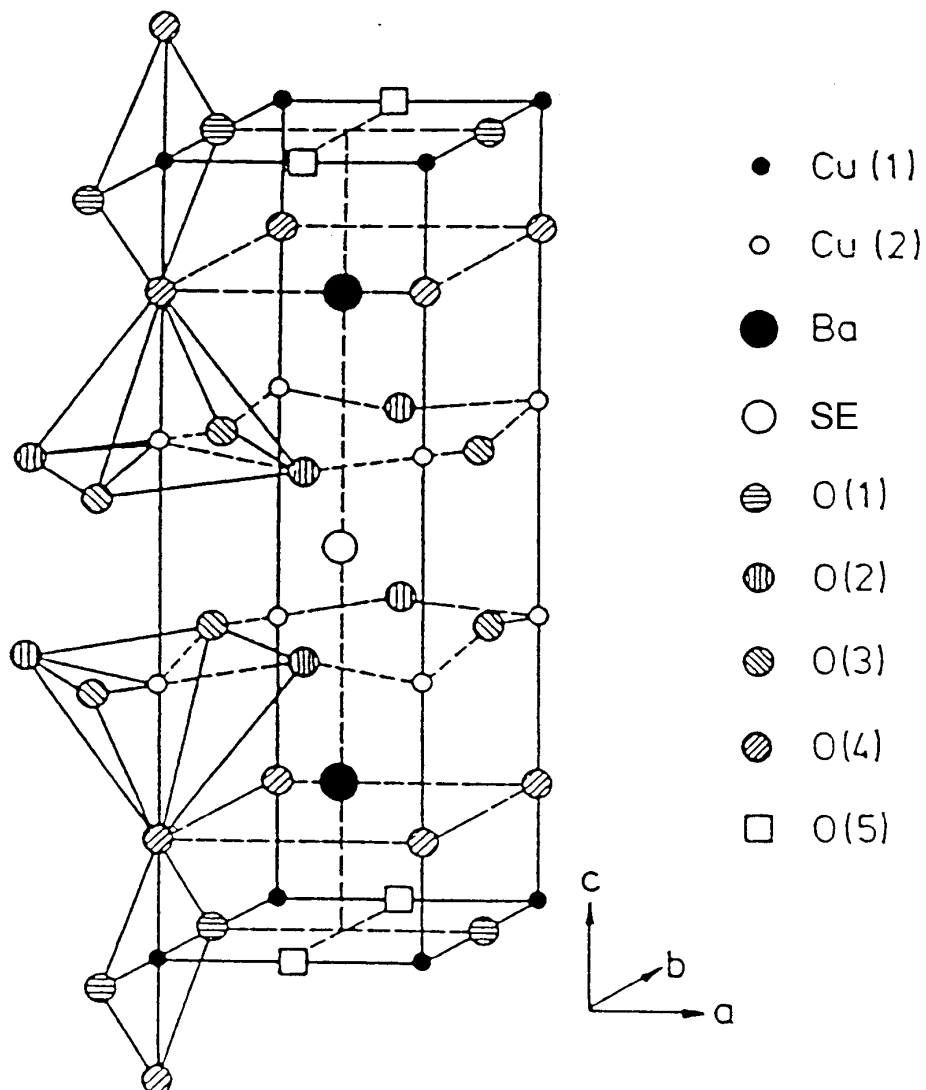


Abb. 2.1 Strukturmodell der orthorhombischen SEBCO-Einheitszelle.



Die Einheitszelle setzt sich aus drei aufeinandergesetzten Perowskitstrukturen zusammen. Die Ecken der Perowskitwürfel werden von Cu-Atomen gebildet. Der mittlere Würfel hat das SE-Element als Zentralatom. Im Zentrum der beiden äußeren Perowskite befindet sich jeweils ein Ba-Atom. Es bildet sich so eine Schichtstruktur entlang der kristallographischen [001]-Richtung (Richtung der c-Achse) aus. Die Schichtabfolge lautet CuO-BaO-CuO<sub>2</sub>-SE-CuO<sub>2</sub>-BaO-CuO. Die CuO<sub>2</sub>-Ebenen werden aus den Cu(2)-, O(2)- und O(3)-Atomen gebildet. Unter Einbeziehung der benachbarten O(4)-Apex-Sauerstoffatome können die Cu(2)-, O(2)- und O(3)-Atome als Basen von Pyramiden angesehen werden, die Apex-O(4) Atome als deren Spitzen. Am Kopf- bzw. Fußende der Elementarzelle befinden sich eindimensionale Cu(1)-O(1)-Ketten entlang der kristallographischen [010]-Richtung (Richtung der b-Achse). Die O(5)-Plätze sind unbesetzt. Auf strukturelle Unterschiede bedingt durch die Variation des SE-Elements wird in Abschnitt 2.4 eingegangen.

## 2.2 Modell zur Erzeugung von Ladungsträgern

Ein besonderes Merkmal der schichtartigen 123-Struktur ist die starke Anisotropie der Transporteigenschaften zwischen der ab-Ebene und der c-Richtung [8,44-48]. Der spezifische Widerstand in c-Richtung ist bei einer Temperatur von 100 K hundert mal höher als in der ab-Ebene. Daraus wurde geschlossen [1,5,44,49], daß der Transport von Ladungsträgern primär in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen stattfindet. Eine Anisotropie im spezifischen Widerstand (um den Faktor 2) tritt auch zwischen a- und b-Richtung auf [48,50-53], woraus eine Beteiligung der CuO-Ketten am Ladungstransport gefolgert werden kann.

Die Sauerstoffkonzentration in SEBCO-Verbindungen nimmt Einfluß auf deren Ladungsträgerkonzentration und somit auf die Transporteigenschaften. Um diesen Einfluß zu erläutern, wird auf die Wirkungsweise des Sauerstoffs in der CuO-Kette eingegangen. Die CuO-Ketten dienen als Ladungsreservoir für die CuO<sub>2</sub>-Ebenen. Der Ladungstransfer erfolgt über den Apex-Sauerstoff O(4), der die Ketten mit den CuO<sub>2</sub>-Ebenen verbindet. Abb. 2.2 zeigt mehrere Möglichkeiten wie ein Sauerstoffatom in eine Kette eingebaut werden kann [1,2,4-6,8].

Der Einbau eines neutralen Sauerstoffatoms in eine CuO-Kette verursacht aufgrund der Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms eine Ladungsverschiebung. Gelangt das Sauerstoffatom an einen Kettenplatz, in dessen unmittelbarer Umgebung sich keine weiteren Sauerstoffatome befinden (Rechteck 1), so kommt es zu einem lokalen Ladungsaustausch. Dies bedeutet, daß beide Elektronen zur Erzeugung des O<sup>2-</sup>-Zustandes von den benachbarten Cu-Atomen stammen. Die Konfiguration induziert keine Ladungsträger in die CuO<sub>2</sub>-Ebene. Wird ein Sauerstoffatom am Ende eines bereits vorhandenen Kettenfragments eingebaut (Rechteck 2), erhält dieses nur von einem Nachbarn ein Elektron. Ein weiteres Elektron wird benötigt. Dieses Elektron entstammt der CuO<sub>2</sub>-Ebene. Dadurch wird

ein Loch in die  $\text{CuO}_2$ -Ebene induziert. Verbindet ein hinzukommendes Sauerstoffatom zwei Kettenfragmente (Rechteck 3) müssen beide Elektronen zur Erzeugung des  $\text{O}^{2-}$ -Zustandes aus der  $\text{CuO}_2$ -Ebene kommen. Durch Sauerstoffdotierung werden so null, ein oder zwei Defektelektronen erzeugt, welche in einem bestimmten Verhältnis als Ladungsträger in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen fungieren.

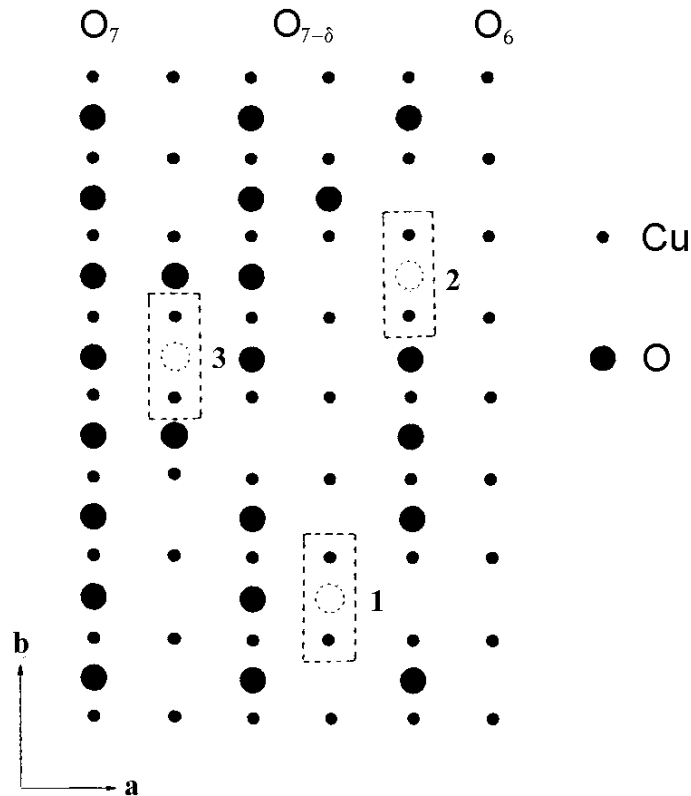


Abb. 2.2 Illustration zum Einbau von Sauerstoffatomen in die  $\text{CuO}$ -Kette von  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  und zur Erzeugung von Defektelektronen (Löchern) in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene nach Veal et al.[1]

Nach dem oben beschriebenen Modell nimmt der Sauerstoffanteil in SEBCO-Verbindungen direkten Einfluß auf die Ladungsträgerkonzentration in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Die Anzahl der Defektelektronen für unterschiedlichen Sauerstoffgehalt  $x$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  wurde mittels Bindungswertanalyse berechnet [54,55]. Durch Summation über die Abstände eines Atoms zu seinen nächsten Nachbarn lassen sich Valenzbindungssummen (**Bond Valence Sums**) berechnen [56,57]. Basierend auf diesen Rechnungen sind Aussagen über Ladungsträgerkonzentrationen möglich. Die Defektelektronenkonzentration in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen steigt für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mit wachsendem Sauerstoffgehalt an.

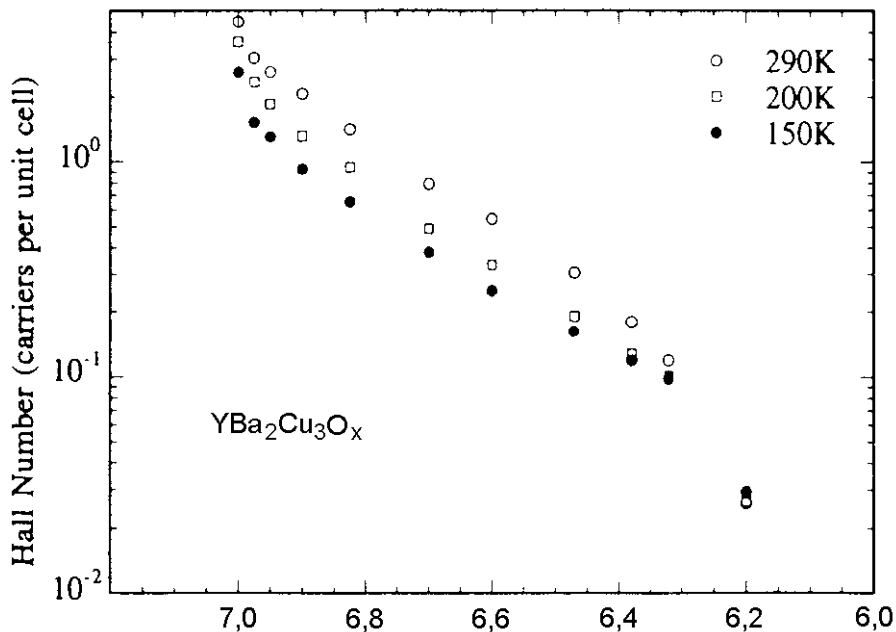


Abb. 2.3 Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen vom Sauerstoffgehalt in  $YBa_2Cu_3O_x$  nach [44].

Experimentell kann durch Hall-Messungen die Anzahl und das Vorzeichen der zum Transport beitragenden Ladungsträger ermittelt werden. In Abb. 2.3 ist die Anzahl der Defektelektronen pro Einheitszelle als Funktion der Sauerstoffkonzentration dargestellt. Diese Messungen an YBCO [44] zeigen eine wachsenden Lochkonzentration mit steigendem Sauerstoffgehalt und wurden von anderen Arbeitsgruppen bestätigt [58-60]

### 2.3 Universelles Phasendiagramm und Sauerstoffkonzentration

Für alle HTSL-Materialien kann man den Zusammenhang zwischen Defektelektronenkonzentration  $n$  und Neel- ( $T_N$ ) bzw. kritischer Temperatur ( $T_C$ ) mit Hilfe des idealisierten Phasendiagramms (Abb. 2.4) darstellen [12,29,30]. Das System befindet sich bei niedriger Ladungsträgerkonzentration in einer antiferromagnetischen (AF) Phase und geht mit steigender Konzentration in eine supraleitende (SL) Phase über. Die kritische Temperatur der supraleitenden Phase durchläuft ein Maximum [7]. Dieses Maximum wird als Bereich optimaler Dotierung definiert und liegt im Falle von YBCO bei einer Defektelektronenkonzentration von ca.  $4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Der Bereich links davon wird als unterdotiert, der rechts davon als überdotiert bezeichnet.

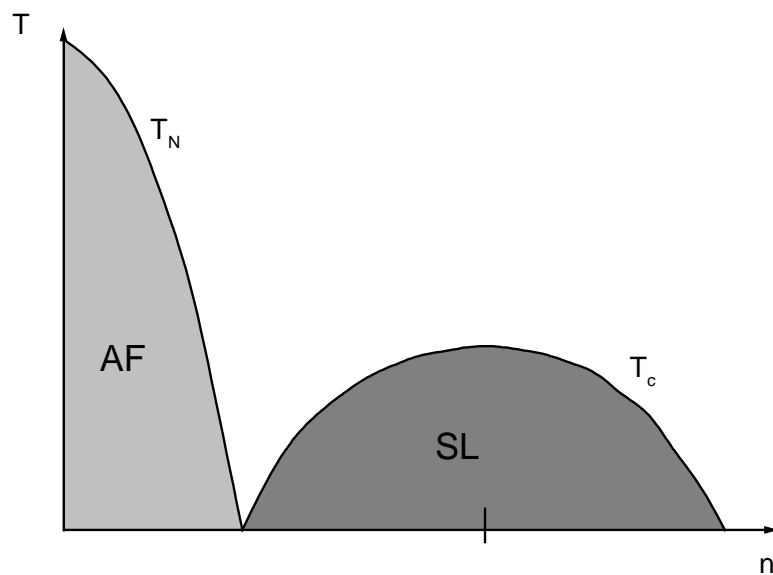


Abb. 2.4 Universelles Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben ist die Ladungsträgerkonzentration direkt mit dem Sauerstoffgehalt der SEBCO-Verbindungen verknüpft. Daher kann ein Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und Sauerstoffkonzentration hergestellt werden. Die Sauerstoffkonzentration in SEBCO-Verbindungen nimmt aber nicht nur Einfluß auf  $T_c$ , sondern auch auf den spezifischen Widerstand  $\rho$ . Zahlreiche Gruppen haben dies insbesondere an YBCO untersucht [13,59,61-63,67-69]. Mit wachsender Sauerstoffkonzentration, also mit wachsender Defektelektronenkonzentration, fällt der spezifische Widerstand. Trägt man  $T_c$  in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand  $\rho(100\text{ K})$  auf (Abb. 2.5), so ergibt sich für YBCO der typische parabelförmige Verlauf [61,53]. Um den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf  $T_c$  zu verdeutlichen wurde in der oberen Scala von Abb. 2.5 der Sauerstoffgehalt  $x$  eingetragen. Der Sauerstoffgehalt der Proben wurde durch Neutronenbeugung bestimmt [53,61]. Eine optimale Dotierung wird bei  $x = 6,94$  [52,53,61-63] erreicht.

Im Falle von Gd- und  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (GdBCO, SmBCO) wird maximales  $T_c$  nahe  $x = 7$  erreicht [64-66]. Für  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YbBCO) ist das Maximum der Parabel zu niedrigerem Sauerstoffgehalt hin verschoben [64].

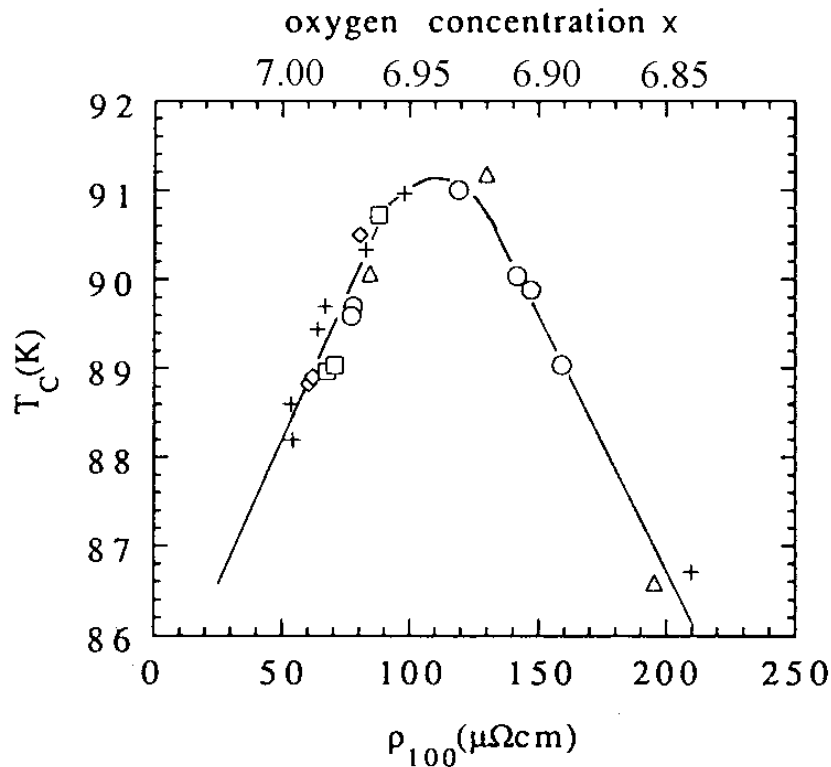


Abb. 2.5 Abhängigkeit der kritischen Temperatur  $T_C$  vom spezifischen Widerstand bei 100 K ( $\rho_{100}$ ) und vom Sauerstoffgehalt in YBCO-Einkristallen nach Daten in [61] unter Berücksichtigung der Korrekturwerte in [53].

## 2.4 SE-Substitution

Zur Variation der Ladungsträgerkonzentration können auch andere Wege als die zuvor beschriebene Veränderung des Sauerstoffgehalts besprochen werden. Durch partielle Substitution einzelner Elemente in der SEBCO-Struktur kann, wie in der Einleitung erwähnt, eine Variation der Ladungsträgerkonzentration erreicht werden. Beispielsweise wird durch partielle Substitution des dreifach positiven  $Y^{3+}$  durch das zweifach positive  $Ca^{2+}$  ein weiteres Loch in die Struktur induziert, da  $Ca^{2+}$  nur 2 Elektronen für Bindungen zur Verfügung stellt [8,12-15]. Im folgenden Abschnitt werden die strukturellen Auswirkungen des SE-Austauschs behandelt sowie der Einfluß der Substitution auf die Ladungsträgerkonzentration und die Transporteigenschaften erläutert. Im Gegensatz zur Ca-Dotierung hat ein substituierendes Seltenerdatom die gleiche Wertigkeit 3+ wie Y. Da deshalb keine zusätzlichen Löcher in der  $CuO_2$ -Ebene erzeugt werden, liegt die Vermutung nahe, daß die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen SEBCO-Materialien durch eine Verschiebung der Ladungsträger innerhalb des Materials zwischen  $CuO$ -Ketten und  $CuO_2$ -Ebenen verursacht werden.

Im Folgenden werden die Seltenerdelemente durch ihre Ionenradien (IR), die in Tab. 2.1 eingetragen sind, repräsentiert. Die verwendeten SE-Elemente sind hervorgehoben. Andere Darstellungsweisen, wie beispielsweise über die Masse des Seltenerdions, wären ebenfalls möglich, sind jedoch in der Literatur unüblich [70,71].

RE	Nd	<b>Sm</b>	Eu	<b>Gd</b>	Dy	<b>Y</b>	Ho	Er	Tm	<b>Yb</b>
IR (Å)	1,109	<b>1,079</b>	1,066	<b>1,053</b>	1,027	<b>1,019</b>	1,015	1,004	0,994	<b>0,985</b>

Tab. 2.1 Ionenradien (IR) der Seltenerdelemente [70]

Yttrium wurde verwendet, da YBCO der am besten untersuchte Hochtemperatursupraleiter ist und daher eine große Anzahl an Referenzdaten vorliegen. Ytterbium wurde wegen seines kleinen Ionenradius im Vergleich zu Yttrium benutzt, Gadolinium und Samarium wegen ihrer größeren Ionenradien.

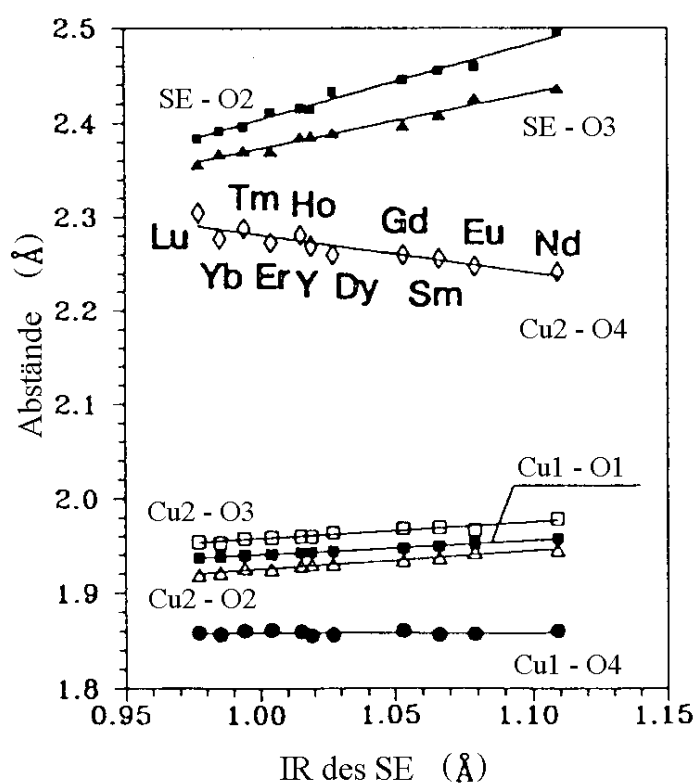


Abb. 2.6 Ausgewählte Abstände zwischen den Atomen in SEBCO-Einkristallen aus Neutronenbeugungsexperimenten [41] nach Daten von [72].

Aus Neutronenbeugungsexperimenten [72,73] an Einkristallen mit einem Sauerstoffgehalt von  $x \approx 7,0$  lassen sich systematische Trends in der Kristallstruktur erkennen. Einige Ergebnisse solcher Untersuchungen sind in Abb. 2.6 dargestellt. Die Abstände zwischen Cu(2)-O(2,3), Cu(1)-O(1) und SE-O(2,3) steigen mit wachsendem Ionenradius des Seltenerdelements. Der Abstand zwischen dem Ketten Kupferatom Cu(1) und dem Apexsauerstoff O(4) bleibt für alle SEBCO-Verbindungen nahezu gleich. Andererseits nimmt der Abstand Cu(2)-O(4) mit wachsendem Ionenradius ab. Die Gitterparameter a, b und c steigen mit wachsendem Ionenradius des SE-Elements an.

Um den Einfluß des SE-Elements auf die Verteilung der Ladungsträger zu untersuchen, wurden durch Summation über die in Abb. 2.6 dargestellten Abstände, BVS-Berechnungen durchgeführt [41]. Mit Hilfe dieser Summen läßt sich die Defektelektronenkonzentrationen in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen ( $n_{pl}$ ) und den CuO-Ketten ( $n_{ch}$ ) bestimmen [41]. In Abb. 2.7 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt.

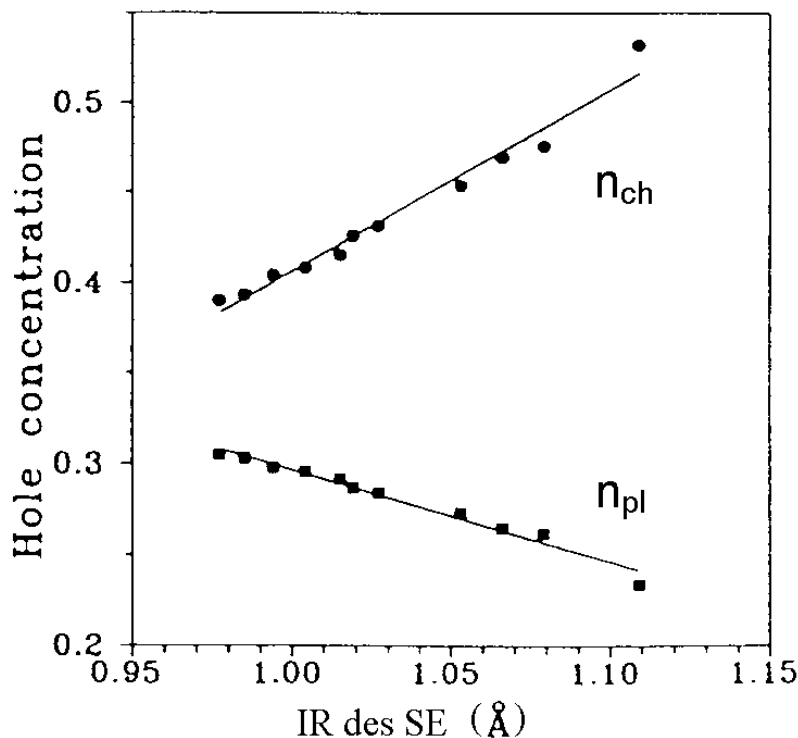


Abb. 2.7 Defektelektronenkonzentration in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen ( $n_{pl}$ ) und in den CuO-Ketten ( $n_{ch}$ ) für SEBCO aus BVS-Berechnungen in Abhängigkeit vom Ionenradius des SE-Elements [41].

Mit wachsendem Ionenradius steigt die Ladungsträgerkonzentration in den CuO-Ketten und sinkt in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen. Diese Ergebnisse wurden für SEBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (mit 6,6 < x < 7 und SE = Nd, Y) bestätigt [54].

Experimentell beobachteten Guan et al. [31,32,34] mittels Hallmessungen eine Variation der Ladungsträgerkonzentration durch Substitution des SE-Elements an SEBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, SE<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, und SE<sub>0,8</sub>Pr<sub>0,2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Sinterproben. Hierzu wurde eine Präparationsmethode gewählt, mit der ein Sauerstoffgehalt nahe x = 7,0 eingestellt wird [31]. Die Ergebnisse seiner Messungen sind für SEBCO in Abb. 2.8 dargestellt. Sie zeigen eine deutliche Abnahme der zum Transport zur Verfügung stehenden Löcher mit wachsendem Ionenradius. Die Ergebnisse wurden von einer weiteren Gruppe bestätigt [74]. Diese experimentellen Erkenntnisse und die theoretischen BVS-Berechnungen zeigen, daß die Ladungsträgerkonzentration in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen durch Substitution des SE-Elements variiert werden kann.

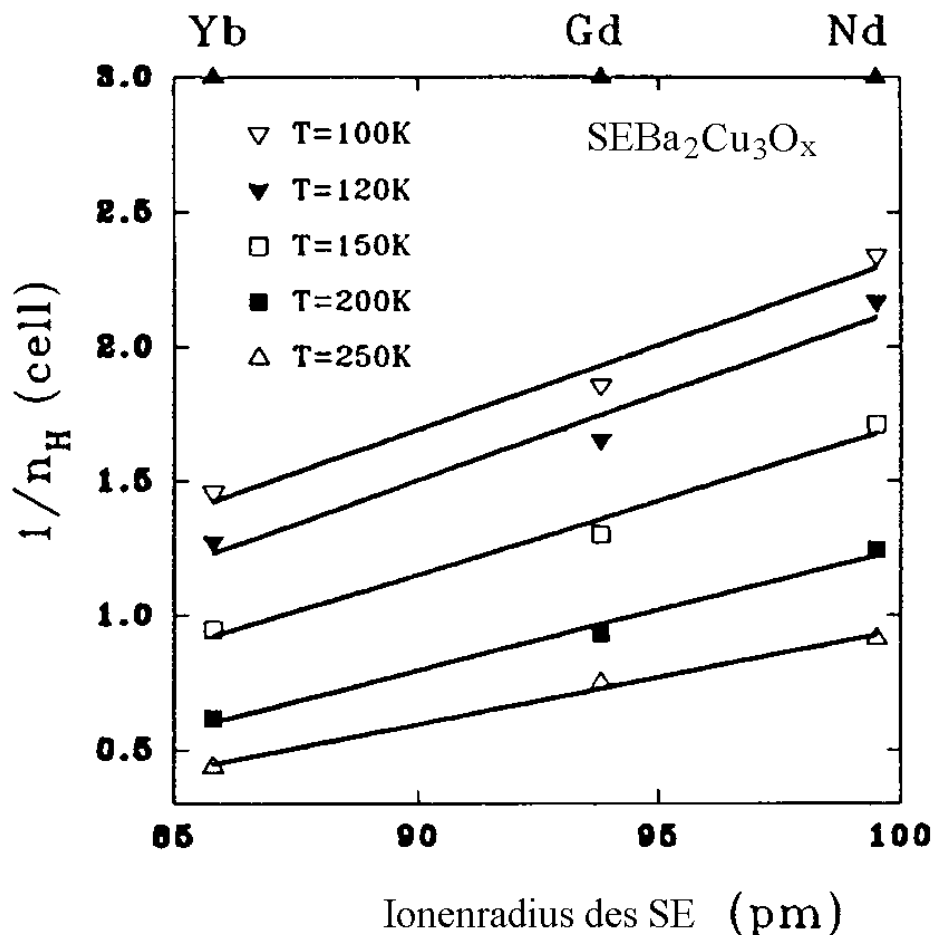


Abb. 2.8 Inverse Defektelektronenkonzentration  $1/n_H$  in Abhängigkeit vom Ionenradius des SE-Elements aus Hallmessungen nach [32].



### 3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden Methoden zur Untersuchung der Kristallinität der Schichten und zur Bestimmung der Schichtdicke vorgestellt. Ebenso wird auf die Messung der elektrischen Transportgrößen und des Oberflächenwiderstandes eingegangen.

#### 3.1 Charakterisierung des Schichtwachstums

Wachstumsrichtung, Wachstumsgüte, Gitterparameter und Fremdphasen wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Zusammensetzung und Dicke der Schichten wurde mit Rutherford Rückstreuung (RBS) bestimmt. Mit einem Atomkraftmikroskop (AFM) wurde die Oberflächenmorphologie untersucht und zur Kontrolle der RBS-Messungen die Filmdicke bestimmt.

##### 3.1.1 Röntgendiffraktometrie

In dieser Untersuchung wurde ein Zweikreisdiffraktometer in Bragg-Brentano-Fokussierungsgeometrie [75] mit einer Wellenlänge des Röntgenstrahls von  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Linie) verwendet. Um damit die Wachstumsrichtungen und -güten der Filme zu untersuchen wurden zwei Methoden benutzt, die sich durch ihre Winkelausrichtungen während der Messung unterscheiden. Die variierten Winkel sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

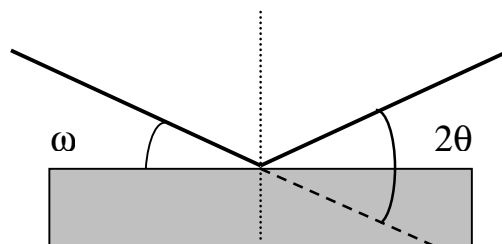


Abb. 3.1 Schema der Winkelbezeichnung bei der Röntgendiffraktometrie

Der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektor beträgt  $2\theta$ , wobei  $\theta$  den Braggwinkel darstellt.  $\omega$  bezeichnet den Winkel zwischen dem einfallendem Strahl und der Probenoberfläche.

## $\theta$ -2 $\theta$ -Scan

Durch den  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan kann der Gitterparameter einer kristallinen Schicht senkrecht zur Substratoberfläche (c-Achse) sowie deren Ausrichtung senkrecht zur Substratoberfläche ermittelt werden. Bei jeder Bewegung der Probe um den Winkel  $\theta$  wird der Detektor um  $2\theta$  gedreht. Dadurch werden ausschließlich Netzebenen, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen, detektiert. Der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  für orthorhombische Elementarzellen mit den Gitterparametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  ergibt sich aus folgender Gleichung [76]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (3.1)$$

In Abb. 3.2 ist ein  $\theta$ -2 $\theta$  Scan eines typischen GdBCO-Films auf  $\text{LaAlO}_3$  dargestellt. Die intensitätsstarken Reflexe des (100) orientierten Substrates sind ausgeblendet. Es treten lediglich 00l-Reflexe auf, so daß auf ein reines kristallographisches Wachstum entlang der c-Achse ohne Fremdphasenanteile geschlossen werden kann.

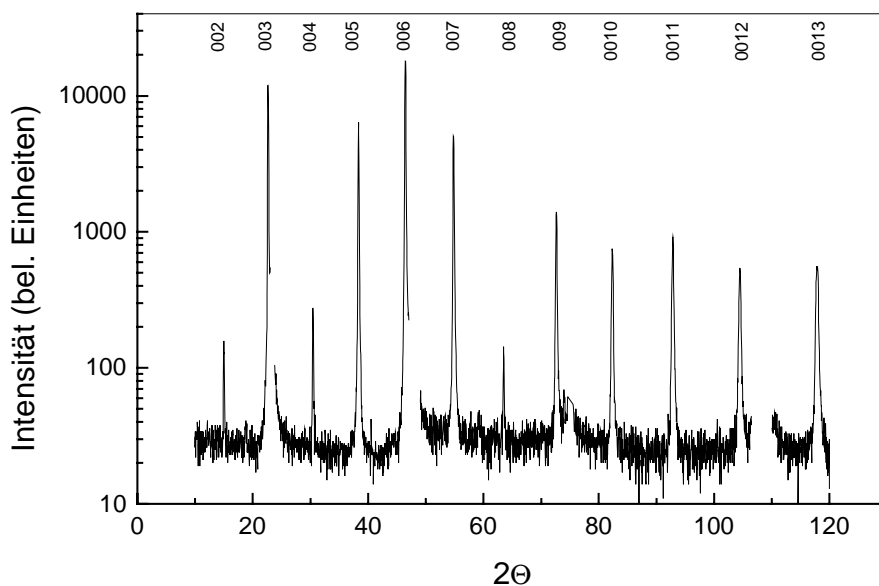


Abb. 3.2 Typischer  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan eines c-Achsen-GdBCO-Films auf  $\text{LaAlO}_3$

Prinzipiell kann wegen der Bragg-Reflexionsbedingung [77] an jedem 00l-Reflex aus Abb. 3.2 der c-Achsen-Gitterparameter bestimmt werden. Allerdings treten in der Praxis systematische Meßfehler auf, die proportional zu  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  ansteigen. Um diese Fehler bei der Bestimmung des Gitterparameters

auszuschließen, werden die für die einzelnen Reflexe bestimmten Gitterparameter über  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  aufgetragen und die so erhaltene Gerade nach  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta) = 0$  extrapoliert [78,79].

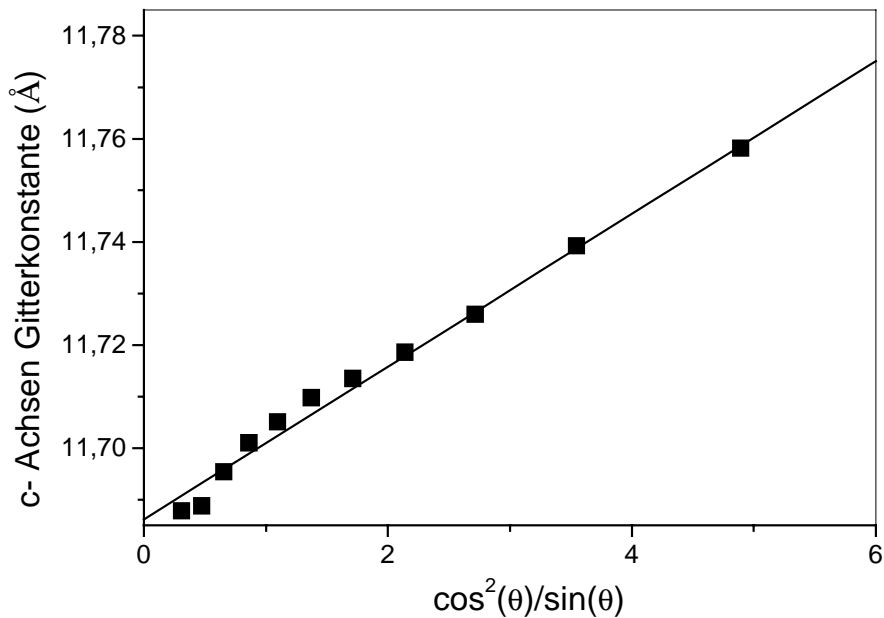


Abb. 3.3 Bestimmung des c-Achsen-Gitterparameters durch Extrapolation

In Abb. 3.3 ist eine solche Extrapolation für die in Abb. 3.2 gezeigte Messung dargestellt. Mit Hilfe der oben beschriebenen Methode wurde eine c-Achsen-Gitterkonstante von 11,686 für diese Probe bestimmt.

### $\omega$ -Scan

Abweichungen von Netzebenennormalen von der Normale der Substratoberfläche können mit Hilfe des  $\omega$ -Scans erfaßt werden. Der Einfallswinkel  $\omega$  zwischen einfallendem Strahl und der Oberfläche der Probe wird variiert, wobei der Detektor auf einem festen Beugungswinkel  $2\theta$  positioniert bleibt. Die so entstandene Meßkurve wird als Rockingkurve bezeichnet. Ihre Halbwertsbreite ist ein Maß für die Güte des orientierten Schichtwachstums. Für SEBCO-Filme können Werte bis minimal  $0,1^\circ$  erreicht werden [80]. Solche  $\omega$ -Scans wurden am 005-Reflex der Schichten aufgenommen. Die Rockingkurve des in Abb. 3.2 und 3.3 verwendeten GdBCO-Films ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Halbwertsbreite dieser Kurve (Mosaikbreite) erreicht einen Wert von  $\Delta\omega = 0,2^\circ$ .

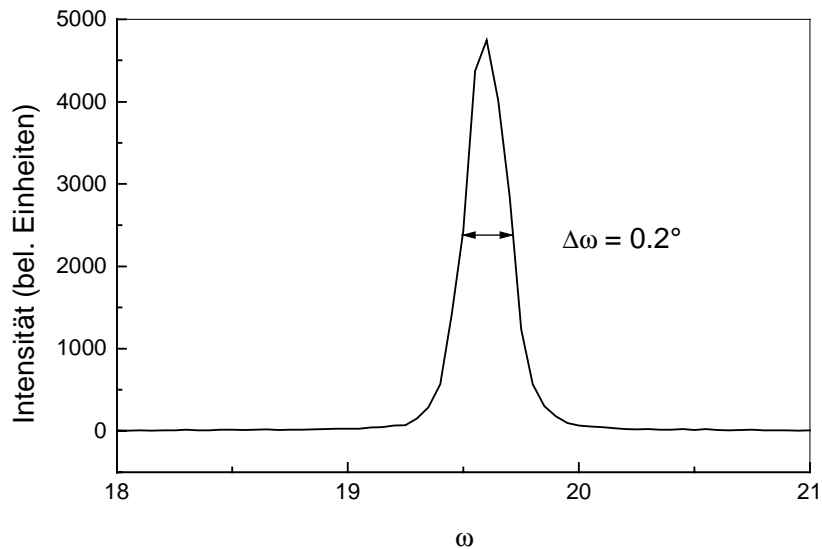


Abb. 3.4 Typische Rockingkurve des 005-Reflexes einer GdBCO-Probe.

### 3.1.2 Rutherford Rückstreuung

Die Rutherford Rückstreuenspektroskopie (RBS) beruht auf der Coulomb-Streuung zwischen He-Ionen und den Atomkernen der Probe. Ein He-Ionenstrahl wird auf die Probe gerichtet. Diese Ionen (hier mit einer Energie von 2 MeV) werden an den Atomkernen der Schicht und des Substrates gestreut und unter einem Winkel von  $165^\circ$  zum einfallenden Strahl detektiert [81,82]. Unter Berücksichtigung des differentiellen Wirkungsquerschnitts, d.h. der Stoßwahrscheinlichkeit eines He-Ions mit einem Atomkern, ist eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzung möglich. Das Konzentrationsverhältnis  $N_A/N_B$  der Atomsorten A und B läßt sich aus den Höhen  $H_A$  und  $H_B$  der Reflexe im Energiespektrum bestimmen:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A}{H_B} \frac{[S_A^{ABC}] Z_B^2}{[S_B^{ABC}] Z_A^2} \quad (3.2)$$

$Z_A$  und  $Z_B$  bezeichnen die Kernladungszahlen der Atomsorten A und B.  $[S_A^{ABC}]$  bezeichnet den Rückstreuenergieverlustparameter des Elements A in der Verbindung ABC, der für die einzelnen Elemente nach [82,83] berechnet werden kann. Die Rückstreuenergieverlustparameter der SEBCO-Verbindungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

YbBCO	YBCO	GdBCO	SmBCO
$[S_{\text{O}}^{\text{YbBCO}}] = 704 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{O}}^{\text{YBCO}}] = 704 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{O}}^{\text{GdBCO}}] = 722 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{O}}^{\text{SmBCO}}] = 707 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$
$[S_{\text{Cu}}^{\text{YbBCO}}] = 851 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Cu}}^{\text{YBCO}}] = 841 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Cu}}^{\text{GdBCO}}] = 868 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Cu}}^{\text{SmBCO}}] = 828 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$
$[S_{\text{Yb}}^{\text{YbBCO}}] = 883 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Y}}^{\text{YBCO}}] = 853 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Gd}}^{\text{GdBCO}}] = 898 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Sm}}^{\text{SmBCO}}] = 843 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$
$[S_{\text{Ba}}^{\text{YbBCO}}] = 878 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Ba}}^{\text{YBCO}}] = 865 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Ba}}^{\text{GdBCO}}] = 895 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$	$[S_{\text{Ba}}^{\text{SmBCO}}] = 842 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$

Tab. 3.1 Rückstreuenergieverlustparameter der Elemente in den verwendeten SEBCO-Verbindungen.

Zur Bestimmung der Schichtdicke  $d$  kann die Halbwertsbreite  $\Delta E$  der Rückstreusignale im Energiespektrum herangezogen werden [84]:

$$d = \frac{\Delta E}{[S_A^{\text{ABC}}]} \quad (3.3)$$

### 3.1.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenbeschaffenheit der HTSL-Filme wurde mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop untersucht [85,86]. Die Schichtoberfläche wird mit einer feinen Spitze abgetastet. Ihre Auslenkung wird mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert und in eine Abbildung der Probenoberfläche umgesetzt. Durch Mittelung über die aufgenommenen Meßhöhen des Abtastbereichs wird eine mittlere Oberflächenrauigkeit bestimmt:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\bar{z} - z_i| \quad \text{mit} \quad \bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i \quad (3.4)$$

$z_i$  gibt die Höhe der einzelnen Bildpunkte und  $\bar{z}$  die mittlere Höhe an. Der laterale Abtastbereich erstreckt sich über maximal  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ . Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit wurden mehrere Abtastbereiche verwendet.

Mit dem AFM kann ebenfalls die Schichtdicke bestimmt werden. Hierzu wird mit verdünnter Phosphorsäure in den zu untersuchenden Film eine Kante geätzt und die so entstandene Stufe abgetastet (Abb.3.5). Die so ermittelten Schichtdicken stimmten mit den Resultaten der RBS-Messungen überein.

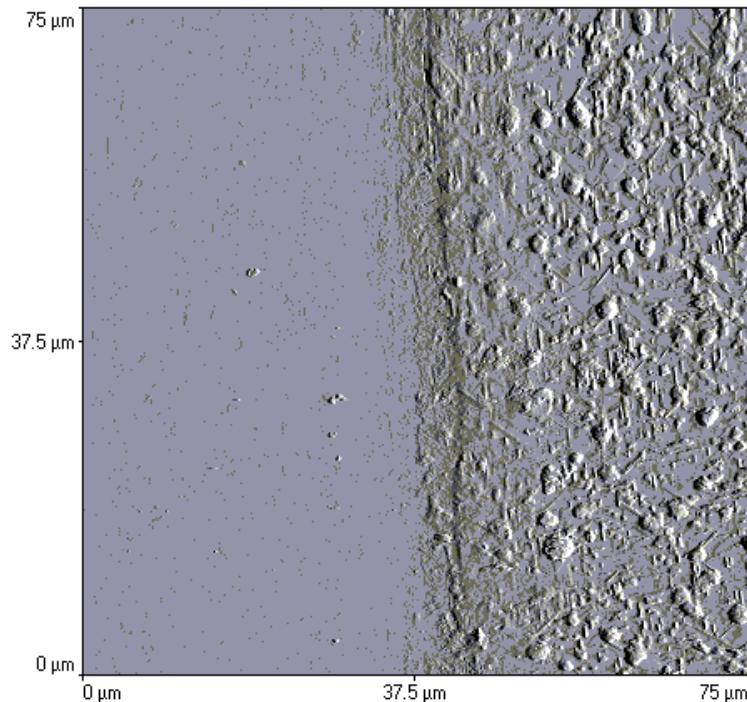


Abb. 3.5 AFM Aufnahme eines 80 nm dicken YBCO-Films mit Ätzkante zur Bestimmung der Schichtdicke

## 3.2 Elektrische Transportgrößen und kritische Temperatur

Nach einer kurzen Erläuterung der induktiven Messung der kritischen Temperatur werden resistive Methoden zur Bestimmung der elektrischen Transportgrößen vorgestellt.

### 3.2.1 Induktive $T_c$ -Messung

Die induktive  $T_c$ -Messung nutzt aus, daß in einer supraleitenden Probe induzierte Kreisströme dämpfungsfrei fließen. Im hier verwendeten Aufbau wird die Probe zwischen einer Erreger- und einer Empfängerspule positioniert. In der Erregerpule wird durch Anlegen eines Wechselstroms (1024Hz) ein Magnetfeld erzeugt, welches in der Probe Abschirmströme induziert. Im normalleitenden Zustand werden die Abschirmströme gedämpft, das magnetische Feld durchdringt die Probe und induziert eine Spannung in der Empfängerspule. Im supraleitenden Zustand können die Abschirmströme ungedämpft fließen und das Magnetfeld durchdringt die Probe nicht mehr. Die Spannung in der Empfängerspule verschwindet [87]. Diese Methode ermöglicht eine schnelle Bestimmung der kritischen Temperatur eines Films ohne Mikrostrukturierung.

Abb. 3.6 zeigt den typischen Verlauf der in der Erregerspule induzierten Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur.  $T_{C\text{On}}$  gibt die Temperatur an, ab welcher die Kurve von einem nahezu horizontalen Verlauf abweicht. Unterhalb dieser Temperatur werden Bereiche der Probe supraleitend. Die Größe  $T_{C\text{On}}$  entspricht daher i.a. der resistiv ermittelten kritischen Temperatur, ab der Ströme in Teilbereichen der Probe widerstandsfrei fließen. Bei  $T_{C\text{down}}$  sind alle Bereiche supraleitend.

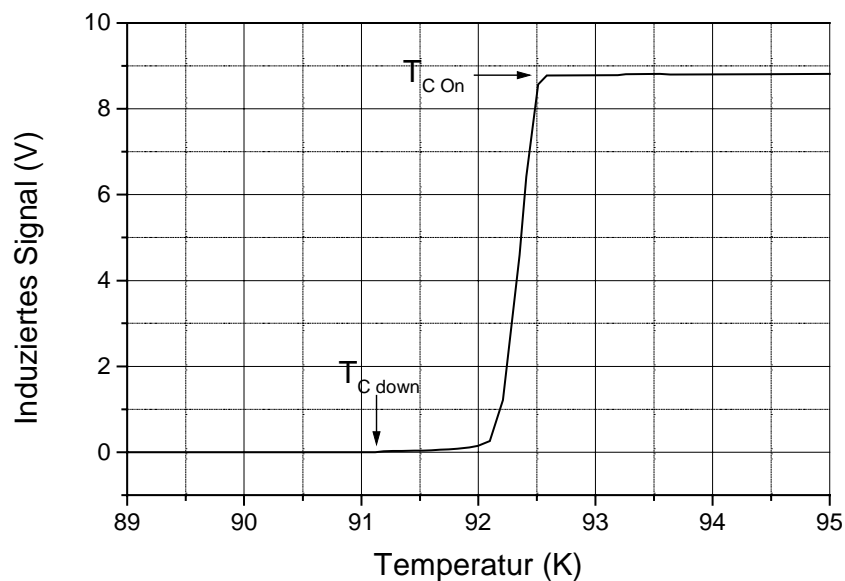


Abb. 3.6 Typischer induktiv bestimmter Übergang einer GdBCO-Schicht in die supraleitende Phase

### 3.2.2 Elektrische Transportmessungen

Zur Bestimmung der kritischen Stromdichte  $j_C$  und des spezifischen Widerstands  $\rho$  dünner supraleitender Filme ist eine definierte Schichtgeometrie, z.B. in Form eines Streifens erforderlich. Die Meßgrößen kritischer Strom  $I_C$  und Widerstand  $R$  sind durch die Probengeometrie mit  $j_C$  und  $\rho$  verknüpft.

### Mikrostrukturierung

Die zur Messung der Transportgrößen notwendige Schichtgeometrie wurde mit Hilfe eines Mikrostrukturierungsprozesses hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften der Probe werden dabei nicht verändert [88]. Es handelt sich um einen Ar-Ionen Trockenätzprozeß, bei dem ein auf die Schicht aufgetragener, photolithographisch strukturierter Lack als Resist-Maske dient.

Auf die zu strukturierende Schicht wird ein Positivlack aufgeschleudert, der auf ultraviolettes Licht reagiert. Der getrocknete Lack wird nach Auflegen einer Chrommaske der gewünschten Form mit ultraviolettem Licht belichtet. Der Lack wird an den belichteten Stellen, durch die Verwendung geeigneter Entwicklungsbäder, vollständig entfernt. Die Strukturübertragung in den Supraleiter erfolgt mit Hilfe eines Ionenstrahl Ätzprozesses [89]. Hierzu wird eine kommerzielle Ar-Ionenquelle verwendet, die bei einem konstanten Ar-Gasfluß von  $10^{-4}$  mbar arbeitet. Der Hintergrunddruck in der Ätzkammer sollte weniger als  $10^{-5}$  mbar betragen. Um ein Erhitzen der Proben und eine dadurch bedingte Veränderung der Schichteigenschaften zu vermeiden, werden diese während des Abtrageprozesses gekühlt. Unter Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 500 V und eines Ionenstroms von 40 mA betrug die Ätzrate ca. 10 nm/min. Nachdem die supraleitende Schicht an den ungeschützten Stellen abgetragen wurde, wird der verbleibende Lack in einem Acetonbad entfernt und das Ergebnis unter dem Mikroskop überprüft.

Für resistive Messungen wurden Stege mit einer Länge von 500  $\mu\text{m}$  und einer Breite von 20  $\mu\text{m}$  hergestellt, wobei insgesamt fünf Stege zur Verfügung standen. Zur elektrischen Kontaktierung der strukturierten Schicht werden dünne Goldschichten auf Kontaktbänke mittels Schattenmasken aufgesputtert. Auf diese Goldschichten werden kleine Indiumkugeln gedrückt, an denen dünne Kupferdrähtchen mit Leitsilber befestigt werden.

### Widerstandsmessungen

Auf Grund des Schichtwachstums in der kristallographischen [001]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche können nur Ströme und Spannungen in der ab-Ebene angelegt und detektiert werden. Daher wird im folgenden der spezifische Widerstand in der ab-Ebene  $\rho_{ab}$  durch  $\rho$  ersetzt.

Die Widerstandsmessungen wurden nach der Vierpunktmethode, d.h. mit getrennten Strom- und Spannungskontakten durchgeführt. Ein definierter Strom wurde durch einen Steg geleitet und der Spannungsabfall gemessen. Da die Messungen zwischen 4,2 K und 300 K durchgeführt wurden, wurde ein He-Verdampferkryostat verwendet, der eine Einstellung der Temperaturen mit einer Genauigkeit von  $\Delta T = 0,01\text{K}$  ermöglicht. Zur Messung des Widerstands R wurde ein Meßstrom von  $10\mu\text{A}$  am Steg angelegt. Der spezifische Widerstand  $\rho$  berechnet sich aus dem gemessenen Widerstand R und der Steggeometrie (Breite b, Länge l und Dicke d) wie folgt:

$$\rho = R \frac{bd}{l} \quad (3.5)$$

Abb. 3.7 zeigt den typischen Verlauf des spezifischen Widerstands eines YBCO-Films in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur Charakterisierung der Probe



werden hier der spezifische Widerstand  $\rho$  bei 100 K und 300 K sowie die Temperatur  $T_{C0}$  verwendet.  $T_{C0}$  bezeichnet die Temperatur, bei der der Widerstand der Probe vollständig verschwindet.

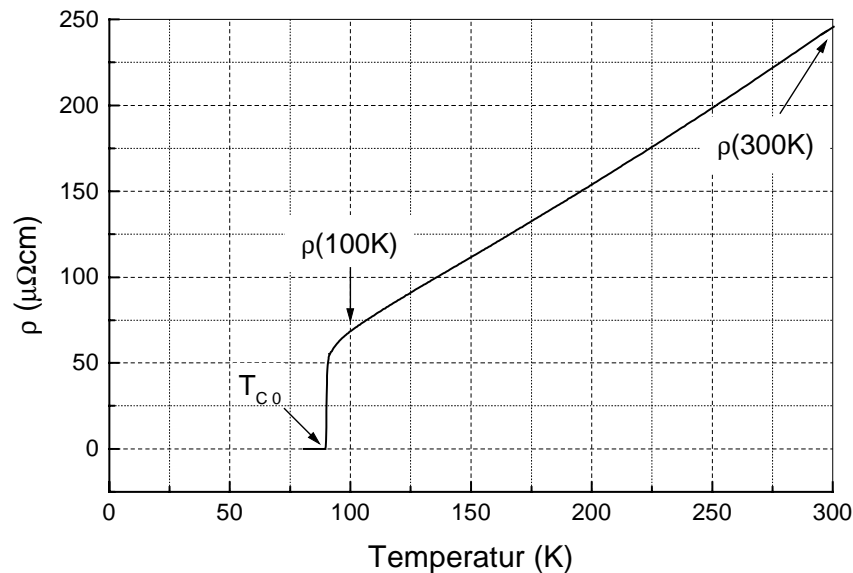


Abb. 3.7 Bestimmung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  und  $T_{C0}$  einer YBCO-Probe

### Messung der kritischen Stromdichte

Mikrostrukturierte Proben werden auch zur Bestimmung des kritischen Stromes  $I_c$  bzw. der kritischen Stromdichte  $j_c$  verwendet. Hierzu wird unterhalb  $T_c$  ein anwachsender Strom an einen Steg angelegt und die Spannung detektiert. Als  $I_c$  wird der Strom bezeichnet, der einen Spannungsabfall von  $10\ \mu\text{V}$  am Steg hervorruft. Bei Steglängen von  $500\ \mu\text{m}$  ergibt sich ein Feldstärkekriterium von  $200\ \mu\text{V}/\text{cm}$ . Die Festlegung des Kriteriums hat nach [90] nur einen geringen Einfluß auf die Bestimmung der kritischen Stromdichte. Für die kritische Stromdichte gilt:

$$j_c = \frac{I_c}{bd} \quad (3.6)$$

Abb. 3.8 zeigt eine typische Strom-Spannungskennlinie eines YBCO-Films. Anhand des Spannungsabfalls läßt sich die kritische Stromdichte ermitteln.

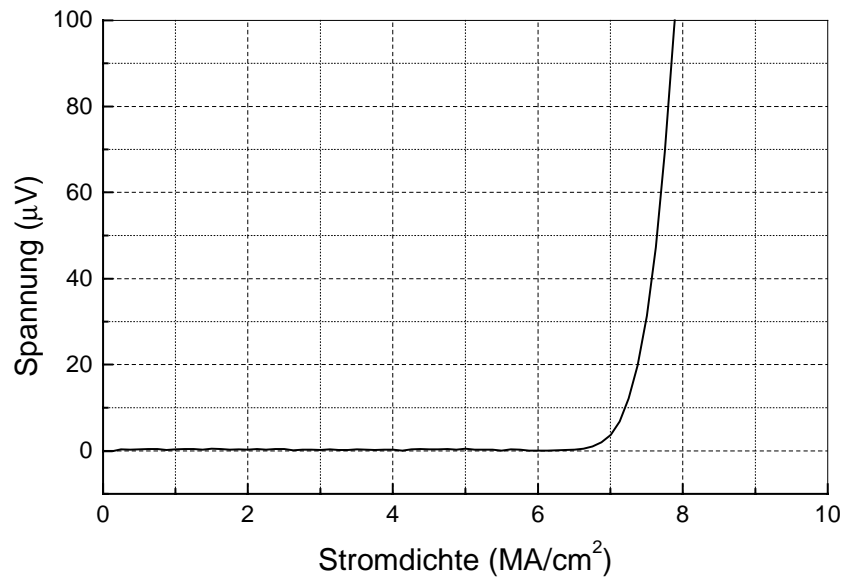


Abb. 3.8 Typische Messung der kritischen Stromdichte einer YBCO-Probe

### 3.3 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

In diesem Abschnitt werden grundlegende Definitionen und Erläuterungen zur Güte gedämpfter Resonatoren angegeben [91-94]. Der hier verwendete dielektrische Resonator wird vorgestellt und die Methode zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes dargelegt.

#### 3.3.1 Meßtechnische Grundlagen

##### Definition der Oberflächenimpedanz

Im idealen Leiter werden Millimeterwellen an der Oberfläche reflektiert. Die Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche und die Komponente des magnetischen Feldes senkrecht zur Oberfläche verschwinden vollständig. Das Leiterinnere ist feldfrei. In realen Leitern ist zur Kompensation der Felder ein endliches Wechselwirkungsvolumen der Ladungsträger mit dem Feld notwendig. Das Feld dringt in eine dünne Oberflächenschicht ein. Das Feld im Inneren kann als ebene Welle mit starker Dämpfung aufgefaßt werden, wobei die komplexen Amplituden des elektrischen ( $E_{||}$ ) und magnetischen Feldes ( $H_{||}$ ) parallel zur Oberfläche proportional zueinander sind:

$$Z_s \equiv \frac{E_{||}}{H_{||}} = R_s + iX_s \quad (3.7)$$

Das Verhalten eines realen Leiters in einem elektromagnetischen Feld kann durch die Oberflächenimpedanz  $Z_S$  beschrieben werden. Der Realteil von  $Z_S$  wird als Oberflächenwiderstand  $R_S$  bezeichnet, der Imaginärteil als Oberflächenreaktanz  $X_S$ .

### Die Güte gedämpfter Resonatoren

Das Verhältnis der in einem Resonator gespeicherten Feldenergie  $W$  zum Energieverlust pro Periode  $P_V$  wird als Güte  $Q$  bezeichnet [94]. Die Güte wird durch das Verhältnis des vom Feld eingenommenen Resonanzvolumens zum Leitervolumen, in welches das Feld eindringt, bestimmt. Es gilt [91]:

$$Q = \frac{G}{R_S} \quad \text{mit} \quad G = \omega_0 \mu_0 \frac{\int |\mathbf{H}|^2 dV}{\int |H_{||}|^2 dA} \quad (3.8)$$

Die Resonanzfrequenz bei nicht vorhandenem Energieverlust wird als  $\omega_0$  bezeichnet. Der Geometriefaktor  $G$  wird von der Resonanzfrequenz und der Feldverteilung (Schwingungsmode) bestimmt. Für den Resonator ist er eine charakteristische Größe. Der Oberflächenwiderstand kann über (3.8) aus der Güte  $Q$  ermittelt werden, deren Bestimmung in folgenden beschrieben wird.

Die zeitliche Änderung der Feldenergie  $\partial W/\partial t$  stimmt aufgrund der Energieerhaltung mit der Verlustleistung  $P_V$  überein. Mit der Definition der Güte gilt:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -P_V = -\frac{\omega_0}{Q} W \quad (3.9)$$

Die Feldenergie klingt daher mit  $\exp(-\omega_0 t/Q)$  ab. Die Resonanzfrequenz der gedämpften Schwingung,  $\omega = \omega_0 + \Delta\omega + i\Gamma$  ist komplex.  $\Delta\omega$  gibt die Verschiebung der Resonanzfrequenz und ihr Imaginärteil die Halbwertsbreite  $\delta\omega = 2\Gamma$  der Energieverteilung  $W(\omega)$  im Resonator an. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung steht im direkten Zusammenhang zur Dämpfung  $1/Q$  (Gleichung 3.10) und die Güte kann aus der Resonanzkurve abgelesen werden [94].

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{Q} \quad (3.10)$$

Zusätzlich zu den ohmschen treten jedoch weitere Verluste wie dielektrische Verluste und Strahlungsverluste auf. Sie werden im parasitären Verlustterm  $Q_p$  zusammengefaßt:

$$\frac{1}{Q} = \frac{R_s}{G} + \frac{1}{Q_p} \quad (3.11)$$

Auf die Bestimmung der parasitären Verluste wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen

### 3.3.2 Das Meßsystem

#### Apparatur

Zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes von HTSL-Schichten werden Hohlraumresonatoren verwendet. Ein Teil der Resonatorwand wird von der zu charakterisierenden Probe gebildet. Dabei muß gewährleistet sein, daß die Energieverluste im Resonator maßgeblich durch die Probe bestimmt werden. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit eine Methode benutzt, bei der die Oberflächenströme in den Kupferwänden des Resonators durch Verwendung eines Dielektrikums reduziert werden. Maßgeblich ist dessen relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ , die gemäß  $w_e \sim \epsilon_0 \epsilon_r |\mathbf{E}|^2$  zu einer Erhöhung der elektrischen Energiedichte  $w_e$ , d.h. zu einer Konzentration des elektromagnetischen Feldes im Dielektrikum führt.

Eine Reduzierung der Verluste in den Resonatorwänden kann auch durch die Verwendung von supraleitendem Niob für den Resonatorenbau erreicht werden [95-97]. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von  $R_S$  bietet der Übergang zu hohen Frequenzen, bei denen der Oberflächenwiderstand des HTSL-Materials in der Größenordnung von Kupfer liegt [92,98-101].

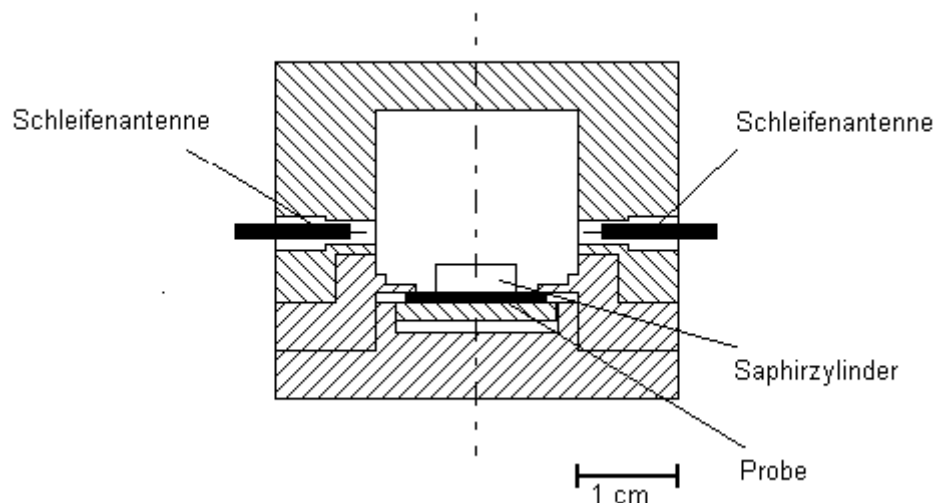


Abb. 3.9 Schematische Darstellung der Meßanordnung

Der verwendete Hohlraumresonator [102,103] ist in Abb.3.9 schematisch dargestellt. Er besteht aus zwei voneinander trennbaren Gehäuseteilen (unterschiedliche Schraffur). Um geringe ohmsche Verluste in den Wänden zu erreichen, wurden beide Gehäuseteile aus OFHC- (oxygen free high conductivity) Kupfer gefertigt. Im unteren Gehäuseteil bildet die zu charakterisierende Probe

eine Resonatorinnenwand. Hierzu wird die Probe mit einem federnd gelagerten Stempel gegen eine Kupferblende gepreßt. Der Durchmesser der Blende von 9 mm begrenzt den Bereich der 1 cm<sup>2</sup> großen Probe, der dem Feld ausgesetzt ist. Auf den Film wird mit Glyzerin ein 2,9 mm hoher Saphirzylinder mit einem Durchmesser von 5,8 mm geklebt. Der Saphirzylinder hat eine leicht anisotrope Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{\parallel} = 11.5$  und  $\epsilon_{\perp} = 9.4$  parallel ( $\parallel$ ) und senkrecht ( $\perp$ ) zur kristallographischen c-Achse. Er zeichnet sich durch vernachlässigbare HF-Verluste aus [104]. Im oberen Gehäuseteil wurden zur Ein- bzw. Auskopplung der HF-Leistung Schleifenantennen montiert. Um eine Einstellung der Koppelstärke zu ermöglichen, sind die Antennen justierbar angebracht.

Die Messungen erfolgen im Schwingungsmodus  $TE_{01\delta}$ , der eine dem  $TE_{011}$ -Mode eines zylindrischen Hohlraumresonators ähnliche Feldverteilung hat. Durch den Koeffizienten  $\delta < 1$  wird der Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes außerhalb des Saphirzylinders Rechnung getragen. Die zugehörige Resonanzfrequenz wird im wesentlichen durch die Geometrie und die Dielektrizitätszahl des Zylinders festgelegt. Sie liegt bei 18,9 GHz.

Die unbelastete Güte  $Q_0$  eines abgeschirmten dielektrischen Resonators ist gegeben durch [102]:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{R_s}{G} + \chi \tan \delta + \frac{1}{Q_{\text{rad}}} = \frac{R_s}{G} + \frac{1}{Q_P} \quad (3.12)$$

G bezeichnet den Geometriefaktor,  $\chi$  den Anteil der elektromagnetischen Energie, die im Dielektrikum gespeichert ist.  $\tan \delta$  gibt den Verlustfaktor des Materials wieder. Für hochreinen Saphir wird ein  $\tan \delta$  von  $10^{-7}$  (100 K, 10 GHz) angegeben [105, 106]. Ohne Strahlungsabschirmung wird die Güte von  $Q_{\text{rad}}$  dominiert. Eine metallische Wand kann diese Strahlungsverluste vermeiden. Es entstehen jedoch ohmsche Verluste durch Abschirmströme, die in den Wänden angeregt werden. Diese dominieren in unserem Fall den parasitären Verlustterm  $Q_P$ .

Die Ein- und Auskopplung der HF-Leistung über Leiterschleifen verursacht eine weitere Belastung des Resonators. Die belastete Güte  $Q_L$  ist stets kleiner als die Güte  $Q_0$  des frei schwingenden Resonators. Durch Justierung der Antennenposition kann eine so schwache Ankopplung erreicht werden, daß gilt:  $Q_0/Q_L - 1 < 1\%$ , d.h.  $Q_0 \approx Q_L$ . Dies erlaubt im weiteren die Verwendung der Gesamtgüte Q an Stelle von  $Q_L$  [91,106].

Die HF-Messungen werden mit einem Netzwerkanalysator durchgeführt. Zur Bestimmung der Güte wird das transmittierte Spannungssignal in Abhängigkeit von der Frequenz aufgezeichnet. Aus der Resonanzkurve wird die 3 dB-Halbwertsbreite und die Resonanzfrequenz bestimmt. Die 3 dB-Halbwertsbreite entspricht der Halbwertsbreite des Leistungssignals nach (3.10).

Der Resonator ist an einem VA-Stab befestigt und kann in einem Stickstoff- sowie in einem He-Badkryostaten betrieben werden. Zur Verbesserung der thermischen Ankopplung wird der Resonatorraum mit He bis zu einem Druck von 50 mbar geflutet.

### Kalibrierung der $R_S$ -Messung

Die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes gemäß (3.11) erfordert die Kenntnis des Geometriefaktors sowie der parasitären Verluste  $1/Q_p$ . Bei bekanntem Oberflächenwiderstand  $R_S(2K,Cu)$  einer Kupferprobe bei einer Temperatur von 2 K kann der Geometriefaktor aus der gemessenen Güte  $Q(2K,Cu)$  dieser Probe berechnet werden. Nach [102] ergibt sich ein Geometriefaktor  $G = 834 \pm 20 \Omega$ .

Die Gesamtheit aller parasitären Verluste wird durch zwei Kalibrierungsmessungen bestimmt. Supraleitendes Nb besitzt bei einer Temperatur von 2 K einen im Vergleich zu HTSL-Material vernachlässigbaren Oberflächenwiderstand von  $1 \mu\Omega$  [102]. Eine Messung der Güte des Resonators mit einem Nb-Film als Meßprobe ermöglicht die näherungsweise Bestimmung der parasitären Güte bei 2 K.

$$Q_p(2K) \approx Q(Nb,2K) \quad (3.13)$$

Die parasitäre Güte  $Q_p(T)$  ist temperaturabhängig. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes  $R_S(T)$  ist daher die Kenntnis des Temperaturverlaufs von  $Q_p(T)$  nötig. Da  $Q_p(T)$  von den Verlusten in den Kupferwänden dominiert wird, kann der Temperaturverlauf durch eine Gütemessung des Resonators mit einer Kupferscheibe als Meßprobe bestimmt werden [102]. In diesem Fall stimmen die Verluste der Probe mit dem Temperaturverlauf der parasitären Verluste überein. Für die parasitäre Güte gilt nach (3.11) und (3.13):

$$Q_p(T) = \frac{Q(Cu,T)}{Q(Cu,2K)} \cdot Q(Nb,2K) \quad (3.14)$$

### Einfluß der Schichtdicke auf $R_S$

Alle bisherigen Betrachtungen, wie auch die Definition der Oberflächenimpedanz, setzten unendlich dicke Leiter voraus. Das eindringende elektromagnetische Feld klingt vollständig exponentiell ab. Dies ist für Schichten mit einer Dicke größer als die dreifache Eindringtiefe (ca. 200 nm) erfüllt. Sind die Schichten dünner, ist eine Korrektur auf unendliche Schichtdicke nötig, um intrinsische Werte zu erhalten. Die Abhängigkeit des gemessenen Oberflächenwiderstandes sowie der Oberflächenreaktanz von der Schichtdicke wurde in [93,107] berechnet:

$$R_S^{\text{eff}}(d/\lambda) = R_S(d \rightarrow \infty) \cdot \left( \coth(d/\lambda) + \frac{d/\lambda}{\sinh^2(d/\lambda)} \right) \quad (3.15)$$

$$X_S^{\text{eff}}(d/\lambda) = X_S \coth(d/\lambda) \quad (3.16)$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.15) können gemessene Oberflächenwiderstände  $R_S^{\text{eff}}$  in materialspezifische Werte  $R_S(d \rightarrow \infty)$  transformiert werden.

## 4. Schichtherstellung

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Herstellung epitaktischer SEBCO-Schichten (SE = Yb, Y, Gd, Sm) durch Kathodenzerstäubung. Das Ziel waren Schichten mit hervorragender kristallographischer Güte und günstigen elektrischen Transporteigenschaften. Die Depositionsmethode sowie Möglichkeiten zur Dotierung der Schichten mit Sauerstoff werden nun vorgestellt.

### 4.1. Kathodenzerstäubung

Die Qualität der epitaktischen Schichten hängt insbesondere von der Wahl des Substratmaterials [108] und der Depositionsmethode [109,110] ab. Das Substrat muß eine hohe einkristalline Qualität aufweisen, und seine Gitterparameter in der Ebene der Oberfläche müssen denen der SEBCO-Verbindungen angepaßt sein. Um Rißbildung zu vermeiden, müssen Substrat und Schicht ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Eine chemische Reaktion zwischen Substrat- und Schichtmaterial darf nicht stattfinden. Um eine Untersuchung der Hochfrequenz- (HF-) Eigenschaften der Schicht zu ermöglichen, darf das Substratmaterial nur niedrige HF-Verluste aufweisen. Günstig sind ferner eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hinreichende mechanische Stabilität.

In dieser Arbeit wurde das pseudokubische Perowskit  $\text{LaAlO}_3$  als Substratmaterial gewählt. Dieses Material wird trotz seiner starken Verzwillingung und hohen Oberflächenrauigkeit häufig zur Herstellung von HTSL-Schichten hoher Qualität verwendet [92,103]. Die Substrate besaßen eine Größe von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ .  $\text{LaAlO}_3$  zeichnet sich durch niedrige HF-Verluste, ausgedrückt durch ein  $\tan\delta$  von  $7,6 \cdot 10^{-6}$  bei 10 GHz und 77 K und durch eine hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  zwischen 20,5 und 26 [108] aus. Im Gegensatz zu Saphirsubstraten, die ebenfalls geringe HF-Verluste aufweisen, ist die Deposition von Pufferschichten zwischen  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten und SEBCO-Schichten nicht nötig [91], da keine chemische Reaktionen zwischen  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten und SEBCO-Schichten auftreten.  $\text{LaAlO}_3$  besitzt eine Gitterkonstante von  $3,79 \text{ \AA}$  [108]. Die Gitterfehlpassungen bzgl. der a- und b-Achse der SEBCO-Verbindungen ( $m_a$ ,  $m_b$ ) nach [73] sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Gitterfehlpassungen nehmen mit dem Radius des Seltenerdions, von YbBCO bis SmBCO leicht zu.

	YbBCO	YBCO	GdBCO	SmBCO
$m_a$	0,3 %	0,8 %	1,0 %	1,3 %
$m_b$	2,0 %	2,4 %	2,6 %	2,9 %

Tabelle 4.1 Gitterfehlpassungen zwischen  $\text{LaAlO}_3$  und SEBCO-Verbindungen



Die Schichten wurden durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) hergestellt. Hierzu wurden am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte Sputterkathoden verwendet, die eine invertierte Zylindergeometrie aufweisen [110,111]. Durch diese spezielle Geometrie sowie die Anordnung der Substrate unterhalb des ringförmigen Targets wird ein Bombardement der aufwachsenden Schicht durch hochenergetische Ionen vermieden. Ein solcher Beschuß würde zu einer Veränderung des Schichtwachstums und zu einer Degradation der supraleitenden Eigenschaften des Films führen. Abb. 4.1 zeigt eine Skizze der Beschichtungsanlage.

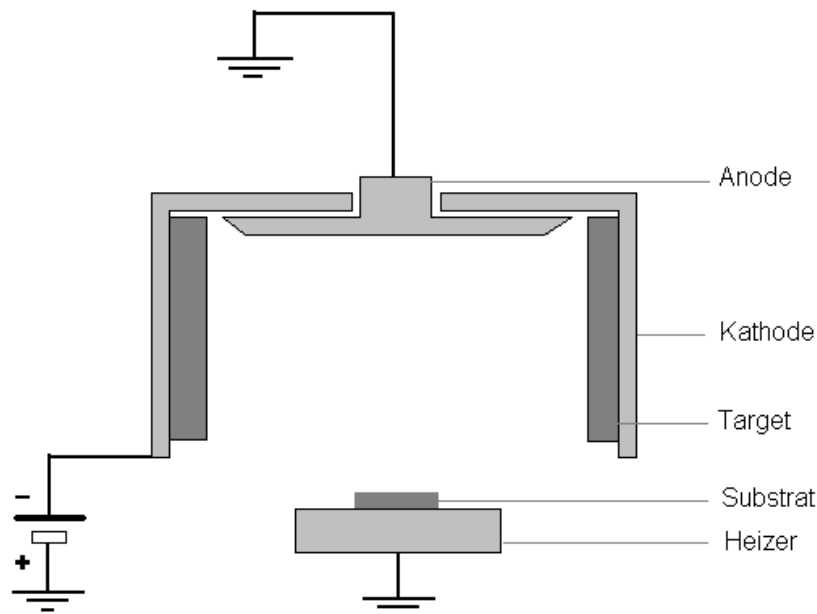


Abb. 4.1 Skizze der Beschichtungsanlage

Zur Erzeugung einer geeigneten Substrattemperatur wurde ein Heizer bestehend aus einem sauerstoffbeständigen Widerstandsdraht verwendet. Um eine gute thermische Ankopplung zu erreichen, wurden die Substrate mit Leitsilber an die Heizeroberfläche geklebt. Stellvertretend für die Substrattemperatur wird im folgenden die Temperatur des Heiztisches angegeben. Sie wurde mit einem Thermoelement bestimmt und weicht weniger als  $\pm 10^\circ\text{C}$  von der Oberflächentemperatur der Substrate ab. Diese Abweichung wurde durch pyrometrische Messungen bestimmt.

Zur Schichtdeposition wurden keramische Sintertargets mit der stöchiometrischen Materialzusammensetzung  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  eingesetzt. Die hier verwendete Beschichtungsmethode ermöglicht prinzipiell eine 1:1-Übertragung der Targetzusammensetzung auf die Schicht. Die Deposition erfolgt in einer Gasmischung aus Ar und molekularem Sauerstoff. Die damit verbundene Gasströmung wirkt am Materialtransport mit. Auf Grund der unterschiedlichen

Atommassen der Materialkomponenten können durch Strömungseffekte Abweichungen zwischen dem angebotenen Materialfluß und der Zusammensetzung des Targets auftreten. Daher ist eine Bestimmung der Schichtzusammensetzung mit RBS von Interesse. Die Zusammensetzungen von SEBCO-Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten können jedoch nicht bestimmt werden. Da La eine ähnliche Atommasse wie die Seltenerdlemente besitzt, überlagern sich die Reflexe im Rückstreupektrum mit dem vom Substrat verursachten Untergrund. Die Zusammensetzung der Schichten kann jedoch dadurch bestimmt werden, daß ein ca. 10 nm dicker Film bei Raumtemperatur auf ein Si-Substrat abgeschieden wird. Wählt man den Argon- bzw. Sauerstoffpartialdruck analog zur Deposition auf  $\text{LaAlO}_3$ , so entspricht die Zusammensetzung des deponierten Films der des angebotenen Materials.

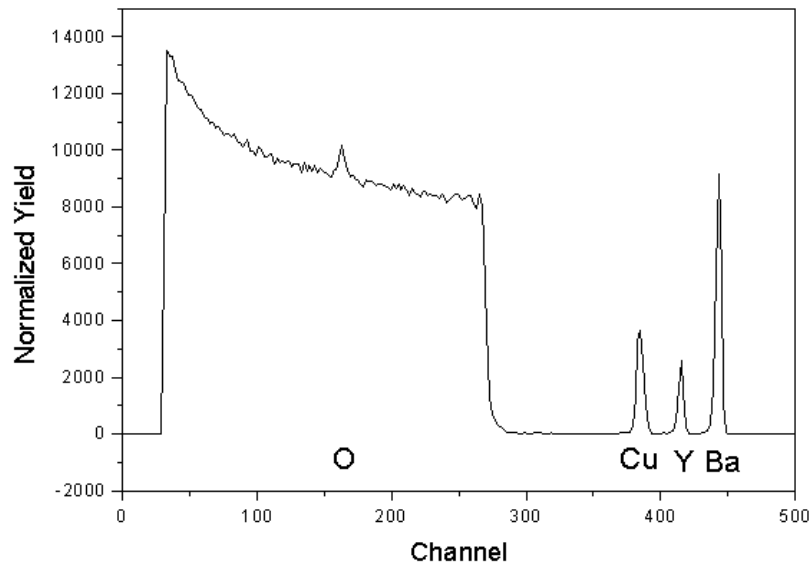
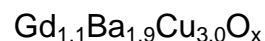
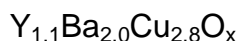
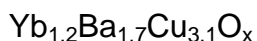


Abb. 4.2 RBS-Messung eines YBCO-Films auf Si bei Raumtemperatur

Das Rückstreupektrum eines solchen Films ist in Abb. 4.2 dargestellt. Aus den Reflexen für Cu, Y und Ba können deren Beiträge zur Schichtzusammensetzung bestimmt werden (Gleichung 3.2). Einzig die Zusammensetzung von SmBCO-Filmen auf Si kann nicht bestimmt werden, da die Reflexe von Sm und Ba auf Grund ihrer nahezu identischen Atommasse nicht voneinander getrennt werden können. Eine Analyse des Sauerstoffgehalts der Filme ist mit dieser Methode nicht möglich. Sauerstoff besitzt wegen seiner niedrigen Atommasse einen geringen Wirkungsquerschnitt und der Reflex des Sauerstoffs im Rückstreupektrum sitzt über dem hohen Untergrund des Substrates. Für YbBCO-, YBCO-, und GdBCO-Filme ergaben sich folgende Zusammensetzungen:



Die oben gezeigten Werte der SEBCO-Schichten weisen leichte Abweichungen von der idealen 123-Zusammensetzung auf. Diese Abweichungen sind jedoch so gering, daß sie keinen Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften der Filme haben [110].

Die Depositionsparameter Substrattemperatur, Sauerstoff- und Argonpartialdruck wurden so gewählt, daß ein epitaktisches Aufwachsen der supraleitenden Schicht bereits während der Abscheidung erfolgt. Die SEBCO-Schichten wachsen in der sauerstoffarmen tetragonalen  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ -Phase [110]. Der Übergang zur orthorhombischen  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Phase erfolgt während eines Temperschrittes bei 1 bar  $\text{O}_2$  während der Abkühlphase des Heizers. Die Bedeutung des Beladungsschrittes wird in Abschnitt 4.2 näher erläutert. Zur Optimierung der Schichteigenschaften wurde jeweils ein Beschichtungsparameter variiert, alle übrigen Parameter blieben unverändert. Für alle SEBCO-Filme wurden Schichtdicken um 100 nm gewählt. Die Ergebnisse der Optimierung hinsichtlich eines niedrigen spezifischen Widerstandes und niedrigen Oberflächenwiderstandes sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Besonders kritisch für die Filmherstellung war analog zu [70] die Substrattemperatur und der Sauerstoffpartialdruck. Für alle untersuchten Systeme wurde zwar der gleiche Sauerstoffpartialdruck verwendet, bei Abweichungen von diesem Druck traten jedoch Verschlechterungen der elektrischen Transporteigenschaften auf.

	YbBCO	YBCO	GdBCO	SmBCO *
Hintergrunddruck (mbar)	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$
$\text{O}_2$ -Partialdruck (mbar)	0,2	0,2	0,2	0,2
Ar- $\text{O}_2$ -Gesamtdruck (mbar)	0,75	0,75	0,5	0,3
Depositionstemperatur $T_s$ (°C)	780	840	840	780
Sputterleistung (W)	150 dc	150 dc	210 dc	120 dc
Target-Substrat-Abstand (mm)	60	60	60	60
Depositionsrate (Å/min)	11	7	19	4
Vorsputterzeit (min)	>30	>30	>30	>30

*Tabelle 4.2 Depositionsparameter der SEBCO-Verbindungen  
\* Magnetfeld-unterstützt*

Zunächst wurde die Herstellung von **YBCO**-Filmen optimiert. Die so ermittelten Beschichtungsparameter sind in Tab. 4.2 eingetragen. Unter Verwendung der dort dargestellten Parameter konnten Filme mit niedrigem spezifischem Widerstand, hoher kritischer Stromdichte und niedrigem Oberflächenwiderstand reproduzierbar hergestellt werden.

Während der **GdBCO**-Deposition traten gelegentliche Spannungsüberschläge zwischen Kathode und Anode auf. Dieses Problem konnte durch Verringerung des

Ar-Partialdrucks beseitigt werden. Bei der Herstellung von GdBCO-Filmen konnte, im Vergleich zur Deposition von YBCO-Filmen, die Sputterleistung und die Abscheiderate erhöht werden, ohne die Eigenschaften der so deponierten Filme negativ zu beeinflussen. GdBCO-Filme mit niedrigem spezifischem Widerstand, niedrigem Oberflächenwiderstand und hoher kritischer Stromdichte konnten ebenfalls reproduzierbar hergestellt werden.

Für **YbBCO** wurde 780°C als Depositionstemperatur gewählt. Oberhalb dieser Temperatur konnten keine c-Achsen-YbBCO-Schichten hergestellt werden. Statt dessen wuchs ein transparenter, isolierender Film. Im Röntgenspektrum eines  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans für einen solchen Film wurden zahlreiche Reflexe beobachtet. Diese konnten keiner Phase des YbBCO bzw. eines Yttrium- oder Bariumoxids eindeutig zugeordnet werden [112]. Eine mögliche Erklärung für das Entstehen dieser transparenten Filme liefern Untersuchungen an SEBCO-Volumenproben [70,113]. In der verwendeten Beschichtungsatmosphäre liegt der Schmelzpunkt von YbBCO nach [113] bei ca. 800°C. Die YbBCO-Schichten könnten danach bei Temperaturen oberhalb 780°C nicht mehr rein c-Achsen orientiert aufwachsen oder es könnten andere Verbindungen entstehen. Verwendet man jedoch die in Tab. 4.2 aufgeführte Depositionstemperatur von 780°C, so können YbBCO-Schichten reproduzierbar hergestellt werden. Es bleibt anzumerken, daß zur Herstellung von YbBCO-Schichten mit niedrigem spezifischem Widerstand eine möglichst hohe Depositionstemperatur verwendet werden mußte.

Bei der Herstellung von **SmBCO**-Filmen konnte eine leichte Verringerung des spezifischen Widerstandes durch magnetfeldunterstütztes Sputtern erreicht werden. Hierbei wird ein Ringmagnet so angelegt, daß er die Kathode umschließt. Das Magnetfeld zwingt die Elektronen auf zykloidähnliche Bahnen [110,111]. Dadurch vergrößert sich ihre mittlere Aufenthaltsdauer im Beschichtungsplasma und die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht sich. Man erhält so eine größere Ionendichte im Plasma wodurch die gleiche Zerstäubungsrate bei geringerer Spannung erzielt wird. Die Prozeßparameter (Tab. 4.2) unterscheiden sich von den übrigen durch einen niedrigeren Gesamtdruck und eine niedrigere Zerstäubungsleistung. Ursache ist die reduzierte Spannung zwischen Kathode und Anode. Bei Probenserien, die sowohl mit Magnetfeld als auch ohne Magnetfeld deponiert wurden, traten jedoch Degradationen der supraleitenden Eigenschaften auf. Insbesondere wurde eine Verbreiterung des Übergangs in den supraleitenden Zustand ( $\Delta T_C$ ) häufig beobachtet.  $\Delta T_C$  lag dann im Bereich einiger Kelvin und war stets mit einer Reduzierung der kritischen Stromstärke verbunden. Das Auftreten solcher Degradationen konnte nicht mit einem bestimmten Beschichtungsparameter verknüpft werden. Die Degradationen wurden für unter gleichen Bedingungen hergestellte Filme nur unregelmäßig beobachtet. Eine reproduzierbare Herstellung von SmBCO-Filmen mit optimalen Eigenschaften war daher nicht möglich. Beispielhaft ist in Abb. 4.3 der spezifische Widerstand  $\rho(T)$  zweier SmBCO-Schichten, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, dargestellt. Während die Probe Sm046 einen scharfen Phasenübergang bei

$T_C = 92,7$  K besitzt, zeigt die Probe Sm027 einen breiten Übergang. Außerdem ist der spezifische Widerstand bei der Probe Sm027 gegenüber Sm046 erhöht und weist eine Rechts- statt einer Linkskrümmung auf.

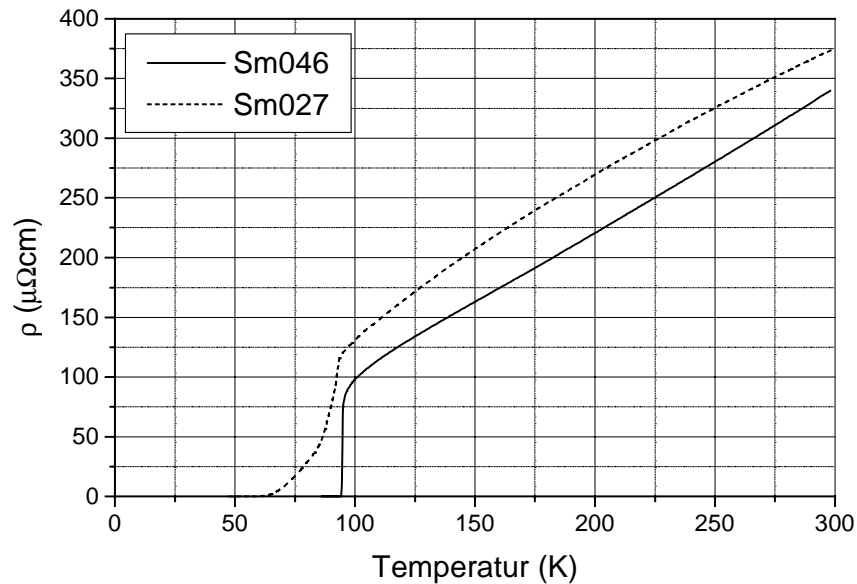


Abb. 4.3 Spezifischer Widerstand zweier SmBCO-Filme

Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens liefert erneut der Vergleich mit Volumenproben [70,114-116]. SEBCO-Verbindungen mit größerem Seltenerdion wie Sm, Nd, oder La weisen eine deutlich höhere Affinität für einen Gitterplatzwechsel zwischen dem Seltenerdion und Ba auf als SEBCO-Verbindungen mit kleinerem Seltenerdion wie Gd, Y oder Yb [70]. Detailliertere Untersuchungen an  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$  [70,115] zeigen, daß Gitterplatzwechsel eine Verbreiterung von  $\Delta T_C$  verursachen. Eine mögliche Erklärung des in Abb. 4.3 dargestellten  $T_C$ -Verhaltens ist daher ein Gitterplatzwechsel zwischen Sm und Ba. Offenbar treten solche Gitterplatzwechsel nicht immer auf. Solch ein Platzwechsel hat auch eine Verkleinerung der c-Achsen-Gitterkonstante zur Folge [114-116]. Diese Verkleinerung ist jedoch so gering, daß sie auf Grund der Streuung der Gitterkonstanten unterschiedlicher Proben nicht eindeutig nachgewiesen werden kann.

## 4.2 Sauerstoffbeladung

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, hat der Sauerstoffgehalt in den  $SEBa_2Cu_3O_x$ -Verbindungen einen entscheidenden Einfluß auf deren  $T_C$  und spezifischen Widerstand. Um eine Beeinflussung der Ergebnisse der SE-Substitution durch

einen unterschiedlichen Sauerstoffgehalt in den verschiedenen Systemen zu vermeiden, sollten alle SEBCO-Filme mit gleichem Sauerstoffgehalt hergestellt werden. Leider lässt sich der Sauerstoffgehalt in dünnen Filmen nicht präzise bestimmen. Das Ziel der Sauerstoffbeladung war deshalb, eine möglichst hohe Sauerstoffkonzentration in den Filmen zu erhalten. Der spezifische Widerstand  $\rho(100\text{ K})$  dient als Anhaltspunkt für eine optimale Dotierung. Die kritische Temperatur ist als Parameter für eine optimale Dotierung ungeeignet, da wegen des parabelförmigen Verlaufs von  $T_C$  als Funktion der Sauerstoffkonzentration nicht zwischen über- und unterdotiertem Bereich unterschieden werden kann.

#### 4.2.1 Optimierung des Beladungsschritts

Der Sauerstoffgehalt der Filme wird maßgeblich vom Beladungsschritt während der Schichtherstellung beeinflusst. In Abb. 4.4 ist der Sauerstoffgehalt  $x$  im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffdruck dargestellt. Die Linien repräsentieren unterschiedliche Sauerstoffgehalte.

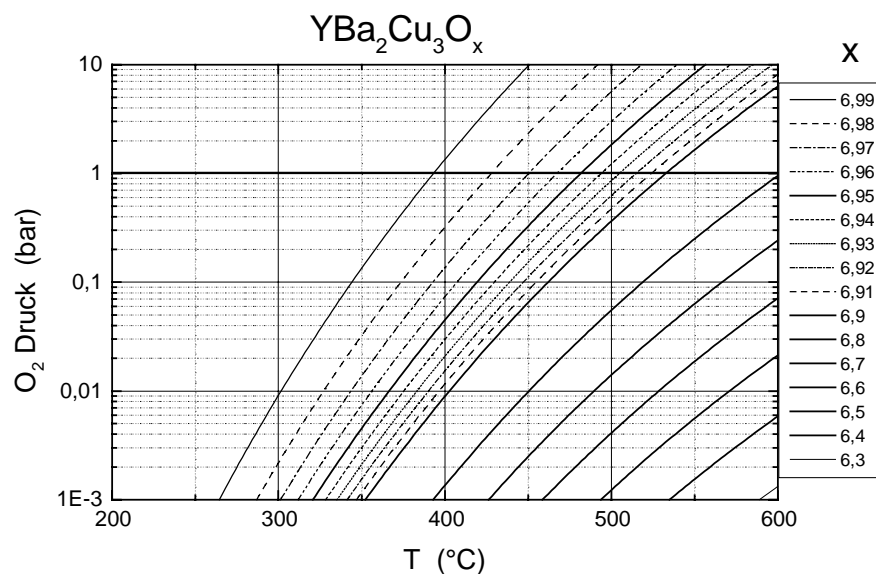


Abb. 4.4 Diagramm zur Sauerstoffkonzentration in YBCO

Ausgehend von Abb. 4.4 wurden YBCO-Proben beladen. Bei einer Temperatur von  $650^{\circ}\text{C}$  wurde  $1$  bar Sauerstoff in die Beschichtungsapparatur eingelassen und die Proben in dieser Atmosphäre bis  $200^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der Abkühlvorgang dauerte  $45$  min. Betrachtet man Abb. 4.4 so bewegt man sich während des Beladungsprozesses auf der  $1$  bar Linie von hohen zu niedrigen Temperaturen. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt im thermodynamischen Gleichgewicht der Sauerstoffgehalt in YBCO zu. Unter Verwendung der oben beschriebenen

Prozedur konnten keine Filme mit einem spezifischen Widerstand  $\rho(100\text{ K})$  kleiner  $100\ \mu\Omega\text{cm}$  hergestellt werden, was nach [53,61] ein Indiz für einen niedrigeren Sauerstoffgehalt als  $x = 6,95$  darstellt. Zur Herstellung von YBCO-Filmen mit hohem Sauerstoffanteil und niedrigem spezifischen Widerstand wurde die Beladungsprozedur modifiziert. Die Proben wurden bis zu einer Haltetemperatur abgekühlt, dann 1 bar  $\text{O}_2$  ausgesetzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in YBCO-Filmen ist für das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts entscheidend und wird von der Probenqualität und der Temperatur bestimmt [2,9,67,117-120]. In [2,9] wurde eine Diffusionskonstante in YBCO-Filmen von  $D = 2 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{s}$  bei einer Temperatur von  $T = 350^\circ\text{C}$  ermittelt. Nach [67] beträgt diese bei  $420\text{-}500^\circ\text{C}$  jedoch  $3 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^2/\text{s}$ . Nach [9] ist eine Beladungszeit von 60 min in 900 mbar Sauerstoff nötig, damit ein 150 nm dicker YBCO-Film bei  $350^\circ\text{C}$  ein thermisches Gleichgewicht erreicht. Eigene Untersuchungen bei einer Haltetemperatur von  $400^\circ\text{C}$  zeigten keine Verringerung des spezifischen Widerstandes für Haltezeiten von mehr als 2h. Die Filme wurden aus Gründen der Handhabung über Nacht (12h) beladen und anschließend auf  $200^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die lange Haltezeit wirkte sich nicht negativ auf die Filmeigenschaften aus. Auch bei Temperaturen bis minimal  $250^\circ\text{C}$  konnte durch eine Verlängerung dieser Haltezeit keine weitere Verringerung des spezifischen Widerstandes erreicht werden.

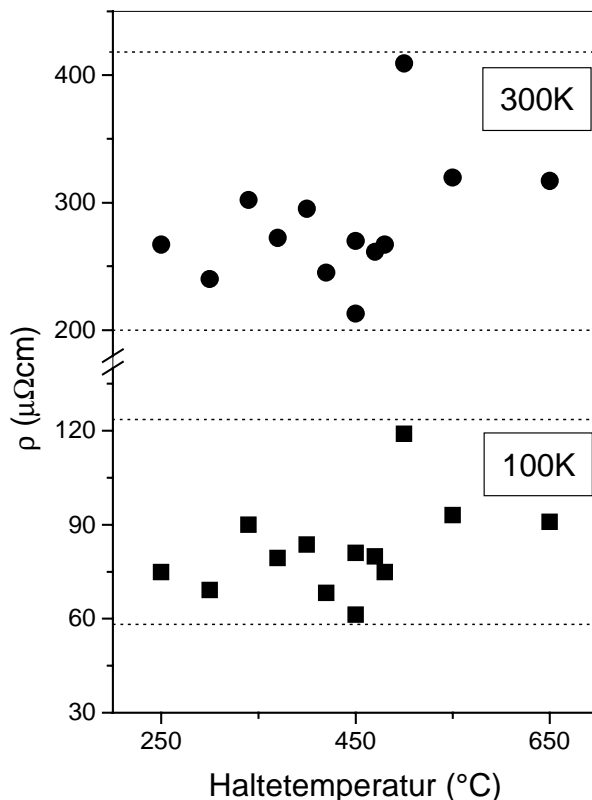


Abb. 4.5 Spezifischer Widerstand bei 100 K und 300 K von YBCO-Proben, hergestellt bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar und unterschiedlichen Haltetemperaturen.

Abb. 4.5 zeigt den spezifischen Widerstand von YBCO-Filmen bei 100 K und 300 K in Abhängigkeit von der Haltetemperatur im Beladungsschritt. Filme mit niedrigem spezifischen Widerstand zwischen 65 und 90  $\mu\Omega\text{cm}$  wurden bei Haltetemperaturen unterhalb 480°C hergestellt. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit Abb. 4.4 deutet auf einen Sauerstoffgehalt der YBCO-Proben von  $x > 6,95$  hin.

Die Diagramme zur Sauerstoffkonzentration der anderen supraleitenden SEBCO-Verbindungen ähneln stark dem in Abb. 4.4 dargestellten Diagramm des YBCO [65,66,119,121-124]. In Abb. 4.6 werden solche Diagramme [124,125] für Gd- bzw. SmBCO gezeigt.

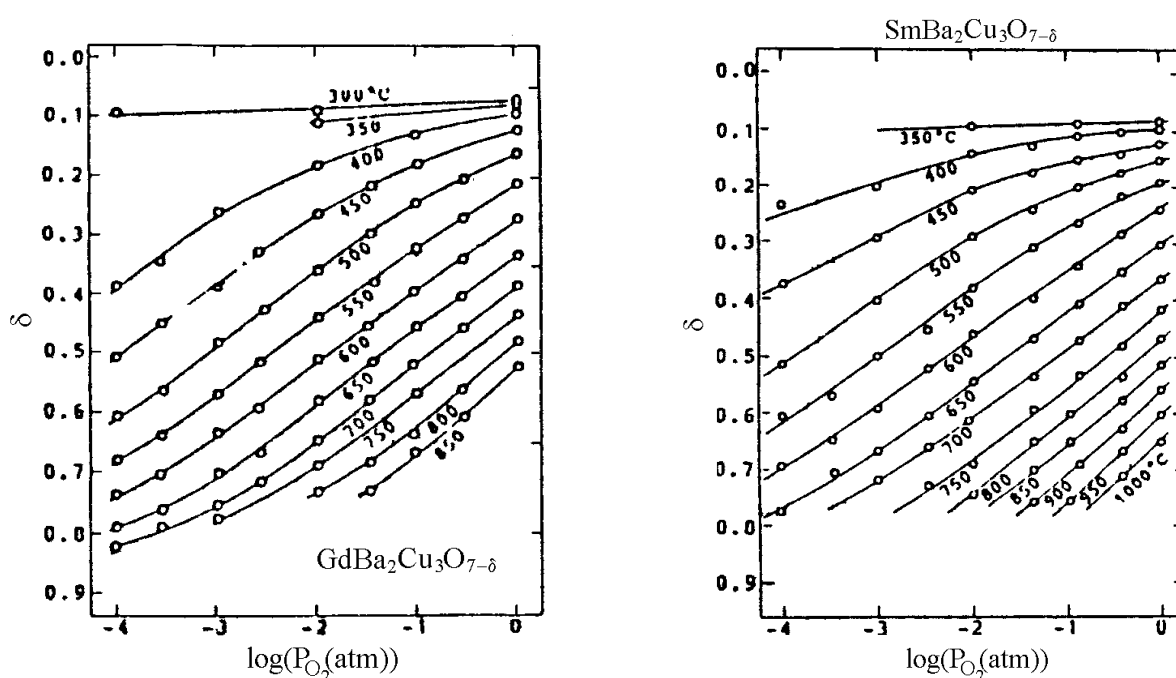


Abb. 4.6 Diagramme zum Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für Gd- bzw. SmBCO nach Daten von [124]

Auf Grund der Ähnlichkeiten in den Diagrammen zur Sauerstoffkonzentration wurden Yb-, Gd- und SmBCO-Schichten auf die gleiche Weise mit Sauerstoff beladen wie YBCO-Schichten. Durch Verwendung eines Halteschritts unterhalb von 480°C konnte der spezifische Widerstand von YbBCO-Schichten analog zu den YBCO-Schichten reduziert werden.

Gd- bzw. SmBCO-Schichten zeigten ein anderes Verhalten als YbBCO- und YBCO-Schichten. Durch die Anwendung eines Halteschrittes konnte keine Verringerung des spezifischen Widerstandes erreicht werden. Daher wurden Gd- bzw. SmBCO-Schichten während eines 45 min andauernden Abkühlprozesses mit Sauerstoff dotiert.



Untersuchungen an stark komprimierten Sinterproben [119] zeigen, daß SEBCO-Verbindungen mit wachsendem Ionenradius eine höhere Sauerstoffmobilität besitzen. Die Sauerstoffmobilität in GdBCO beträgt demnach das zwanzigfache und in NdBCO das fünfzigfache der Mobilität in YBCO. Daher kann das von YBCO abweichende Verhalten der GdBCO- bzw. SmBCO-Filme bei der Sauerstoffbeladung auf die höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in diesen Verbindungen zurückgeführt werden.

Zusätzlich zu der oben dargelegten Sauerstoffbeladung wurden alternative Methoden untersucht. Experimente, in denen die Proben einem hohen Sauerstoffdruck von bis zu 200 bar ausgesetzt wurden, führten zu keiner weiteren Reduzierung des spezifischen Widerstandes. Ebenso scheiterten Versuche, YbBCO-Proben mit Ozon zu beladen. Diese Experimente führten zu einer Zersetzung der Schichten.

#### **4.2.2 Sauerstoffkonzentration**

Der Sauerstoffgehalt von SEBCO-Schichten kann nicht direkt bestimmt werden. Im folgenden Abschnitt werden jedoch einige Möglichkeiten vorgestellt, wie deren Sauerstoffgehalt abgeschätzt werden kann.

#### **Spezifischer Widerstand und kritische Temperatur**

Eine indirekte Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in YBCO-Filmen ermöglicht der Vergleich zwischen dem spezifischen Widerstand  $\rho(100\text{ K})$  und der kritischen Temperatur  $T_C$ . In Abb. 4.7 sind die in Abb. 2.7 vorgestellten Ergebnisse für YBCO-Einkristalle [61,53] zur Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Sauerstoffgehalt bzw.  $\rho(100\text{ K})$  als gestrichelte Linie dargestellt. Die kritischen Temperaturen der YBCO-Filme wurden als Punkte in Abhängigkeit von ihrem spezifischen Widerstand eingetragen. Ein Vergleich der hier hergestellten Filme mit den Einkristalldaten deutet auf einen Sauerstoffgehalt der optimal dotierten YBCO-Filme zwischen  $6,98 \geq x \geq 6,95$  hin. Filme mit einem  $\rho(100\text{ K})$  über  $90\ \mu\Omega\text{cm}$  wurden nicht mit optimaler Beladung hergestellt und dienen zur Veranschaulichung des parabelförmigen Verlaufs von  $T_C$ .

In Abb. 4.8 ist die kritische Temperatur  $T_C$  in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand  $\rho(100\text{K})$  für GdBCO-Schichten dargestellt. Die Abbildung zeigt einen Anstieg der kritischen Temperatur mit sinkendem  $\rho(100\text{K})$ . Dieses Resultat stimmt mit Messungen an Einkristallen [64] überein, bei denen für GdBCO ein wachsendes  $T_C$  mit steigendem Sauerstoffgehalt bestimmt wurde. Im Gegensatz zu YBCO liegt das Maximum der Parabel bei höheren Sauerstoffkonzentrationen. In Abb. 4.8 ist daher nur der rechte Ast der Parabel zu sehen. Die optimierten Schichten zeigten spezifische Widerstände von weniger als  $110\ \mu\Omega\text{cm}$ . Schichten mit höheren Widerständen wurden durch Modifikation der Beladungsprozedur hergestellt.

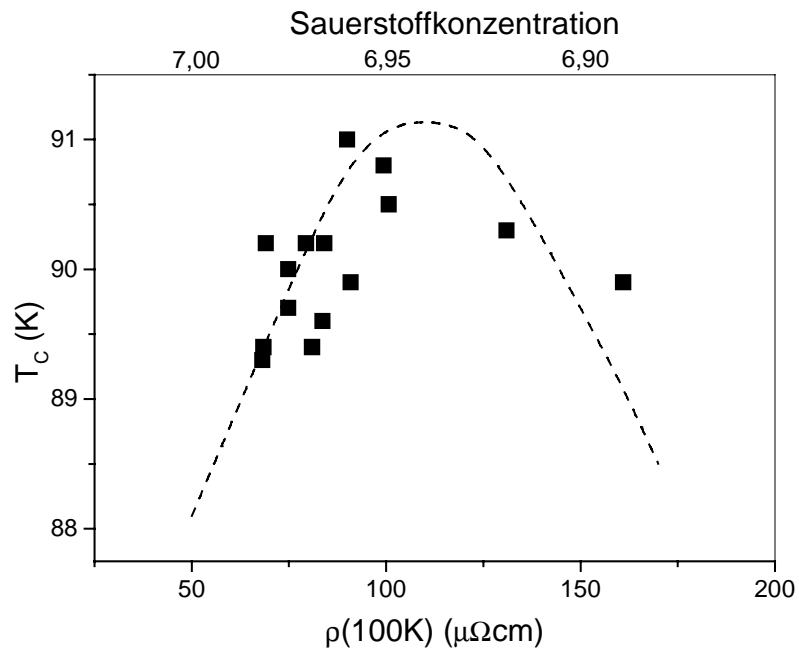


Abb. 4.7  $T_C$  von YBCO-Filmen in Abhängigkeit von  $\rho(100K)$ . Die gestrichelte Linie symbolisiert die in Abb. 2.7 dargestellten Ergebnisse [61, 53]

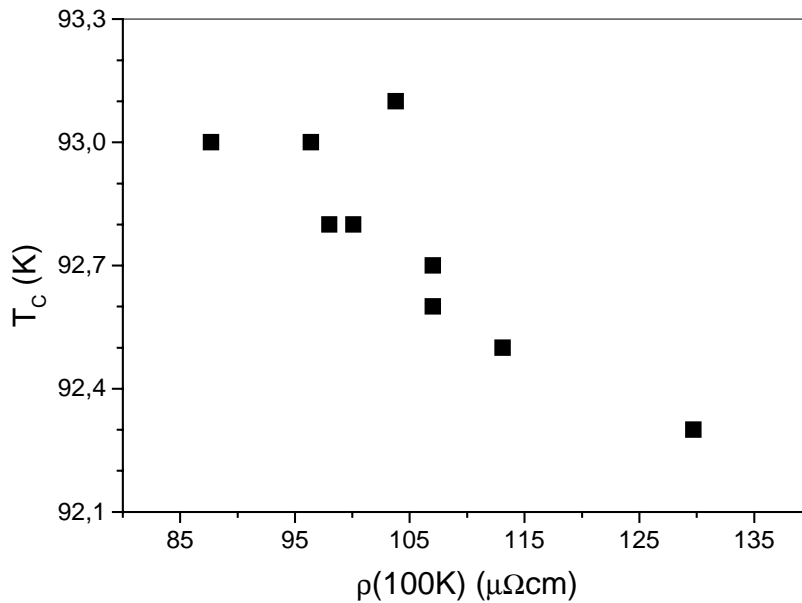


Abb. 4.8  $T_C$  in Abhängigkeit von  $\rho(100K)$  für GdBCO-Proben

## c-Achsen Gitterkonstante

Die Beladungszustände von YBCO-Schichten können außerdem mit Hilfe der c-Achsen-Gitterkonstanten abgeschätzt werden, da diese nach [61,126] mit wachsendem Sauerstoffgehalt abnimmt. Die unter optimierten Bedingungen hergestellten Schichten erreichen Werte bis 11,66 Å.

In der Literatur existieren abweichende Angaben zu c-Achsen Gitterkonstanten von YBCO. In [126] werden Werte von 11,69 Å bei einer Sauerstoffkonzentration nahe  $x = 7$  angegeben. In [53,61] wird bei hoher Sauerstoffkonzentration von zwei verschiedenen c-Achsen-Gitterparametern berichtet die entweder bei 11,688 Å oder 11,659 Å liegen. In [127] wird von einem Absinken der c-Achsen-Gitterkonstante mit dem Sauerstoffgehalt auf 11,67 Å bei einem Sauerstoffgehalt der Proben von  $x = 6,93$  berichtet. Dann steigt die Gitterkonstante jedoch an und erreicht einen Wert von 11,68 Å bei  $x = 7,0$ . Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Claus et al. [53,61] an einkristallinen Proben läßt sich der Sauerstoffgehalt der hier hergestellten Filme auf  $6,99 \geq x \geq 6,96$  abschätzen. Diese Sauerstoffkonzentration stimmt gut mit den Werten von  $6,98 \geq x \geq 6,95$  überein, die aus Abb. 4.7 entnommen wurden.

Leider existieren keine detaillierten Untersuchungen über den Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Gitterkonstanten in anderen SEBCO-Verbindungen. Es ist jedoch möglich, die c-Achsen-Gitterkonstanten der dünnen Filme mit denen perfekt beladener Einkristalle bei einer Temperatur von 10 K zu vergleichen [72, 73]. Die Abweichungen zwischen den c-Achsen-Gitterkonstanten von YBCO-Filmen und Einkristallen und die Abweichungen zwischen den c-Achsen-Gitterkonstanten von SEBCO-Filmen und Einkristallen zeigen die gleichen Werte von  $\Delta c \approx 0,025$  (Tab. 4.3). Diese Übereinstimmung deutet auf eine gleiche Sauerstoffkonzentration in allen unter optimierten Bedingungen hergestellten Filmen hin.

## Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

Einen Hinweis über den Sauerstoffgehalt der Filme kann mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes gewonnen werden. In der Literatur wurde berichtet [8,128,68], daß das  $\rho(T)$ -Verhalten für YBCO-Proben mit hohem Sauerstoffgehalt von einem linearen Verlauf abweicht. Zenner [8] beschreibt daher den spezifischen Widerstand von einkristallinen  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Systemen mit der Formel:

$$\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T^\alpha \quad 4.1$$

Mit Hilfe des Exponenten  $\alpha$  können Aussagen über den Sauerstoffgehalt der Filme gemacht werden. Für unterdotierte Proben treten Exponenten  $\alpha < 1$ , für überdotierte Proben Exponenten  $\alpha > 1$  auf. In [8] werden Werte bis  $\alpha = 1,24$  angegeben.

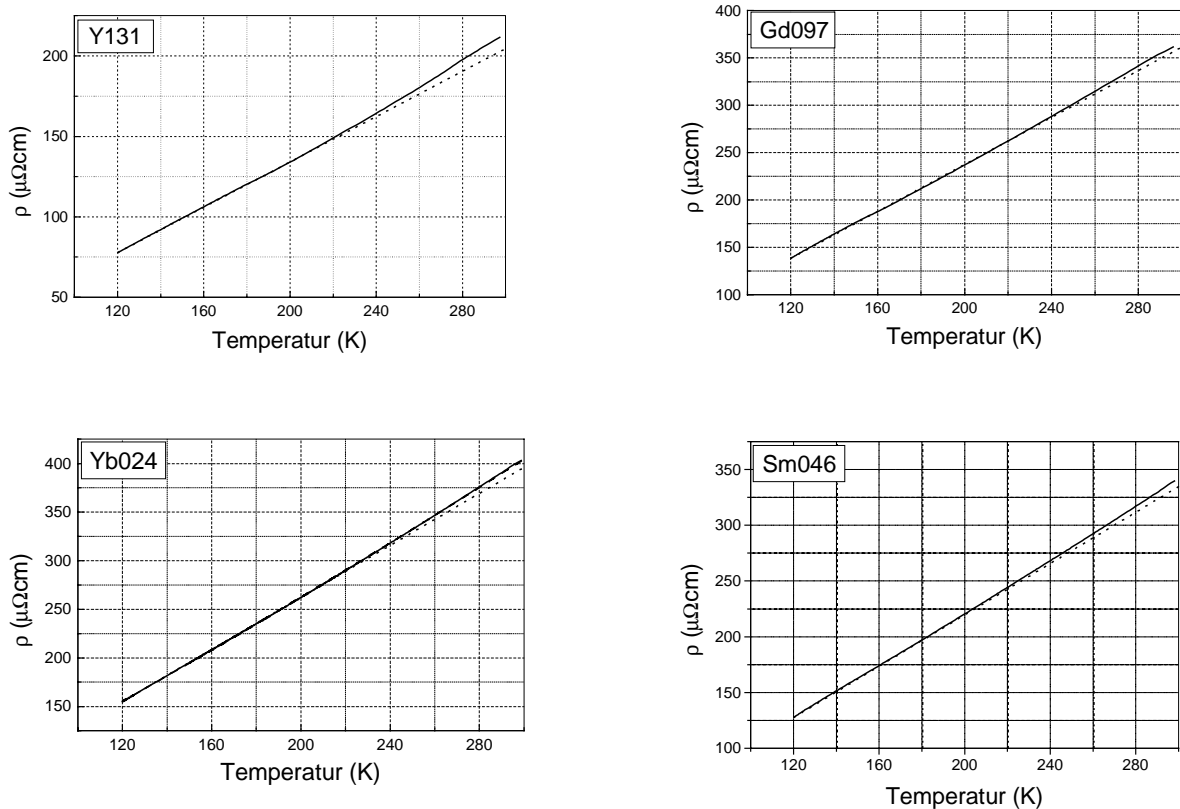


Abb. 4.9 Typische Verläufe des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  in Abhängigkeit von der Temperatur für alle untersuchten SEBCO-Systeme. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Abweichungen zu einem linearen Temperaturverlauf.

In Abb. 4.9 ist der  $\rho(T)$ -Verlauf für unterschiedliche SEBCO-Schichten dargestellt. Diese Messungen an optimal beladenen Proben zeigen ein Verhalten, das durch Gleichung 4.1 beschrieben wird. Das maximale  $\alpha$  erreicht einen Wert von 1,28 für die YBCO-Schicht Y131. In perfekt beladenen einkristallinen YBCO-Proben wurden maximale  $\alpha$ -Werte von 1,5 erreicht [128], was auf einen höheren Sauerstoffgehalt der Einkristalle im Vergleich zu den hier untersuchten Schichten hinweist. Für YbBCO-Schichten wurde ein maximales  $\alpha = 1,11$  erreicht. Obwohl GdBCO und SmBCO nach [64] ihr maximales  $T_C$  erst bei einer Sauerstoffkonzentration von  $x = 7,0$  erreichen, befinden sich die hier hergestellten GdBCO- und SmBCO-Schichten im unterdotierten Bereich. Für GdBCO-Schichten wurden Werte bis  $\alpha = 1,11$  und für SmBCO-Schichten Werte bis  $\alpha = 1,12$  bestimmt.

Der zu Beginn des Abschnitts vorgestellte Vergleich der Beladungsprozedur mit den Diagrammen zum Sauerstoffgehalt der SEBCO-Filme, der Zusammenhang zwischen  $T_C$  und dem spezifischen Widerstand  $\rho(100\text{ K})$  und der Vergleich zwischen den c-Achsen-Gitterkonstanten der Filme mit Daten für einkristalline Proben lassen eine Abschätzung des Sauerstoffgehalts der Filme zwischen  $6,99 \geq x \geq 6,95$  zu. Die wichtigsten Parameter hierzu sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt.

	<b>YbBCO</b>	<b>YBCO</b>	<b>GdBCO</b>	<b>SmBCO</b>
Sauerstoffdruck (bar)	1	1	1	1
Haltetemperatur (mbar)	250>T>480	250>T>480	650 → 200	650 → 200
Beladungszeit (mbar)	12 h	12 h	45 min	45 min
c-Achsen Gitterkonstante	11,642	11,659	11,690	11,720
Abweichung $\Delta c$ zu [72, 73]	0,029	0,026	0,023	0,029
$\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T^\alpha$ : $\alpha$ :	1,11	1,28	1,11	1,12
Sauerstoffgehalt x	6,95 – 6,99	6,95 – 6,99	6,95 – 6,99	6,95 – 6,99

*Tabelle 4.3 Parameter zur Sauerstoffbeladung und zum Sauerstoffgehalt der SEBCO-Filme.*

## 5. Ergebnisse und Diskussion

In Abschnitt 4.2 wurde dargelegt, daß der Sauerstoffgehalt in allen optimierten SEBCO-Schichten gleich ist ( $6,99 \geq x \geq 6,95$ ). Daher werden die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse nicht von einer Variation der Sauerstoffkonzentration in den Schichten überlagert und können allein auf den Einfluß des Seltenerdelements zurückgeführt werden.

### 5.1 Wachstumseigenschaften

Um die Orientierung des Schichtwachstums zu überprüfen und die c-Achsen-Gitterkonstanten der Schichten zu bestimmen, wurden  $\theta$ - $2\theta$ -Scans an SEBCO-Filmen durchgeführt. In Abb. 5.1 ist ein  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines typischen c-Achsen-YBCO-Films auf  $\text{LaAlO}_3$  dargestellt. Im Röntgenspektrum treten die 00l-Reflexe des YBCO-Films sowie ein Fremdphasenreflex auf, der dem 400-Reflex des isolierenden  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden kann [112]. Der 400-Reflex des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wurde nicht an allen YBCO-Proben gemessen, sein auftreten stand in keinem Zusammenhang zu den elektrischen Transporteigenschaften der Filme.

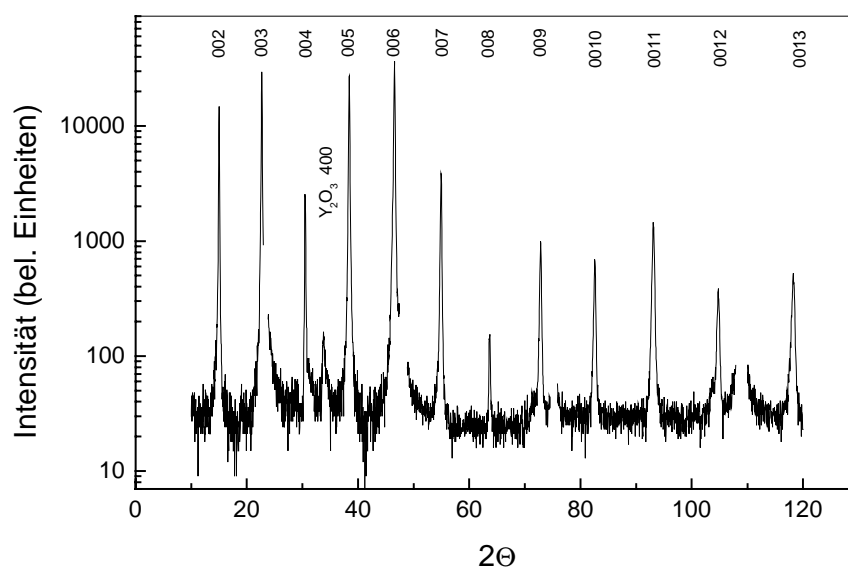


Abb. 5.1 Typischer  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines c-Achsen-YBCO-Films auf  $\text{LaAlO}_3$

Zur Charakterisierung der Wachstumsgüte wurden  $\omega$ -Scans am (005)-Reflex der SEBCO-Schichten durchgeführt. Die Rockingkurve einer typischen YBCO-Schicht auf  $\text{LaAlO}_3$  mit einer Halbwertsbreite (Mosaikbreite)  $\Delta\omega$  von  $0,26^\circ$  ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Mosaikbreiten der unter optimierten Bedingungen hergestellten SEBCO-Schichten weichen kaum voneinander ab. Für YbBCO-Schichten wurden

Halbwertsbreiten der Rockingkurven  $\Delta\omega$  zwischen  $0,15^\circ$  und  $0,30^\circ$  gemessen. Für GdBCO-Schichten lag  $\Delta\omega$  zwischen  $0,10^\circ$  und  $0,30^\circ$  und für SmBCO-Schichten zwischen  $0,10^\circ$  und  $0,28^\circ$ . Einzig für YBCO-Schichten wurden keine Mosaikbreiten im Bereich von  $0,1^\circ$  gemessen.  $\Delta\omega$  variierte zwischen  $0,26^\circ$  und  $0,33^\circ$ . Die unter optimierten Bedingungen hergestellten SEBCO-Schichten weisen demnach eine hervorragende Wachstumsgüte auf. Die Variation der hier gemessenen Mosaikbreiten hat nach [129] keinen Einfluß auf die elektrischen Transportgrößen.

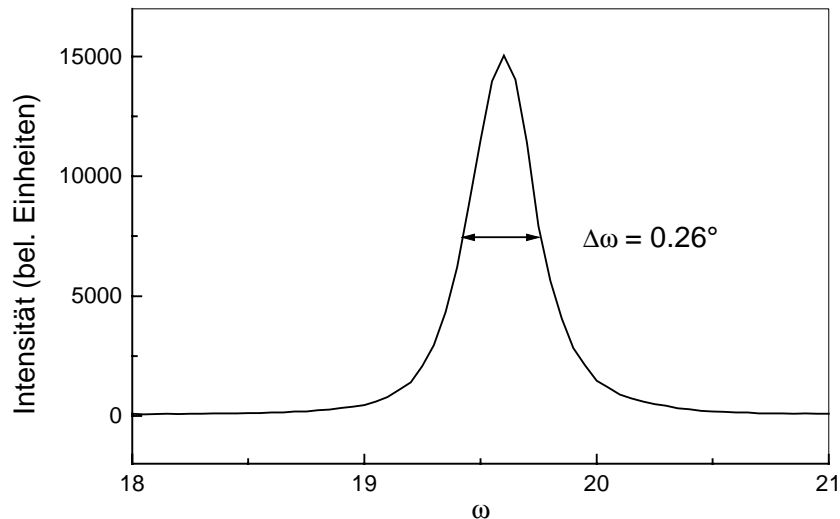


Abb. 5.2 Typische Rockingkurve des 005-Reflexes einer YBCO-Schicht

In Abschnitt 4.1 wurde eine Zunahme der Gitterfehlpassung zwischen der Gitterkonstanten der Substratoberfläche und der a- bzw. b-Achse der SEBCO-Verbindungen mit dem Radius des Seltenerdions festgestellt (Tab. 4.1). Diese Variation der Gitterfehlpassung hat jedoch keinen Einfluß auf die Mosaikbreiten der SEBCO-Schichten. Ein möglicher Einfluß auf die elektrischen Transporteigenschaften auf Grund von Spannungen in den Schichten kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

YBCO-Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$ , die durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, wurden von Linker et al. [130] bezüglich ihrer Orientierung in der Ebene der Substratoberfläche untersucht. Ihre Ergebnisse zeigen eine parallele Orientierung der a- bzw. b-Achse des YBCO zum pseudokubischen  $\text{LaAlO}_3$ -Substrat.

Aus den 00l-Reflexen der  $\theta$ - $2\theta$ -Scans wurden die c-Achsen-Gitterkonstanten der SEBCO-Proben bestimmt. In Abb. 5.3 sind die c-Achsen-Gitterkonstanten der einzelnen Systeme in Abhängigkeit vom Radius des SE-Ions aufgetragen. Die Balken symbolisieren die Streuung der Gitterkonstanten innerhalb der einzelnen Systeme. Die Gitterkonstanten steigen mit dem Ionenradius des SE-Elements an.

Dieser Anstieg wurde durch Röntgenmessungen [37,40] sowie Neutronenbeugungsexperimenten [72,73] auch an Volumenproben gemessen.

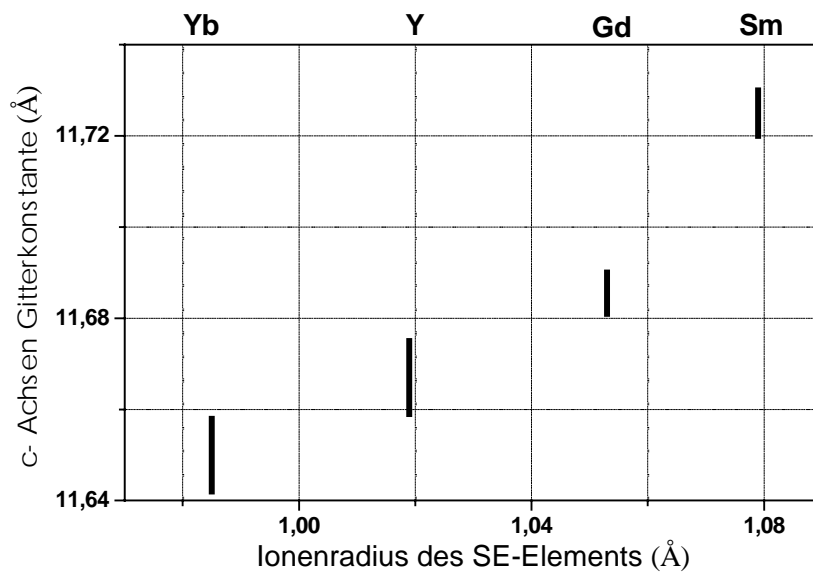


Abb. 5.3 c-Achsen-Gitterparameter in Abhängigkeit vom Radius des SE-Ions. Die Balken symbolisieren die Streuung der Gitterkonstanten für die einzelnen Systeme

## 5.2 Kritische Temperatur

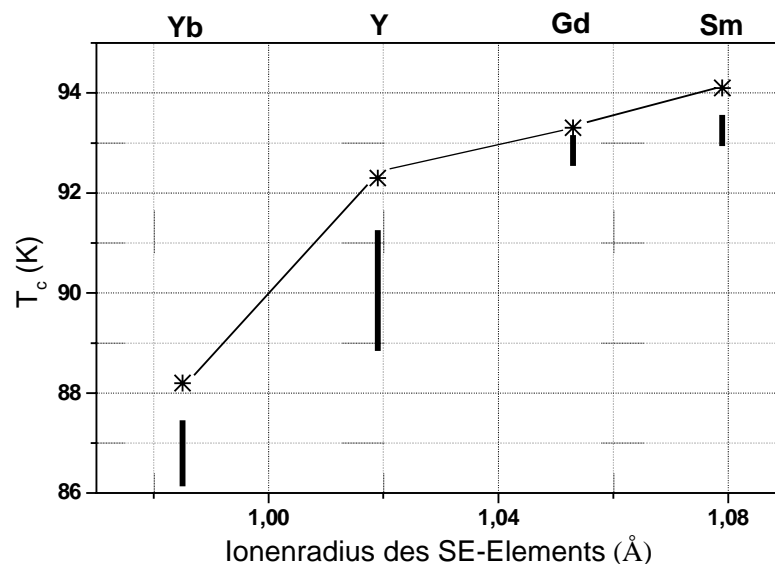


Abb. 5.4  $T_c$  in Abhängigkeit vom Ionenradius des SE-Elements. Die Balken symbolisieren die  $T_c$ -Streuung in den einzelnen Systemen. Die Sterne (\*) zeigen die berechneten  $T_c$ -Werte nach Gleichung (5.1) und dem Modell des druckinduzierten Ladungstransfers [12]



Im folgenden wird die in Abschnitt 3.2.2 eingeführte Größe  $T_{C0}$ , also diejenige Temperatur, bei der der resistiv ermittelte Widerstand auf Null absinkt, als kritische Temperatur  $T_C$  verwendet. In Abb. 5.4 sind die kritischen Temperaturen der einzelnen Systeme in Abhängigkeit vom Ionenradius des SE-Elements aufgetragen. Die Balken symbolisieren die Streuung im  $T_C$  für die Schichten der einzelnen Systeme. Alle zur Beurteilung der Schichten gemessenen supraleitenden Übergänge wiesen ein  $\Delta T_C$  von weniger als 1 K auf. Ein Anstieg von  $T_C$  mit dem Ionenradius des SE-Elements ist erkennbar. Dieser Anstieg wurde auch an Volumenproben beobachtet [22,31,32,34-40].

In der Literatur wird der Anstieg der kritischen Temperatur mit dem Radius des SE-Ions als Hinweis für eine sinkende Ladungsträgerkonzentration betrachtet. Ein Modell zur Beschreibung dieses Verhaltens [22] ergibt sich aus dem in [12] empirisch ermittelten quadratischen Zusammenhang zwischen  $T_C$  und der Ladungsträgerkonzentration  $n$ :

$$T_C = T_{C_{\max}} - A(n_0 - n)^2 \quad (5.1)$$

Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration wurde das Modell des druckinduzierten Ladungstransfers verwendet [12]. Die Rate des druckinduzierten Anstiegs von  $T_C$  kann durch Ableitung von (5.1) nach dem Druck linear dargestellt werden. Danach hängt die druckinduzierte Variation der kritischen Temperatur  $dT_C/dP$  von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und von  $dn/dP$  ab.

$$\frac{dT_C}{dP} = \frac{dT_{C_{\max}}}{dP} + 2A(n_0 - n) \frac{dn}{dP} \quad (5.2)$$

$T_{C_{\max}}$  beschreibt das maximale  $T_C$  bei der optimalen Ladungsträgerkonzentration  $n_0$ . Die empirischen Werte von  $dT_{C_{\max}}/dP$ ,  $dn/dP$  und  $A$  sind positive Konstanten. Wegen ihrer höchsten kritischen Temperatur wurden NdBCO-Einkristalle als Referenzmaterial verwendet. Für dieses Material wurde ein  $T_{C_{\max}}$  von 94,4 K, ein  $dT_{C_{\max}}/dP$  von 1,2 K/Gpa, eine Konstante  $A$  von 590 K/Löcher<sup>2</sup> und ein  $dn/dP$  von 0,01 Löcher/GPa ermittelt [131]. Zur Berechnung der  $T_C$ -Verschiebung mit dem Seltenerdelement wird unter Verwendung der Daten für  $dT_C/dP$  aus [22]  $(n_0-n)$  nach (5.2) berechnet und das Ergebnis in (5.1) eingesetzt. Die so berechneten  $T_C$ -Werte sind als Sterne (\*) in Abb. 5.4 eingetragen und bestätigen den Trend eines  $T_C$ -Anstiegs mit dem Radius des SE-Ions. Die Abweichungen zwischen den berechneten Werten und den Schichtdaten liegen an den Unterschieden in der Sauerstoffkonzentration zwischen den Schichten und den einkristallinen Proben auf denen die Berechnungen basieren. Tabelle 5.1 faßt die Daten zur Berechnung der  $T_C$ -Verschiebung zusammen.

		YbBCO	YBCO	GdBCO	SmBCO
dT <sub>C</sub> /dP	[K/GPa]	0	0,5	0,7	1,1
n <sub>0</sub> -n	[Löcher]	-0,1017	-0,0593	-0,0424	-0,0085
berechnet	T <sub>C</sub> [K]	88,3	92,3	93,3	94
gemessen	T <sub>C</sub> [K]	86,2 – 87,4	88,9 – 91,2	92,6 – 93,1	93 – 93,5

*Tabelle 5.1 Daten zur Berechnung der T<sub>C</sub>-Variation analog zum druckinduzierten Ladungstransfer.*

Das negative Vorzeichen von (n<sub>0</sub>-n) in Tab. 5.1 weist auf eine höhere Lochkonzentration in den hier verwendeten SEBCO-Verbindungen als in NdBCO-Einkristallen hin. Die Zunahme der Werte von (n<sub>0</sub>-n) mit dem Radius des Seltenerdions impliziert eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration. In dem hier vorgestellten Modell wird also die T<sub>C</sub>-Erhöhung mit dem Radius des SE-Ions auf eine Reduzierung der Defektelektronenkonzentration zurückgeführt. Auf eine solche Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration in der CuO<sub>2</sub>-Ebene wurde bereits in Abschnitt 2.4 hingewiesen. Sowohl theoretische Valenzbindungsrechnungen [36,41,132] als auch experimentell durchgeführte Hallmessungen [32,74] zeigen ein Absinken der mobilen Ladungsträgerzahl mit wachsendem Ionenradius.

Ein Modell zur Beschreibung der T<sub>C</sub>-Abhängigkeit vom Selteneerdelement wurde von Lin et al. [22] entwickelt und basiert auf der Ausdehnung des Gitters für wachsende Radien des SE-Ions. Die Dehnung des Gitters entspricht in diesem Modell einer äußeren Zugspannung. Mit Hilfe von Resultaten zum uniaxialen Druckeffekt [21,133] läßt sich die kritische Temperatur der einzelnen SEBCO-Verbindungen berechnen. Nach dieser Methode wird zwar ein Anstieg von T<sub>C</sub> in SEBCO-Verbindungen mit dem Ionenradius des SE-Elements vorhergesagt, die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen Daten jedoch nur schlecht überein.

Eine andere Möglichkeit um den T<sub>C</sub>-Anstieg mit dem Radius des SE-Ions zu erklären basiert auf der Überlegung, daß T<sub>C</sub> mit der Kopplungsstärke zwischen den einzelnen Schichten der 123-Supraleiter wächst [134]. Unter der Annahme, daß sich die Kopplungsstärke proportional zum Radius des SE-Ions verhält, ergibt sich ebenfalls ein Anstieg von T<sub>C</sub> mit wachsenden Ionenradius.

Erwähnenswert ist außerdem, daß an Proben mit maximalem T<sub>C</sub> ein Anstieg der c-Achsen-Kohärenzlänge  $\xi$  mit wachsendem Ionenradius des SE-Elements festgestellt wurde [36]. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob die Zunahme der Kohärenzlänge auf die SE-Substitution oder die Sauerstoffdotierung zurückzuführen ist.

### 5.3 Spezifischer Widerstand

Zur Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften wurden die SEBCO-Proben photolithographisch strukturiert. Ihr spezifischer Widerstand in der ab-Ebene wurde anschließend resistiv bestimmt. Der Widerstandsverlauf von SEBCO-Proben als Funktion der Temperatur ist in Abb. 5.5 dargestellt.

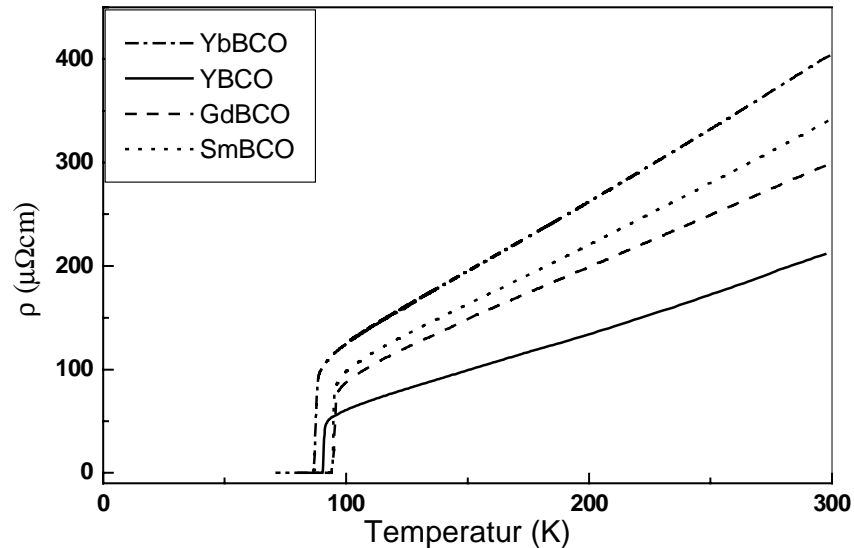


Abb. 5.5 Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes typischer SEBCO-Schichten

Um die Qualität der Proben mit Literaturwerten vergleichen zu können, wurden im Gegensatz zu Abb. 4.9 lineare Anpassungen gemäß  $\rho(T) = \rho_0 + AT$  an die Temperaturverläufe der spezifischen Widerstände  $\rho(T)$  durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen und die spezifischen Widerstände der SEBCO-Schichten sind in Tab. 5.2 zusammengefaßt.

	YbBCO	YBCO	GdBCO	SmBCO
$\rho(100\text{ K})$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	118 bis 150	61 bis 91	88 bis 107	99 bis 140
$\rho(300\text{ K})$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	372 bis 452	213 bis 317	298 bis 359	342 bis 484
$\rho(300\text{ K}) / \rho(100\text{ K})$	3,0 bis 3,2	3,3 bis 3,6	3,3 bis 3,4	3,3 bis 3,5
$\rho_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	0,8 bis -16,3	-7,3 bis -18,4	-2,2 bis -15,7	-5,4 bis -18,8
A ( $\mu\Omega\text{cm/K}$ )	1,26 bis 1,50	0,87 bis 1,11	1,03 bis 1,23	1,19 bis 1,68

Tabelle 5.2 Spezifische Widerstände der SEBCO-Schichten bei 100 K und 300 K sowie Ergebnisse der linearen Anpassung des Temperaturverlaufs.

Da keine ausführlichen Daten zu allen SEBCO-Verbindungen existieren, werden im folgenden ausschließlich YBCO-Einkristalle [51] mit den niedrigsten gemessenen spezifischen Widerständen als Vergleichswerte herangezogen. In diesen Einkristallen wurden bei 100 K spezifische Widerstände von minimal 29  $\mu\Omega\text{cm}$  gemessen, wohingegen in dünnen Schichten spezifische Widerstände bis minimal 61  $\mu\Omega\text{cm}$  erreicht wurden. Der Wert für  $\rho(300\text{ K})/\rho(100\text{ K})$  lag bei YBCO-Einkristallen zwischen 3,5 und 3,8 und somit kaum höher als der von YBCO, GdBCO und SmBCO-Schichten. Als einzige zeigen YbBCO-Schichten niedrigere Werte bis minimal 3,0. Werte für  $\rho(300\text{ K})/\rho(100\text{ K}) < 3$  werden auch als Hinweise für den Einfluß von Korngrenzen gewertet [135]. Dies trat jedoch in keinem der untersuchten Systeme auf. Der Restwiderstand  $\rho_0$  der YBCO-Einkristalle wurde für die a- und b-Achse getrennt bestimmt. In a-Richtung liegt  $\rho_0$  bei  $-13,9\ \mu\Omega\text{cm}$  und in b-Richtung bei  $-2,8\ \mu\Omega\text{cm}$ . Die Restwiderstände  $\rho_0$  der dünnen Schichten haben vergleichbare Werte, mit Ausnahme einer YbBCO-Probe die ein  $\rho_0 > 0$  aufweist. Positive Restwiderstände  $\rho_0$  werden ebenfalls als Maß für den Einfluß von Korngrenzen betrachtet [135]. Die Werte von  $\rho_0$  waren jedoch mit Ausnahme einer YbBCO-Probe alle negativ. Die Steigung A variiert mit dem Seltenerdelement. Die Verbindung mit dem niedrigsten spezifischen Widerstand weist auch die geringste Steigung auf. In YBCO-Einkristallen wurden für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes Steigungen A entlang der a-Achse von 0,55  $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$  und entlang der b-Achse von 0,24  $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$  gemessen.

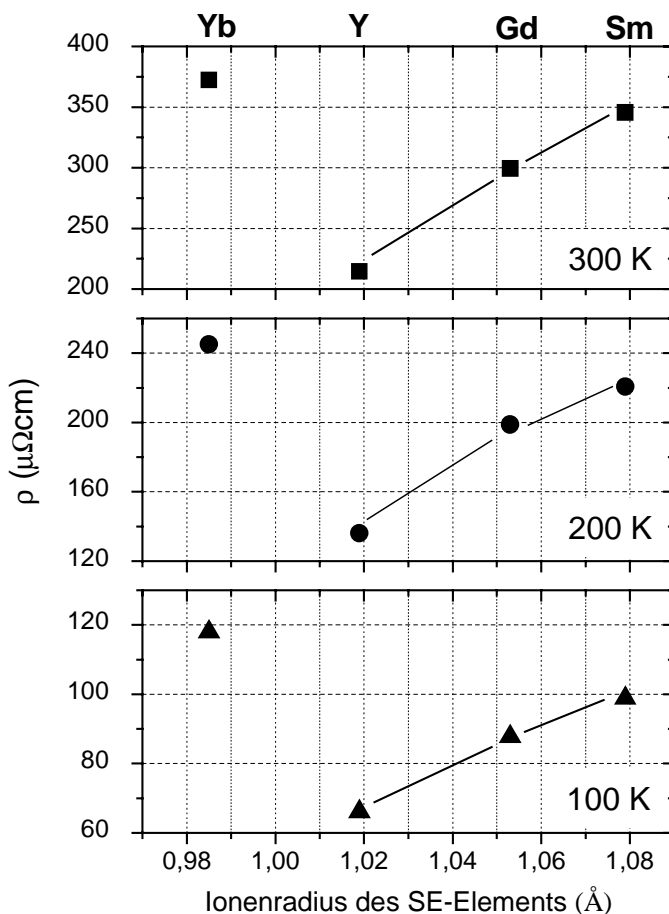


Abb. 5.6 Spezifischer Widerstand typischer SEBCO-Schichten bei 100 K, 200 K und 300 K in Abhängigkeit vom Ionenradius des SE-Elements.

Um den Einfluß des Seltenerdelements auf den spezifischen Widerstand der SEBCO-Schichten zu verdeutlichen, sind in Abb. 5.6 die spezifischen Widerstände typischer Proben bei 100 K, 200 K und 300 K als Funktion vom Radius des SE-Ions aufgetragen. Betrachtet man nur die YBCO-, GdBCO- und SmBCO-Proben, so ist ein deutlicher Anstieg des spezifischen Widerstandes mit wachsendem SE-Ionenradius zu erkennen. Ein solcher wurde bereits an Sinterproben festgestellt [31,32]. Diese Beobachtung kann durch eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration  $n$  in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen mit wachsendem Radius des Seltenerdions erklärt werden. Sowohl Valenzbindungsrechnungen [41] als auch Hallmessungen [32,74] zeigen eine solche Abnahme der Lochkonzentration. Unter der Voraussetzung, daß im wesentlichen die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zur Leitfähigkeit beitragen, kann die Zunahme von  $\rho$  mit sinkender Ladungsträgerkonzentration  $n$  bereits im einfachen Bild des freien Elektronengases qualitativ erklärt werden:  $\rho = m/ne^2\tau$ . Hierbei stellt  $m$  die Masse der Ladungsträger,  $e$  die Elementarladung und  $\tau$  die Relaxationszeit dar. Trotz der hohen Lochkonzentration zeigten YbBCO-Schichten den höchsten spezifischen Widerstand aller untersuchten Systeme. Dieses Verhalten stimmt nicht mit den Beobachtungen an Volumenproben überein. Bei der Herstellung von YbBCO-Schichten wuchs oberhalb einer Depositionstemperatur von  $780^\circ\text{C}$  eine transparenten isolierende Schicht (Abschnitt 4.1). Die YbBCO-Schichten mit den niedrigsten spezifischen Widerständen und höchsten kritischen Stromdichten wurden jedoch bei möglichst hohen Temperaturen hergestellt. Der Herstellungsprozeß der YbBCO-Proben konnte bzgl. der Depositionstemperatur nicht weiter optimiert werden, was vermutlich die Ursache für das abweichende Verhalten der YbBCO-Schichten ist.

## 5.4 Kritische Stromdichte

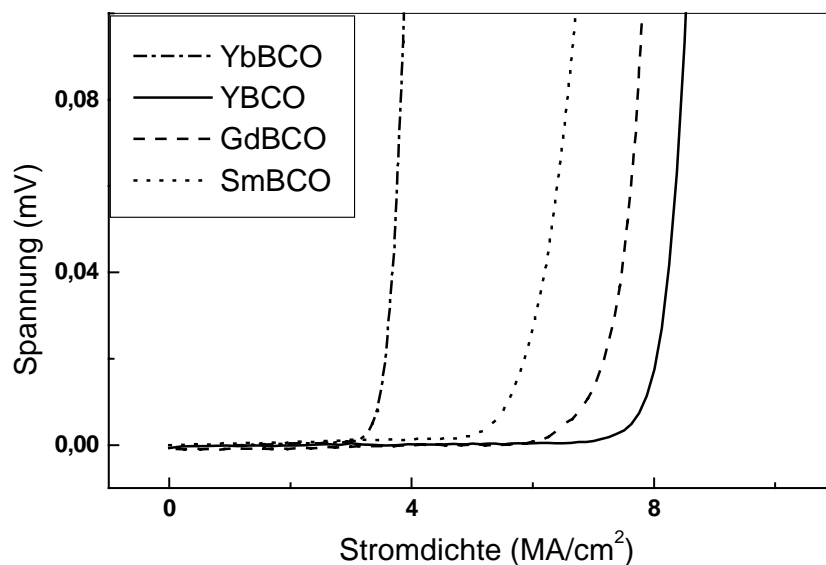


Abb. 5.7 Strom-Spannung-Charakteristiken von SEBCO-Proben bei 77 K

Die kritische Stromdichte  $j_c$  wurde im externen Nullfeld an photolithographisch strukturierten SEBCO-Schichten bestimmt. In Abb. 5.7 sind typische Strom-Spannung-Charakteristiken bei einer Temperatur von 77 K dargestellt. Die aus den Strom-Spannung-Charakteristiken ermittelten kritischen Stromdichten sind in Abb. 5.8 als Funktion des Ionenradius des SE-Elements aufgetragen. Läßt man die  $j_c$ -Werte der YbBCO-Schichten außer acht, so ist eine eindeutige Abnahme der kritischen Stromdichte mit wachsendem Radius des SE-Ions zu erkennen.

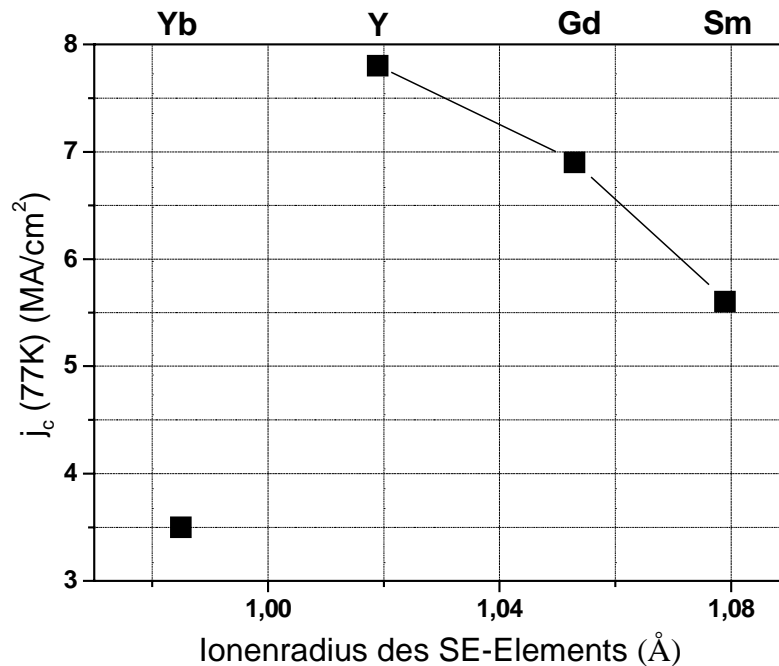


Abb. 5.8  $j_c$  bei 77 K in Abhängigkeit vom Radius des Seltenerdions.

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann in Anlehnung an die Beschreibung des Feldeffekts in dünnen supraleitenden Filmen erfolgen [27,136]. Auf Grund der hohen kritischen Stromdichten im Bereich von einigen MA/cm<sup>2</sup> und der niedrigen Mosaikbreiten, die in epitaktischen Filmen erreicht werden, geht man davon aus, daß der Dissipationsmechanismus des supraleitenden Stromes in dünnen Filmen auf Flußschlauchbewegungen basiert. Nach [27,136] hängt die Pinningkraft eines Punktdefekts  $F_P(n)$  von der Ladungsträgerkonzentration  $n_S$  wie folgt ab.

$$F_P(n) \sim n_S \quad (5.3)$$

Wie bereits erwähnt sinkt die Ladungsträgerkonzentration in SEBCO-Verbindungen mit dem Radius des SE-Ions. Dies hat nach (5.5) eine Reduzierung der Pinningkraft zur Folge. Flußschlauchbewegungen setzen bei niedrigeren Strömen ein und die kritische Stromdichte sinkt. Die Reduzierung der kritischen

Stromdichte mit dem Radius des SE-Ions kann wie die Zunahme des spezifischen Widerstandes und der kritischen Temperatur auf die sinkende Konzentration der zum elektrischen Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträger mit zunehmendem Radius des SE-Elements zurückgeführt werden.

Untersuchungen an SEBCO-Sinterproben zeigen keine Abhängigkeit der kritischen Stromdichten vom Seltenerdelement [137]. In solchen Proben wurden kritische Stromdichten von 200 – 600 A/cm<sup>2</sup> gemessen. Nach [137] werden die niedrigen Werte von  $j_c$  auf kristallographische Störungen „Weak-Links“ im Sintermaterial zurückgeführt. Gegen eine von „Weak-Links“ dominierte kritische Stromdichte dünner Filme sprechen zum einen die um eine Größenordnung höheren Absolutwerte von  $j_c$  im Vergleich zu Sinterproben und zum anderen Messungen der kritischen Stromdichte an YBCO-Schichten in Abhängigkeit von der Mosaikbreite [112,129]. Diese zeigen eine Reduzierung der kritischen Stromdichte auf Grund der Mikrostruktur der Proben erst ab Werten von  $\Delta\omega > 1^\circ$ . Die hier verwendeten Proben zeigten ausnahmslos Mosaikbreiten  $\Delta\omega < 0,33^\circ$ .

## 5.5 Oberflächenwiderstand

Zu Beginn des Kapitels werden Modelle zur Beschreibung des Oberflächenwiderstandes  $R_S$  präsentiert [49,91,92]. Anschließend werden experimentelle Ergebnisse vorgestellt und Interpretationen aufgezeigt.

### 5.5.1 Modellvorstellungen

Zunächst wird eine Beschreibung des Oberflächenwiderstandes innerhalb des phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodells vorgestellt. Die bei konventionellen Supraleitern erfolgreiche mikroskopische Beschreibung von  $R_S$  wird anschließend skizziert und die Auswirkungen eines d-Wellen-Paarzustandes der Ladungsträger erörtert. Bei tiefen Temperaturen tritt im Experiment abweichend vom BCS-Verhalten ein Restwiderstand  $R_S(T = 0)$  auf. Im letzten Abschnitt wird daher das „Weak-Link“-Modell vorgestellt, das den Restwiderstand auf Korngrenzeneffekte zurückführt.

### Phänomenologisches Zweiflüssigkeitsmodell

Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes sowie die Verdrängung des Magnetfeldes in der Meißner-Phase werden phänomenologisch durch die London-Gleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial \mathbf{j}_S}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \nabla \times \mathbf{j}_S = -\frac{1}{\Lambda} \mathbf{B} \quad (5.4a)$$

$$\text{mit} \quad \Lambda \equiv \frac{m_e}{n_s e^2} \quad (5.4b)$$

$\mathbf{j}_S$  bezeichnet die Suprastromdichte,  $n_s$  die Teilchendichte,  $e$  die Ladung und  $m_e$  die Masse eines Elektrons. Bei den Ladungsträgern handelt es sich um zwei Elektronen der Ladung  $e$  und der Masse  $m_e$ , die zu einem Cooper-Paar gebunden sind.

Das von Gorter und Casimir [42,138] vorgeschlagene Zweiflüssigkeitsmodell für Supraleiter geht von normalleitenden und supraleitenden Ladungsträgern aus. Hierbei wird angenommen, daß die Teilchendichte im normalleitenden Zustand  $n_0$  der Summe der Teilchendichten von normalleitenden ( $n_n$ ) und supraleitenden ( $n_s$ ) Ladungsträgern entspricht. Der Anteil an supraleitenden Ladungsträgern ist temperaturabhängig und wird phänomenologisch beschrieben durch [139]:

$$n_s = n_0(1 - t^4) \quad \text{bzw.} \quad n_n = n_0 t^4 \quad \text{mit} \quad t = T/T_C \quad (5.5)$$



Mit  $\sigma_0$  als Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand oberhalb  $T_C$  gilt für die Leitfähigkeit der normalleitenden Komponente:

$$\sigma_n = \frac{n_n}{n_0} \sigma_0 \quad (5.6)$$

Die normalleitende Komponente wird durch das Ohmsche Gesetz, die supraleitende durch die London-Gleichungen beschrieben. Für die Gesamtstromdichte  $\mathbf{j} = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n$  gilt daher:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j} = \frac{1}{\Lambda} \mathbf{E} + \sigma_n \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \quad (5.7)$$

Bei harmonischer Zeitabhängigkeit  $\sim e^{i\omega t}$  folgt daraus eine zum Ohmschen Gesetz analoge Beziehung:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = (\sigma_1 - i\sigma_2) \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \sigma_1 - i\sigma_2 \approx \sigma_n - \frac{i}{\omega\Lambda} \quad (5.8)$$

Die Leitfähigkeit ist eine komplexe Größe, wobei ihr Realteil  $\sigma_n$  gemäß (5.6) allein durch die normalleitende Komponente, ihr Imaginärteil gemäß (5.4b) allein durch die supraleitende Komponente bestimmt wird. Hierbei wurden Relaxationseffekte vernachlässigt, d.h. der Beitrag der normalleitenden Komponente zur imaginären Leitfähigkeit wurde nicht berücksichtigt. Für Frequenzen bis ca. 100 GHz ist dies gerechtfertigt [140]. Im Falle von  $\omega = 0$  ist  $\sigma_2$  im Supraleiter unendlich, d.h. ein zeitlich konstanter Strom kann widerstandsfrei fließen. Für  $\omega > 0$  treten Verluste auf.

Bei der Einstrahlung eines elektromagnetischen Feldes auf einen supraleitenden Halbraum wird das Feld im Supraleiter abgeschirmt, wobei die Koordinate  $z$  den Abstand zur Oberflächenebene beschreibt. Dann ergibt sich aus (5.8), (5.4) und den Maxwell-Gleichungen für die tangentielle magnetische Feldstärke innerhalb eines Supraleiters folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathbf{H}(z) - \sigma_2 \omega \mu_0 \mathbf{H}(z) = 0 \quad (5.9)$$

Die Lösung dieser Gleichung zeigt eine exponentielle Abnahme der magnetischen Feldstärke zum Supraleiterinneren mit der London-Eindringtiefe  $\lambda_L$ :

$$\mathbf{H}(z) = \mathbf{H}_{||} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_L}\right) \quad \text{mit} \quad \lambda_L = \frac{1}{\sqrt{\sigma_2 \omega \mu_0}} = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} \quad (5.10)$$

Die frequenzunabhängige Eindringtiefe zeigt insbesondere in der Nähe der kritischen Temperatur eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die nach (5.4b) und (5.5) wie folgt dargestellt werden kann:

$$\lambda_L(t) = \lambda_L(0) \frac{1}{\sqrt{1-t^4}} \quad \text{mit} \quad \lambda_L(0) = \sqrt{\frac{m_e}{n_0 e^2 \mu_0}} \quad (5.11)$$

Die Oberflächenimpedanz des Supraleiters ergibt sich durch Einsetzen der komplexen Leitfähigkeit  $\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$  in die Definitionsgleichung (3.7):

$$Z_s = \sqrt{\frac{i\omega\mu_0}{\sigma(\omega)}} \quad (5.12)$$

Wird  $\sigma_2 \gg \sigma_1$  vorausgesetzt, was für hinreichend kleine Temperaturen ( $T < 0,995 T_C$ ) erfüllt ist [141,142] folgt aus einer Potenzreihenentwicklung von (5.12) nach  $\sigma_1/\sigma_2$  folgt in erster Ordnung der Ausdruck:

$$Z_s = R_s + iX_s \approx \frac{1}{2} \sigma_n \omega^2 \mu_0^2 \lambda_L^3 + i\omega\mu_0 \lambda_L \quad (5.13)$$

Im Gegensatz zu Normalleitern gilt eine quadratische Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes. Die Temperaturabhängigkeit folgt aus (5.5), (5.6) sowie (5.11). Unter Verwendung der reduzierten Temperatur  $t = T/T_C$  gilt:

$$R_s(t) = \frac{1}{2} \sigma_n \omega^2 \mu_0^2 \lambda_L^3(0) \frac{t^4}{(1-t^4)^{3/2}} \quad (5.14)$$

Die Oberflächenreaktanz  $X_s$  ist proportional zur London-Eindringtiefe, mit der Temperaturabhängigkeit (nach 5.11):

$$X_s = \omega\mu_0 \lambda_L(0) \frac{1}{\sqrt{1-t^4}} \quad (5.15)$$

## BCS-Theorie

Mit Hilfe der Mikroskopischen Theorie der Supraleitung lassen sich die physikalischen Eigenschaften klassischer Supraleiter wie Nb, Sn oder In hervorragend darstellen. Insbesondere wurde auf Basis der BCS-Theorie die Oberflächenimpedanz für einen weiten Frequenzbereich präzise beschrieben [143,144]. Im folgenden wird der Ansatz zur mikroskopischen Beschreibung der Oberflächenimpedanz skizziert.

Im Zentrum der BCS-Theorie steht die attraktive Wechselwirkung durch Phononenaustausch zwischen zwei Ladungsträgern mit entgegengesetztem Spin und Impuls, die als Cooper-Paare bezeichnet werden. Sie werden durch die

kohärente Wellenfunktion des Grundzustandes beschrieben. Der Paarzustand führt zu einer isotropen Energielücke  $\Delta(T)$  zwischen dem makroskopisch besetzten Grundzustand und den Einteilchen-Zuständen. Für die Einteilchen-Zustandsdichte  $N$  des Supraleiters gilt:

$$N(\varepsilon) = \begin{cases} N_0 \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}} & |\varepsilon| \geq \Delta \\ 0 & |\varepsilon| < \Delta \end{cases} \quad (5.16)$$

Hierbei bezeichnet  $\varepsilon = E - E_F$  die Energie relativ zur Fermi-Energie  $E_F$  und  $N_0$  die Zustandsdichte bei  $E_F$  im normalleitenden Zustand des Systems.

Der Oberflächenwiderstand ergibt sich aus den Absorptions- und Emissionsprozessen der Quasiteilchen bei Photonenenergien  $h\nu \ll 2\Delta$ . Die Absorptionsrate  $\tilde{n}_+$  eines Photons durch die Anregung eines Quasiteilchens aus dem energetischen Zustand  $\varepsilon$  in den Zustand  $\varepsilon + h\nu$  ist proportional zu den jeweiligen Zustandsdichten  $N(\varepsilon)$  und  $N(\varepsilon + h\nu)$  sowie zur Wahrscheinlichkeit der Besetzung  $f(\varepsilon)$  und Nichtbesetzung  $1 - f(\varepsilon + h\nu)$  des Zustands ( $f(\varepsilon) =$  Fermi-Funktion). Aus analogen Überlegungen für die Emissionsrate  $\tilde{n}_-$  folgt für die Netto-Übergangsrate  $\tilde{n}(\varepsilon)$ :

$$\tilde{n}(\varepsilon) = \tilde{n}_+(\varepsilon) + \tilde{n}_-(\varepsilon) = N(\varepsilon)N(\varepsilon + h\nu)[f(\varepsilon) - f(\varepsilon + h\nu)] \quad (5.17)$$

Der Oberflächenwiderstand ist proportional zum Energieaustausch des HF-Feldes mit dem Supraleiter. Für die absorbierte elektromagnetische Strahlungsleistung und somit auch für den Oberflächenwiderstand  $R_S$  folgt der Ausdruck [145]:

$$R_S \propto P = v \sum_{\mathbf{p}_m, \mathbf{p}_n, \mathbf{q}} \left| \langle \mathbf{p}_m | H_v(\mathbf{q}) | \mathbf{p}_n \rangle \right|^2 = 2h\nu \int_{\Delta}^{\infty} \tilde{n}(\varepsilon) d\varepsilon \cdot \int M(\mathbf{p}_m, \mathbf{p}_n, \mathbf{q}) d\mathbf{p}_m d\mathbf{p}_n d\mathbf{q} \quad (5.18)$$

Hierbei bezeichnet  $H_v$  den Wechselwirkungsoperator,  $M$  das Matrixelement sowie  $\mathbf{p}_m$  und  $\mathbf{p}_n$  den Impuls von Quasiteilchen vor bzw. nach der Wechselwirkung mit dem Photon des Impulses  $\mathbf{q}$ . Für Kohärenzlängen der Cooper-Paare  $\xi \ll \lambda_L$ , Temperaturen  $T < T_C/2$  und  $2\Delta \gg h\nu$  gilt folgender Zusammenhang:

$$R_S \propto \exp\left(-\frac{\Delta(0)}{k_B T}\right) \quad (5.19)$$

Die exponentielle Temperaturabhängigkeit in diesem Bereich ist durch die Energielücke  $\Delta(0)$  geprägt, welche bei geeigneter Auftragung direkt bestimmt werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, eine analytische Form für den gesamten Temperaturbereich bis  $T_C$  anzugeben. Daher müssen numerische Verfahren [146,147] angewendet werden.

## d-Wellen-Paarung

Experimente an Hochtemperatursupraleitern (z.B. Tunnelexperimente, Messungen an Josephson-Kontakten und SQUIDs) [148,149]. deuten darauf hin, daß bei dieser Materialklasse die Energielücke zwischen der Fermienergie und den angeregten Quasiteilchenzuständen nicht isotrop und der Paarzustand der Ladungsträger kein reiner s-Wellen-Zustand (wie in der BCS-Theorie) ist. Die Experimente können jedoch konsistent durch einen Spin-Singulett-Zustand mit der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l=2$ , d.h einen d-Wellen-Zustand beschrieben werden [148,149,150]. Dieser Paarzustand hat Knotenlinien in der Energielücke  $\Delta$  auf der Fermi-Fläche (s. Abb. 5.9) zur Folge. Im Gegensatz zur BCS-Theorie sinkt die Zustandsdichte unterhalb ihres Maximums für abnehmende Einteilchen-Energie nicht sprunghaft auf null, sondern nimmt monoton ab. Bei einem d-Wellen-Supraleiter gibt es demnach keine Schwellenenergie für das Aufbrechen von Cooper-Paaren. Die Einteilchen-Zustandsdichte ist bei beliebig tiefen Energien endlich, was sich unmittelbar auf die elektrodynamischen Eigenschaften auswirkt: Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenwiderstands wird nicht wie in der BCS-Theorie durch thermische Aktivierung bestimmt und ist daher nicht exponentiell.

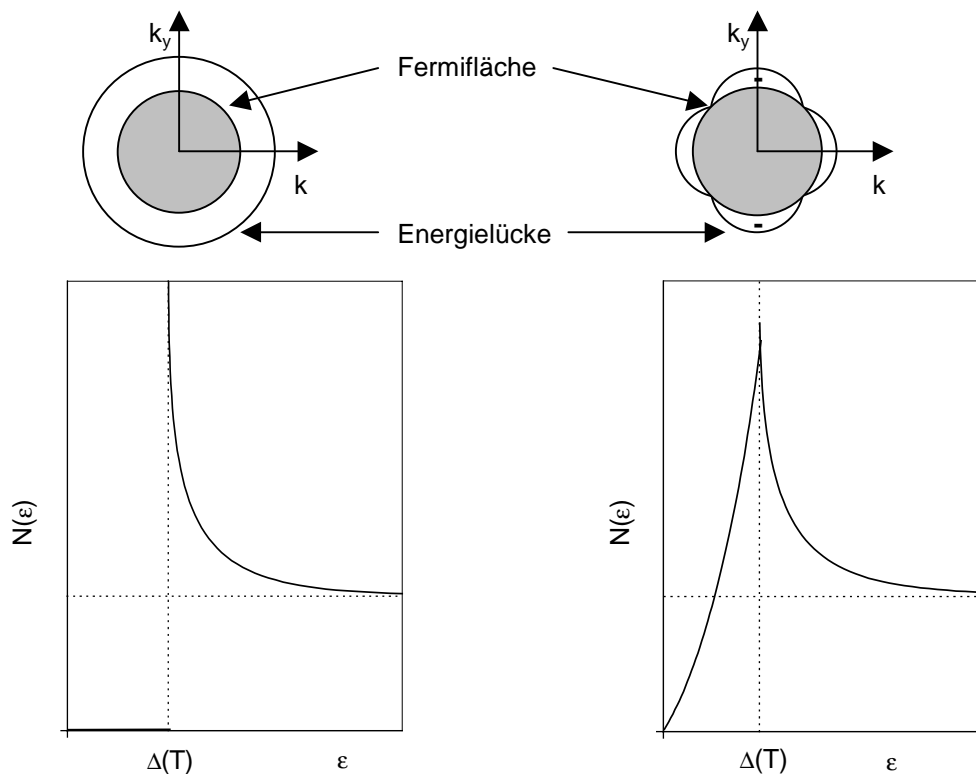


Abb. 5.9 Schematische Darstellung der Energielücke  $\Delta(T)$  (oben) und der Zustandsdichte  $N(E)$  (unten) bei s-Wellen-Paarung (links) und d-Wellen-Paarung (rechts)

Auf Grund der endlichen Zustandsdichte spielen die elastische Streuung von Quasiteilchen an statistisch verteilten, nicht magnetischen Störstellen und die inelastische Streuung der Quasiteilchen untereinander entscheidende Rollen in Hinblick auf Hochfrequenzverluste. Eine qualitative Analyse der Temperaturabhängigkeit von  $R_S$  auf Basis eines d-Wellen-Modells erfolgt im Rahmen der Besprechung der experimentellen Ergebnisse.

### Das „Weak-Link“-Modell

Nach dem BCS-Modell (5.21) müßte der Oberflächenwiderstand von Supraleitern für  $T \rightarrow 0$  verschwinden. Bei Hochfrequenzmessungen wurde jedoch stets ein von der Probenqualität abhängiger Restwiderstand gemessen, der im Falle von Hochtemperatursupraleitern Werte oberhalb von  $10^{-6} \Omega$  [151,152] erreicht. In Niob werden mit  $10^{-9} \Omega$  deutlich niedrigere Restwiderstände beobachtet.

Die Restwiderstandsproblematik wird im Rahmen des „Weak-Link“-Modells [153] berücksichtigt. Das Material wird als ein Netzwerk von Körnern beschrieben, die über Korngrenzen miteinander verbunden sind. Hierbei werden die Korngrenzen als Bereiche geschwächter Supraleitung, sogenannte „Weak-Links“ aufgefaßt. Diese „Weak-Links“ werden als Josephson-Kontakte im Sinne des RCSJ-Modells (resistively and capacitively shunted junction) [91,92,145,154-162] dargestellt. Die Leitfähigkeit  $\sigma_{eff}$  des Netzwerks wird als Reihenschaltung von Korn (K) und Korngrenze (KG) betrachtet:

$$\frac{1}{\sigma_{eff}} = \frac{1}{\sigma_K} + \frac{1}{\sigma_{KG}} \quad (5.20)$$

Die Oberflächenimpedanz des Netzwerks ergibt sich nach (5.9) aus dem Zweiflüssigkeitsmodell:

$$Z = \sqrt{\frac{i\omega\mu_0}{\sigma_{eff}}} = \sqrt{i\omega\mu_0 \left( \frac{1}{\sigma_K} + \frac{1}{\sigma_{KG}} \right)} \quad (5.21)$$

Für  $T < 0,9 T_C$  kann das Korn als „idealer“ Supraleiter ausschließlich durch die induktive Belegung  $L_K = \mu_0 \lambda_L^2$  beschrieben werden. Diese entspricht nach (5.5) der Konstante  $\Lambda$ . Für die Leitfähigkeit gilt daher:

$$\sigma_K = \frac{-i}{\mu_0 \omega \lambda_L^2} \quad (5.22)$$

Diese Annahme impliziert eine Vernachlässigung von  $\sigma_1 \ll \sigma_K$ , d.h. kleine Oberflächenwiderstände.

Die Korngrenze wird durch eine Parallelschaltung einer resistiven ( $R_{KG}$ ), einer induktiven ( $L_{KG}$ ) und einer kapazitiven ( $C_{KG}$ ) Belegung beschrieben. Die resistive Belegung ist für den Oberflächenwiderstand  $R_S$  von besonderer Bedeutung und berücksichtigt normalleitende Leckströme über die Korngrenze. Sie wird durch den Quotienten aus dem normalleitenden Flächenwiderstand der Korngrenze  $R_A$  und dem Korndurchmesser  $a$  bestimmt.

Die induktive Belegung der Korngrenze folgt aus den Josephson-Gleichungen:

$$j_J = j_{CJ} \sin \phi \quad (5.23a) \quad \text{mit} \quad U = \frac{h}{4\pi e} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (5.23b)$$

$j_J$  bezeichnet die Stromdichte durch den Kontakt,  $j_{CJ}$  die kritische Josephson-Stromdichte,  $\phi$  die Phasendifferenz der Wellenfunktionen der Cooper-Paare zu beiden Seiten der Barriere und  $U$  ist die am Josephson-Kontakt anliegende Spannung. Gleichung (5.23a) kann unter Voraussetzung kleiner Stromdichten durch  $j_J = j_{CJ} \phi$  linearisiert werden. Für (5.23b) ergibt sich:

$$U = \frac{h}{4\pi e j_{CJ}} \cdot \frac{\partial j_J}{\partial t} \quad (5.24)$$

Diese Gleichung definiert analog zum Induktionsgesetz die Flächeninduktivität  $L_F = h/4\pi e j_{CJ}$ . Daraus lässt sich durch Division durch die Korndurchmesser  $a$  die induktive Korngrenzenbelegung  $L_{KG}$  bestimmen.

$$L_{KG} = \frac{L_F}{a} = \frac{h}{4\pi e j_{CJ} a} \quad (5.25)$$

Alternativ lässt sich die Korngrenzeninduktivität durch die Josephson-Eindringtiefe  $\lambda_J$  darstellen [163]. Sie repräsentiert die Eindringtiefe des Magnetfeldes in den Josephson-Kontakt.

$$\lambda_J = \sqrt{\frac{h}{4\pi e \mu_0 j_{CJ} 2\lambda_L}} = \sqrt{\frac{a \cdot L_{KG}}{2\lambda_L}} \quad (5.26)$$

Die Parallelschaltung von  $L_{KG}$  und  $R_{KG}$  führt zu einer charakteristischen Zeitkonstanten, der Josephson-Relaxationszeit  $\tau_J$ :

$$\tau_J = \frac{L_{KG}}{R_{KG}} = \frac{h}{4\pi j_{CJ} R_A} \quad (5.27)$$

Die kapazitive Belegung des Kontaktes kann entsprechend  $C_{KG} = \epsilon\epsilon_0/d_{KG}$  eingeführt werden, wobei  $\epsilon_r$  die Permittivität innerhalb und  $d_{KG}$  die Dicke der Korngrenze darstellt. Der Kontakt wird somit zu einem Schwingkreis, dessen Resonanzfrequenz der Josephson-Plasmafrequenz  $\omega_{0J}$  entspricht.

$$\omega_{0J} = \sqrt{1/L_{KG} C_{KG}} \quad (5.28)$$

Für die Leitfähigkeit der Korngrenze unter Verwendung einer effektiven Eindringtiefe  $\lambda_J^*$  ergibt sich insgesamt:

$$\sigma_{KG} = \frac{1}{i\omega L_{KG}} + i\omega C_{KG} + \frac{1}{R_{KG}} = \frac{1}{i\mu_0 \omega \lambda_J^{*2}} \left( 1 + \frac{\omega^2}{\omega_{0J}^2} + i\omega\tau_J \right) \quad (5.29)$$

mit 
$$\lambda_J^* = \gamma \lambda_J = \frac{2\lambda_L}{a} \cdot \lambda_J$$

Die entscheidenden Parameter im Abschirmverhalten des Supraleiters sind die kritische Josephson-Stromdichte  $j_{CJ}$ , der Flächenwiderstand  $R_A$ , die Josephson-Plasmafrequenz  $\omega_{0J}$ , der Korndurchmesser  $a$  sowie die intrinsische Eindringtiefe  $\lambda_L$ . Zur Analyse der Messungen muß daher sowohl die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_L$  als auch die von  $j_{CJ}$  berücksichtigt werden. In der Literatur [156,157,163] wird folgender Ansatz verwendet, wobei der Exponent  $m$  ( $m \approx 1$ ) als weiterer Parameter eingeführt werden muß.

$$j_{CJ} = j_{CJ0} (1-t)^m \quad (5.30)$$

Zur Veranschaulichung der Größen  $X_S$  und  $R_S$  im „Weak-Link“-Modell wird eine Näherungslösung der Gleichung (5.21) verwendet. Unter den Voraussetzungen  $\omega \ll \omega_{0J}$ ,  $\omega\tau_J \ll 1$  und  $R_S \ll X_S$  ergibt sich aus (5.21) folgender Ausdruck:

$$Z_S = R_S + iX_S = \frac{1}{2} \frac{\lambda_J^{*2}}{\lambda_{eff}^2} \cdot \frac{\omega\mu_0}{1 + (\omega\tau_J)^2} \cdot \frac{a}{R_A} + i\omega\mu_0\lambda_{eff} \quad (5.31)$$

mit 
$$\lambda_{eff} = \sqrt{\lambda_J^{*2} + \lambda_L^2} = \lambda_L \sqrt{\left(\frac{2\lambda_J}{a}\right)^2 + 1}$$

$\lambda_{eff}$  ist eine effektive Eindringtiefe und das Ergebnis der korngößenabhängigen Modifikation der intrinsischen Eindringtiefe durch die Josephson-Eindringtiefe.  $R_S$  wird maßgeblich durch den normalleitenden Korngrenzenwiderstand bestimmt.

## 5.5.2 Experimentelle Ergebnisse

### Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes

Der Oberflächenwiderstand der SEBCO-Schichten wurde bei einer Frequenz von 18,9 GHz mit Hilfe eines dielektrischen Resonators temperaturabhängig gemessen. Der Temperaturverlauf des intrinsischen Oberflächenwiderstandes typischer Schichten ist in Abb. 5.10 dargestellt. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 77,5 K und der kritischen Temperatur  $T_C$  gemessen. In diesem Abschnitt bezeichnet  $T_C$  diejenige Temperatur, bei der der Oberflächenwiderstand nicht weiter ansteigt und die Schichten sich analog zum normalen Skineffekt verhalten. Die experimentell ermittelten Oberflächenwiderstände wurden nach Gleichung (3.25) auf unendliche Schichtdicke korrigiert. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wiesen die GdBCO-Schichten die niedrigsten Oberflächenwiderstände von 0,6 m $\Omega$  auf. In YBCO-Schichten wurden bei dieser Temperatur  $R_S$ -Werte von 0,75 m $\Omega$  gemessen. Oberflächenwiderstände von weniger als 1 m $\Omega$  wurden für YbBCO- und SmBCO-Schichten nicht beobachtet. YbBCO-Schichten erreichten  $R_S$ -Werte von 1,25 m $\Omega$  und SmBCO-Schichten von 1,15 m $\Omega$ .

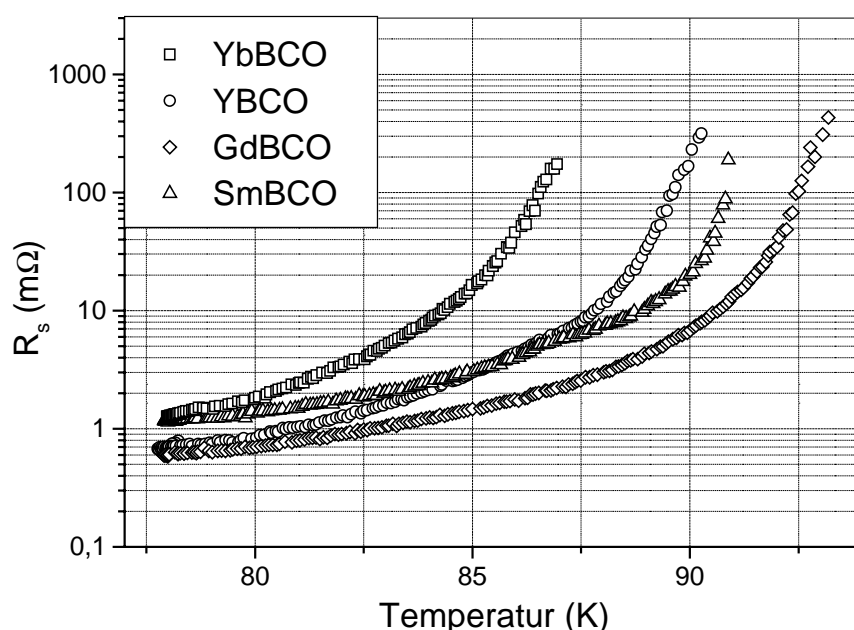


Abb. 5.10 Typische  $R_S(T)$ -Werte für SEBCO-Filme oberhalb 77,5 K bei 18,9 GHz

Aus Abb. 5.10 geht hervor, daß der Oberflächenwiderstand der HTSL-Filme bis zum Erreichen von  $T_C$  mit wachsender Temperatur stark zunimmt. Die in Abb. 5.10 dargestellten Resultate konnten für unterschiedliche YbBCO-, YBCO- und



GdBCO-Filme reproduziert werden. Im Falle von SmBCO wurden mehrere Proben mit vergleichbaren Oberflächenwiderständen bei 77,5 K hergestellt. Die kritischen Temperaturen dieser Proben, also hier diejenigen Temperaturen bei denen der normale Skineffekt auftritt lagen deutlich unter den resistiv ermittelten Werten. In der dargestellten Messung (Abb.5.10) lag  $T_C$  bei 91 K. Bei Temperaturen knapp unterhalb von  $T_C$  trat bei SmBCO-Filmen ein stärkerer Anstieg von  $R_S$  mit der Temperatur auf als in den anderen Systemen. Diese Abweichungen zu den anderen SEBCO-Filmen können möglicherweise, wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert, auf Gitterplatzwechsel zwischen Sm und Ba zurückgeführt werden. Insgesamt konnten nur zwei SEBCO-Filme mit einem  $T_C$  oberhalb 92 K hergestellt werden. Diese Proben besaßen jedoch Oberflächenwiderstände bei 77,5 K und 18,9 GHz oberhalb 1,5 m $\Omega$ . Wegen dieser Beobachtungen an SmBCO-Filmen und den bereits vorgestellten Abweichungen der Transporteigenschaften von YbBCO-Filmen gegenüber den anderen Systemen wurden ausschließlich YBCO- und GdBCO-Filme zur genaueren Analyse des Temperaturverhaltens von  $R_S$  herangezogen. Die Daten wurden zunächst auf Basis des phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodells ausgewertet. Anschließend wurde der Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes mit Hilfe der BCS-Theorie und des „Weak-Link“ Modells ausgewertet. Eine qualitative Beschreibung der Daten mit Hilfe eines d-Wellen-Modells wird ebenfalls vorgestellt.

### Das phänomenologische Zweiflüssigkeitsmodell

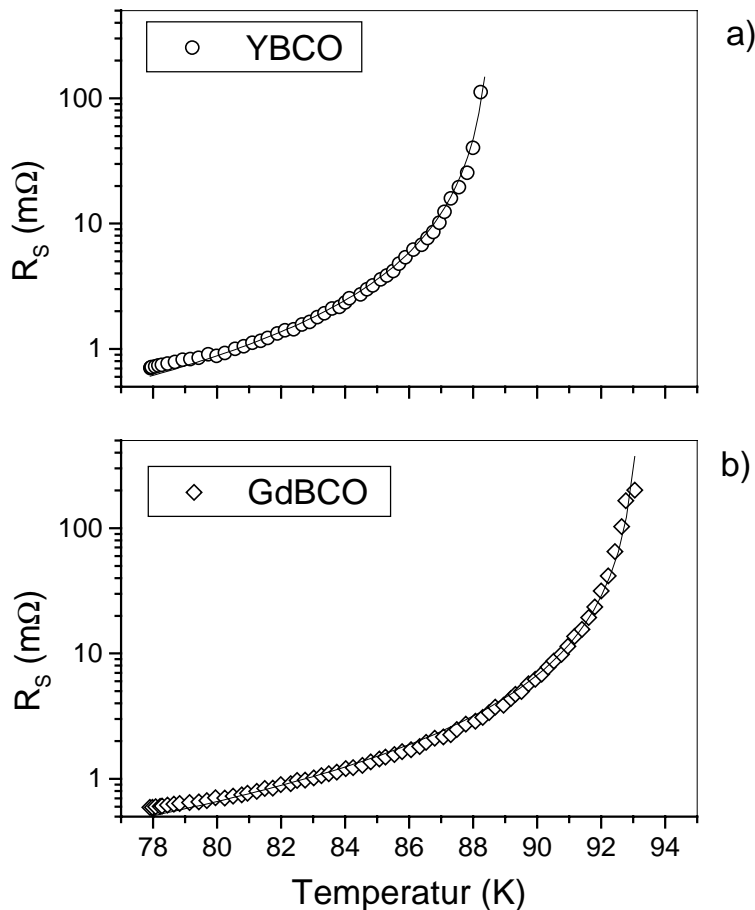


Abb. 5.11 Temperaturabhängigkeit von  $R_S$ . Die Symbole bezeichnen Meßpunkte und die Linien einen Fit nach dem Zweiflüssigkeitsmodell für a) YBCO b) GdBCO

Der Oberflächenwiderstand wurde anhand je einer typischen YBCO- und GdBCO-Probe im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells analysiert. Zunächst wurden alle experimentell zugänglichen Größen ermittelt. Bei einer Frequenz von 18,9 GHz ergaben sich im Falle der YBCO-Schicht ein  $T_C$  von 88,7 K und ein  $\sigma_0$  von 0,017  $1/\mu\Omega\text{cm}$ . Für die GdBCO-Schicht wurde ein  $T_C$  von 93,3 K und ein  $\sigma_0$  von 0,011  $1/\mu\Omega\text{cm}$  bestimmt. Die Beschreibung von  $R_S(T)$  nach dem Zweiflüssigkeitsmodell erfolgte nach Gleichung (5.14). Die Eindringtiefe  $\lambda_L(0)$  ist meßtechnisch nicht ohne weiteres zugänglich, daher wurde sie aus der Anpassung der Funktion (5.14) an die Meßdaten iterativ bestimmt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen ist in den Abbildungen 5.11a und 5.11b durch die geschlossene Linie dargestellt. Die Punkte symbolisieren Meßpunkte. Für die YBCO- und GdBCO-Probe ergaben sich Eindringtiefen  $\lambda_L(0)$  von 200 nm und 300 nm. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit  $\lambda_L(0)$ -Werten aus der Literatur [91,92].

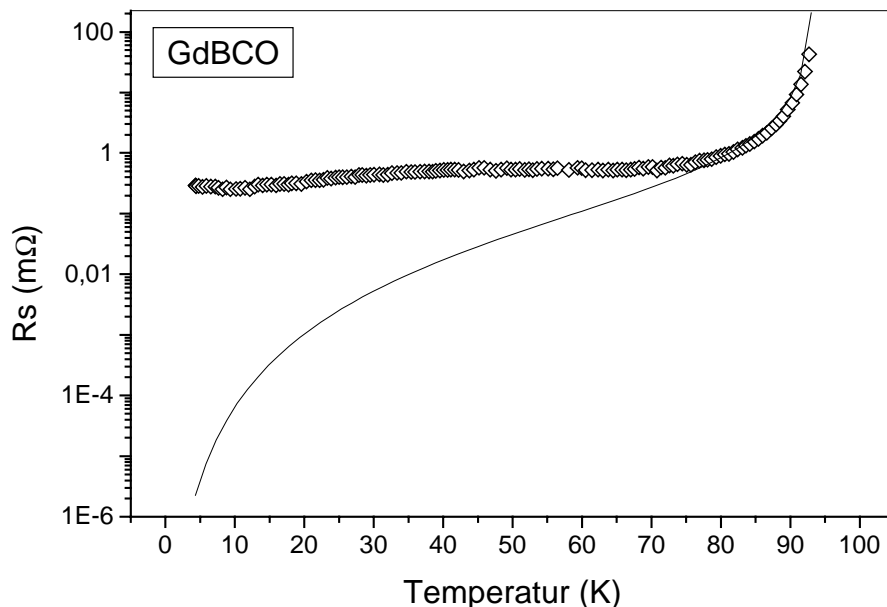


Abb. 5.12 Experimentell ermittelter Oberflächenwiderstand ( $\diamond$ ) einer GdBCO-Probe und  $R_S(T)$  nach dem Zweiflüssigkeitsmodell (-)

Die Anpassungen des Modells an die experimentell ermittelten  $R_S(T)$ -Werte (Abb. 5.11) zeigen, daß das Zweiflüssigkeitsmodell den Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes im Bereich zwischen  $77,5 \text{ K}$  und  $T_C$  gut beschreiben kann. In Abb. 5.12 wird der Oberflächenwiderstand einer GdBCO-Probe zusammen mit einer Fitkurve nach dem Zweiflüssigkeitsmodell zwischen  $4,2 \text{ K}$  und  $T_C$  dargestellt. Unterhalb einer Temperatur von  $0,8T_C$  treten größer werdende Abweichungen auf. Das Modell ist für eine Beschreibung des Oberflächenwiderstandes unterhalb von  $0,8T_C$  ungeeignet.

Im phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodell nimmt nach Gleichung (5.14) der Oberflächenwiderstand mit steigendem spezifischen Widerstand ab. Da an Volumenproben eine Zunahme des spezifischen Widerstands mit wachsendem Radius des Seltenerdions beobachtet wurde [31,32], sollte nach (5.14) eine Verringerung des Oberflächenwiderstands durch Substitution des Seltenerdelements möglich sein. Da auch die hier untersuchten dünnen Filme eine Zunahme des spezifischen Widerstandes mit dem Ionenradius des Seltenerdelements zeigten (Abschnitt 5.3), wurden in Abb. 5.13 die Oberflächenwiderstände typischer SEBCO-Filme als Funktion der spezifischen Widerstände aufgetragen.

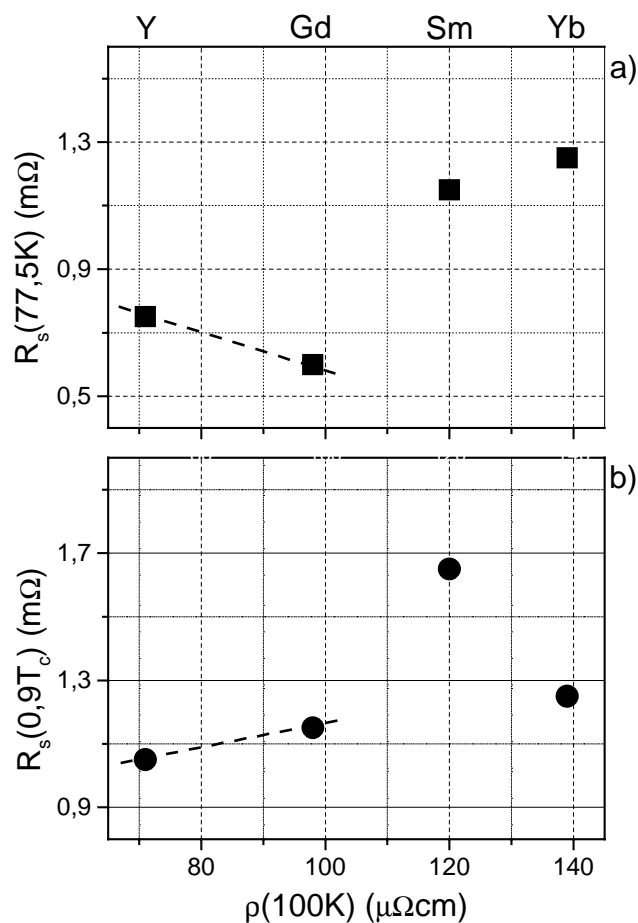


Abb. 5.13 Oberflächenwiderstände typischer SEBCO-Filme als Funktion ihrer spezifischen Widerstände:

- a)  $R_s$  bei 77,5 K
- b)  $R_s$  bei  $0,9T_c$

Als Referenztemperatur in Abb. 5.13a wurde 77,5 K gewählt, also eine Temperatur bei der  $R_s(T)$  gut durch das Zweiflüssigkeitsmodell beschrieben wird. Zunächst fallen die hohen Oberflächenwiderstände der SmBCO- und YbBCO-Filme im Vergleich zu YBCO und GdBCO auf. Diese hohen  $R_s$ -Werte können jedoch auf die bereits angesprochenen Schwierigkeiten bei der Herstellung dieser Verbindungen zurückgeführt werden. Der GdBCO-Film zeigt im Vergleich zu YBCO den erwarteten Rückgang des Oberflächenwiderstandes. Bei dieser Überlegung muß jedoch der Einfluß der kritischen Temperatur berücksichtigt

werden. Um sinnvolle Aussagen machen zu können wurde daher in Abb. 5.13b der Oberflächenwiderstand bei einer festgelegten reduzierten Temperatur von  $0,9T_C$  betrachtet. In dieser Darstellung steigt der Oberflächenwiderstand von GdBCO im Vergleich zu YBCO. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu der Vorstellung, die Auswirkungen der Seltenerdsubstitution auf den Oberflächenwiderstand durch die Variation des spezifischen Widerstands im Rahmen des phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodell beschreiben zu können.

## BCS-Analyse

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes unterhalb  $0,5T_C$  werden die experimentellen Ergebnisse mit Hilfe der BCS-Theorie ausgewertet. Nach dieser Theorie ergibt sich gemäß (5.19) für  $T < 0,5T_C$  ein exponentieller Temperaturverlauf des intrinsischen Oberflächenwiderstandes proportional zu  $\exp(-\Delta(0)/k_B T)$ . Entscheidend für die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes innerhalb der BCS-Theorie ist danach die Energielücke  $\Delta(0)$  zwischen der Fermienergie  $E_F$  und den Quasiteilchenzuständen. Die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe spielt in dem hier betrachteten Temperaturbereich keine Rolle [91]. Für  $T \rightarrow 0\text{ K}$  strebt der Oberflächenwiderstand nach Gleichung (5.19) gegen Null. Experimentell wurde jedoch stets ein Restwiderstand  $R_S(0)$  sowohl an Hochtemperatursupraleitern als auch an klassischen Supraleitern beobachtet. Zur Analyse der  $R_S$ -Ergebnisse innerhalb der BCS-Theorie wurden die Restwiderstände von den intrinsischen Oberflächenwiderständen der Proben subtrahiert.

In Abb. 5.14a ist der restwiderstandskorrigierte Oberflächenwiderstand eines GdBCO-Films, in Abb. 5.14b eines YBCO-Films logarithmisch als Funktion von  $T_C/T$  aufgetragen. Im Temperaturbereich  $T < 0,2T_C$  tritt wegen der Auflösungsgrenze der Apparatur eine starke Streuung der  $R_S(T)$ -Werte auf. Oberflächenwiderstände bei Temperaturen unterhalb  $0,2T_C$  wurden daher für die Auswertung nicht berücksichtigt. Im Temperaturbereich  $T_C/1,5 < T < T_C/5$  zeigen die Meßdaten den erwarteten linearen Verlauf. Aus der Steigung  $s$  der Ausgleichsgeraden kann der Koppelfaktor  $\Delta(0)/k_B T_C = s/\log(e)$  ermittelt werden. Für den YBCO-Film ergibt sich ein Wert von 0,53 bzw. eine Energielücke  $\Delta(0)$  von 4,1 meV bei einem Restwiderstand  $R_S(0)$  von 0,05 m $\Omega$ . Der GdBCO-Film besitzt einen Koppelfaktor  $\Delta(0)/k_B T_C$  von 0,5 bzw. eine Energielücke  $\Delta(0)$  von 4,0 meV sowie einen Restwiderstand von 0,2 m $\Omega$ . Die in der Literatur angegebenen Koppelfaktoren aus Hochfrequenzmessungen liegen bei YBCO-Filmen [78,91] in der gleichen Größenordnung. Die Koppelfaktoren weichen jedoch stark vom BCS-Wert von 1,75 ab. An YBCO-Proben wurden durch Messungen von  $dI/dV$ -Tunnelkennlinien [164], die die Zustandsdichte widerspiegeln, unterhalb 5 meV energielückenähnliche Strukturen entdeckt, was auf die Richtigkeit der durch Hochfrequenzmessungen bestimmten Koppelfaktoren hindeutet. Die Abweichungen der Koppelfaktoren vom BCS-Wert und das Auftreten von, im Vergleich zu klassischen Supraleitern, hohen Restwiderständen sprechen für ein

nicht BCS-artiges Verhalten der SEBCO-Verbindungen. Dennoch lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes bei Temperaturen von  $T_c/1,5 < T < T_c/5$  mit Hilfe der BCS-Theorie gut darstellen.

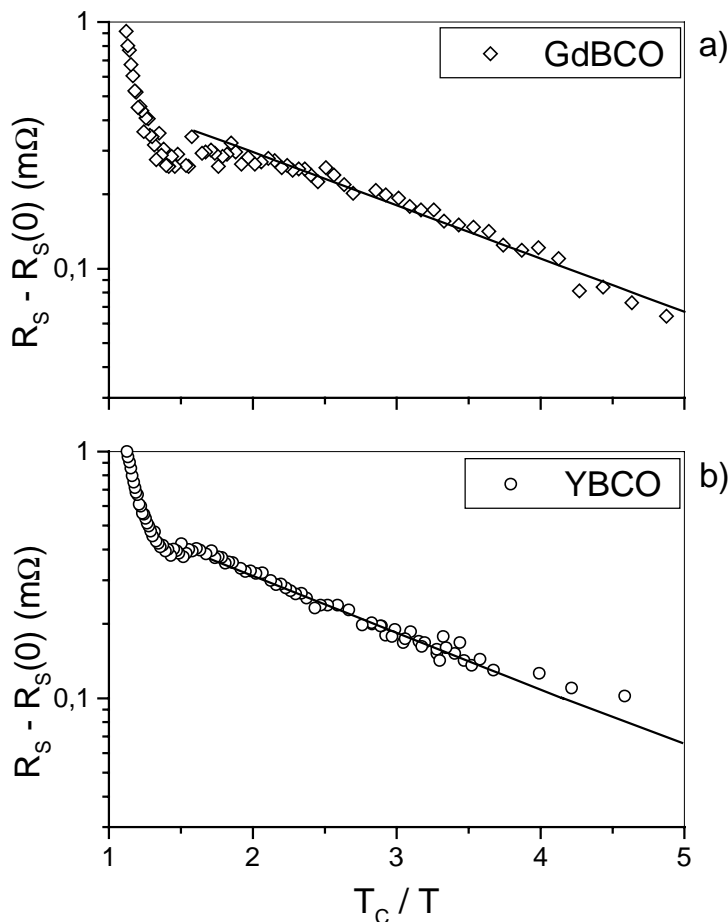


Abb. 5.14  
Restwiderstandskorrigierter  
Oberflächenwiderstand  
eines typischen  
a) GdBCO-Films  
b) YBCO-Films

### d-Wellen Paarung

Die Oberflächenwiderstände der hier untersuchten Proben zeigen nach einem starken Absinken nahe  $T_c$  einen plateauartigen Temperaturverlauf (Abb. 5.13, 5.17). Dieses Plateau wurde an YBCO-Filmen auf  $\text{LaAlO}_3$  auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [102,103,165]. Ein solches Verhalten stimmt mit dem hochreiner einkristalliner Proben überein [166-168], wobei dort in einigen Fällen sogar ein Zwischenmaximum von  $R_s(T)$  auftritt. Bei YBCO-Filmen auf Substraten deren Gitterparameter weniger gut mit denen von YBCO übereinstimmen, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ , bildete der Oberflächenwiderstand jedoch kein Plateau aus [165,169], wie in Abb. 5.15 für unterschiedliche Substrate dargestellt.

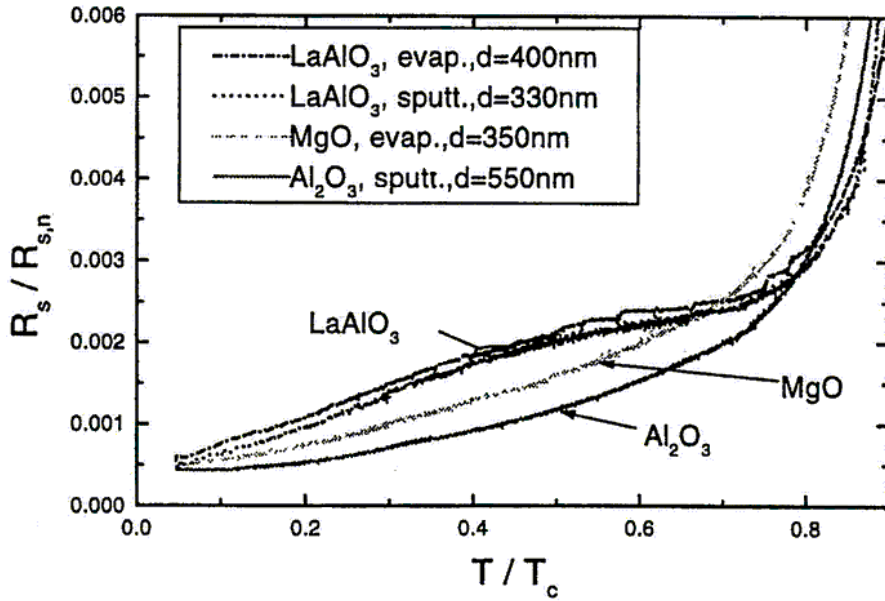


Abb. 5.15 Effektive Oberflächenwiderstände bei 19 GHz von gesputterten (sputt.) und aufgedampften (evap.) YBCO-Filmen auf unterschiedlichen Substraten nach [165]

Nach [165] ist das plateauartige Verhalten typisch für Proben hoher kristalliner Qualität. Es kann durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beschrieben werden, wobei elastische Streuung der Quasiteilchen an Störstellen und inelastische Streuung von Quasiteilchen untereinander berücksichtigt wird [168,170,171]. Nach Gleichung (5.13) verhält sich der Oberflächenwiderstand proportional zum Realteil der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit hängt im Modell des freien Elektronengases von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und der Relaxationszeit  $\tau$  ab:

$$\sigma_1 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5.32)$$

Die Quasiteilchendichte im d-Wellen-Modell zeigt unterhalb  $T_c$  ebenfalls einen starken Abfall, als Folge des Öffnens der Energielücke, erreicht aber im Gegensatz zur BCS-Theorie einen endlichen Wert. Für die Restzustandsdichte  $N(\varepsilon = 0)$  gilt Gleichung (5.33), wobei  $\Delta_0$  die maximale Energielücke darstellt.

$$N(\varepsilon = 0) = \frac{\hbar}{\pi\tau\Delta_0} \quad (5.33)$$

Die Relaxationszeit  $\tau$  ist bei  $T = 0$  allein durch die elastische Störstellenstreuung bestimmt. Für  $T > 0$  muß auch die temperaturabhängige inelastische Quasiteilchenstreuung berücksichtigt werden. Daher steigt die Streurrate mit wachsender Temperatur, und die Relaxationszeit  $\tau$  fällt.

Wegen des Öffnens der Energielücke zeigt der Oberflächenwiderstand einen starken Abfall knapp unterhalb  $T_C$ . Die weitere Temperaturabhängigkeit von  $R_S$  hängt innerhalb des oben skizzierten Modells stark von der Störstellenkonzentration ab. Für Temperaturen unterhalb etwa 80 K bewirkt der Anstieg der Relaxationszeit mit fallender Temperatur eine Zunahme der Mikrowellenabsorption, während die kleiner werdende Quasiteilchenkonzentration eine Abnahme der Verluste impliziert. Welcher dieser beiden gegenläufigen Effekte dominiert, hängt von der Relaxationszeit ab. Bei einer sehr niedrigen Störstellenkonzentration ist die Temperaturabhängigkeit der totalen Relaxationsrate ausreichend, um ein nichtmonotones Temperaturverhalten des Oberflächenwiderstandes zu erreichen. Mit weiter fallender Temperatur kann die Relaxationszeit größer als die Schwingungsperiode der Mikrowelle werden ( $\omega\tau > 1$ ). Die Quasiteilchen haben nicht mehr genügend Zeit um Streupartner zu finden. Eine Abnahme der Verluste ist die Folge. Im Limes  $T \rightarrow 0$  geht nach [168,170,171] der Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma_1$  gegen einen endlichen Wert, der im allgemeinen nicht von  $\tau$  abhängt. Nach Gleichung (5.13) kann daraus ein endlicher Oberflächenwiderstand abgeschätzt werden:

$$\sigma_1(T \rightarrow 0) = \frac{n_0 e^2}{m} \frac{\hbar}{\pi \Delta_0} = \frac{\hbar}{\pi \Delta_0 \mu_0 \lambda_L^2(0)} \quad (5.34a)$$

$$R_S(T \rightarrow 0) = \frac{\omega^2 \hbar \mu_0 \lambda_L(0)}{2\pi \Delta_0} \quad (5.34b)$$

$n_0$  bezeichnet die Anzahl der Ladungsträger oberhalb  $T_C$ . Bei einer Frequenz von 18,9 GHz, einer Eindringtiefe  $\lambda_L(0) = 200$  nm und  $\Delta_0 = 25$  meV [172] ergibt sich ein Oberflächenwiderstand  $R_S(T \rightarrow 0)$  von 16  $\mu\Omega$ .

In [171] wurde der Verlauf des Oberflächenwiderstandes mit der Temperatur durch das hier vorgestellte Modell der d-Wellen-Supraleitung dargestellt. Abb. 5.16 zeigt  $R_S(T)$  von YBCO bei 9,5 GHz für unterschiedliche Relaxationszeiten. Die Temperaturverläufe der Oberflächenwiderstände zeigen eine deutliche Zunahme der Zwischenmaxima mit steigenden Relaxationszeiten. Das beobachtete plateauartige Verhalten des Oberflächenwiderstandes ist daher ein Indiz für eine niedrige Störstellenkonzentration in den Filmen und kann als Qualitätsmerkmal für SEBCO-Schichten angesehen werden.

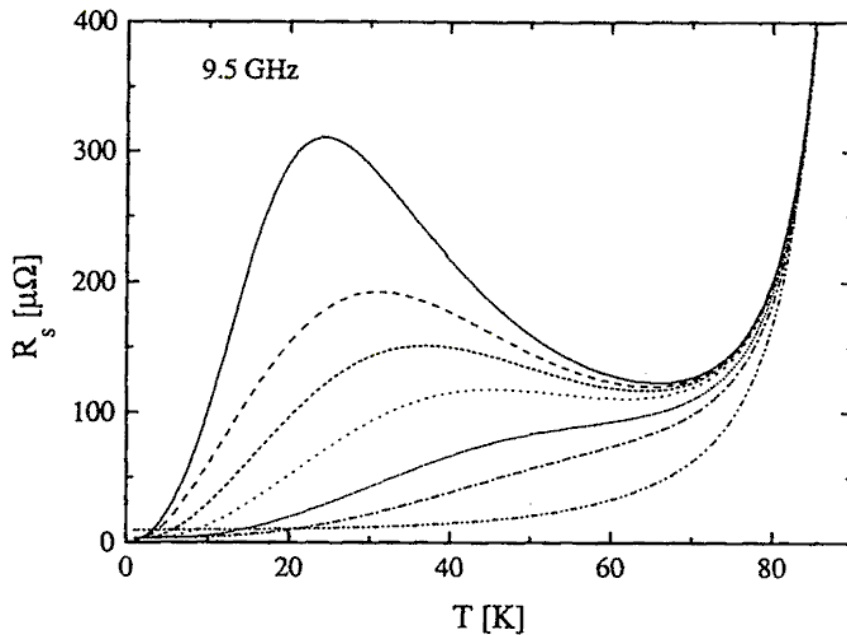


Abb. 5.16 Nach dem d-Wellen-Modell berechneter Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes für YBCO bei 9,5 GHz für unterschiedliche Relaxationszeiten [171]. Die Zwischenmaxima nehmen mit der Relaxationszeit ( $5 \cdot 10^{-14} \text{ s} \leq \tau(T = 50 \text{ K}) \leq 10^{-11} \text{ s}$ ) zu.

Der Restwiderstand der hier untersuchten YBCO- und GdBCO-Proben von  $50 \mu\Omega$  bzw.  $200 \mu\Omega$  liegt deutlich über dem vom d-Wellen-Modell vorhergesagten Wert von  $16 \mu\Omega$ . In der Literatur wurde stets von Abweichungen zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Restwiderständen berichtet [92,171], wobei die berechneten Widerstände kleiner als die gemessenen waren. Diese Diskrepanz wurde in [171] durch Defekte, wie z.B. „Weak-Links“, begründet.

### Das „Weak-Link“-Modell

Wie die vorangegangenen Diskussionen ergeben haben, kann der bei tiefen Temperaturen auftretende Restwiderstand  $R_s(0)$  weder mit dem Zweiflüssigkeitsmodell noch mit der BCS-Theorie erklärt werden. Ebenso unterscheidet sich der im d-Wellen-Modell vorhergesagte Restwiderstand deutlich von den experimentellen Ergebnissen. Daher soll  $R_s(0)$  im Rahmen des „Weak-Link“-Modells dargestellt werden [91,92]. Das Material wird als ein Netzwerk von Körnern betrachtet, die über Korngrenzen „Weak-Links“ miteinander verbunden sind. Diese „Weak-Links“ werden als Josephson-Kontakte aufgefasst. Für den temperaturabhängigen Oberflächenwiderstand gilt Gleichung (5.31). Bei der Auswertung der experimentellen Daten nach dem „Weak-Link“-Modell wurde der kapazitive Term  $(\omega/\omega_{0J})^2$  in  $\sigma_{KG}$  (vgl. 5.29) vernachlässigt, da YBCO eine Josephson-Plasmafrequenz oberhalb THz besitzt [153]. Diese Plasmafrequenz



liegt deutlich über der hier verwendeten Frequenz von 18,9 GHz. Für  $\sigma_{KG}$  gilt dann:

$$\sigma_{KG}(\omega, T) = \frac{a}{R_A} - \frac{i}{\omega} \frac{2e}{\hbar} j_{CJ}(T) \cdot a \quad (5.35)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $R_S(T)$  wird im „Weak-Link“-Modell von  $j_{CJ}(t) = j_{CJ0}(1-t)^m$  und  $\lambda_L(t) = \lambda_L(0)(1-t^4)^{-1}$  bestimmt, wobei  $j_{CJ}(t)$  die Temperaturabhängigkeit unterhalb  $T_C/2$  dominiert.

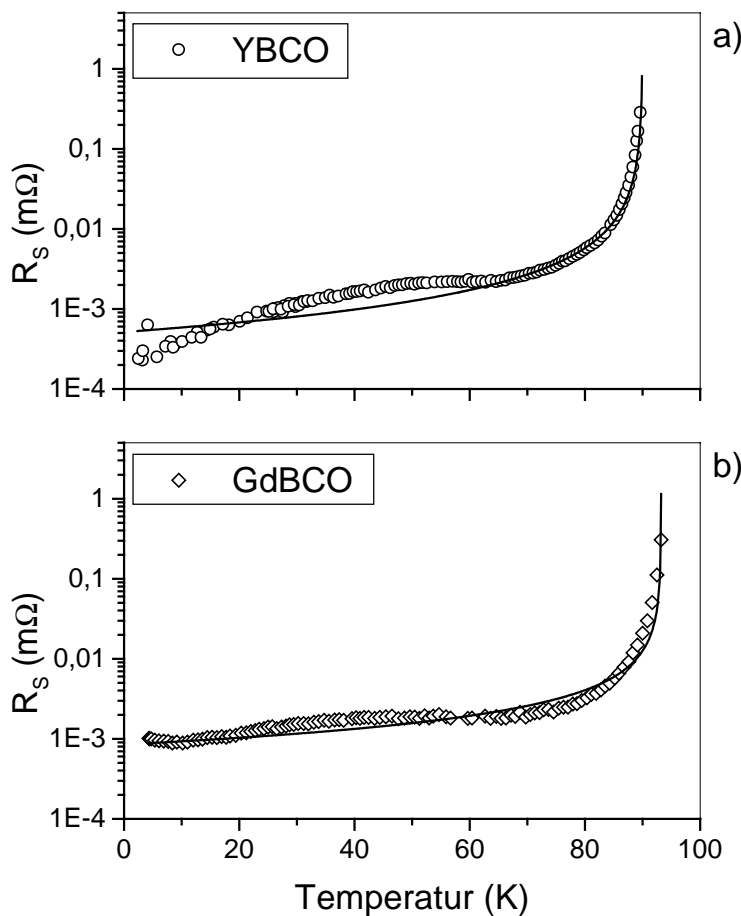


Abb. 5.17  $R_S(T)$  Werte und deren Anpassung nach dem „Weak-Link“ Modell für  
a) YBCO  
b) GdBCO

Zur Auswertung des Temperaturverlaufs von  $R_S(T)$  müssen folgende Größen berücksichtigt werden: Der mittlere Korndurchmesser („Weak-Link“-Abstand)  $a$ , der Korngrenzenwiderstand  $R_A$ , die Eindringtiefe  $\lambda_L(0)$ , die kritische Josephson-Stromdichte  $j_{CJ0}$  und der Koeffizient  $m$ . Da diese Größen nicht alle durch Iteration aus den experimentellen  $R_S(T)$ -Daten ermittelt werden können, müssen einige dieser Parameter zuvor festgelegt werden. Die Eindringtiefe  $\lambda_L(0)$  wurde auf 200 nm festgesetzt, da die Variation von  $\lambda_L(0)$  zwischen 150 nm und 300 nm nur einen zu vernachlässigenden Einfluß auf das Modellierungsergebnis hatte. Die Längenskala der Kristallite der SEBCO-Schichten kann mit Hilfe von AFM-

Aufnahmen auf eine Größenordnung von wenigen hundert nm abgeschätzt werden. Daher wurde der Weak-Link-Abstand  $a$  auf 500 nm festgesetzt. Diese Wahl ist als Festlegung der Größenordnung zu verstehen und berücksichtigt keine Unterschiede der Proben voneinander. Eine Variation von  $a$  im Bereich von mehreren hundert nm beeinflusste die Ergebnisse der Anpassungen nur minimal. Zwischen der kritischen Stromdichte über einen Korngrenzenkontakt  $j_{JC}$  und dem Widerstand über den Kontakt  $R_n$  besteht eine Korrelation:  $j_{JC} \propto 1/R_n^2$  [173]. In Anlehnung an diese Korrelation wurden die Parameter  $j_{CJ0}$  und  $R_A$  miteinander gekoppelt zu  $j_{JC0} = C/R_A^2$ , wobei von  $C = 5 \cdot 10^{-14} \text{ V}^2 \text{ cm}^2 / \text{A}$  ausgegangen wurde [173,174]. Die freien Anpassungsparameter reduzieren sich somit auf  $R_A$  und  $m$ .

In Abb 5.17a sind experimentell ermittelte Oberflächenwiderstände einer YBCO-Schicht (o) als Funktion der Temperatur und die Anpassung nach dem „Weak-Link“-Modell (-) dargestellt. In 5.17b gilt die Darstellung für einer GdBCO-Schicht. Die YBCO-Schicht hatte eine Dicke von 80 nm und ein  $T_C$  von 89,9 K, während die GdBCO-Schicht 115 nm dick war und ein  $T_C$  von 93,3 K hatte. Aus der Anpassung ergaben sich in Übereinstimmung mit Literaturangaben [92] Werte von  $R_A < 2 \text{ n}\Omega \text{ cm}^2$  und einigen  $\text{MA/cm}^2$  für  $j_{CJ0}$ . Mit Hilfe einer „Weak-Link“-Anpassung kann der Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes der Schichten über einen Bereich 4,2 K bis  $T_C$  beschrieben werden. Insbesondere ist dieses Modell in der Lage den Restwiderstand  $R_S(0)$  darzustellen, jedoch nicht das typische Plateau der  $R_S(T)$ -Werte zwischen 20 und 60 K.

### Vergleich zwischen GdBCO und YBCO

Ein Vergleich der Oberflächenwiderstände von typischen YBCO- und GdBCO-Schichten ist in Abb. 5.18a dargestellt. Hierzu wurde  $R_S(T)$  nach Korrektur der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei Temperaturen oberhalb von 70 K weist die GdBCO-Schicht einen niedrigeren Oberflächenwiderstand als die YBCO-Schicht auf. Im Bereich von ca. 70 K besitzen beide Proben den gleichen Oberflächenwiderstand. Verringert man die Temperatur weiter, so nimmt der Oberflächenwiderstand der YBCO-Probe deutlich stärker ab, als der der GdBCO-Probe. Bei 4,2 K nimmt die YBCO-Schicht schließlich einen Wert von 0,05 m $\Omega$ , die GdBCO-Schicht einen Wert von 0,2 m $\Omega$  an.

Um den Einfluß der kritischen Temperaturen auf die Oberflächenwiderstände auszuschließen, wurden in Abb. 5.18b die  $R_S$ -Werte der YBCO- und GdBCO-Schichten als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_C$  dargestellt. Beide Systeme besitzen bis zu einer Temperatur von  $0.8T_C$  den gleichen Oberflächenwiderstand, unterhalb dieser Temperatur nimmt der Oberflächenwiderstand der YBCO-Schicht deutlich niedrigere Werte an. Daher können die im Vergleich zu YBCO- niedrigeren  $R_S$ -Werte der GdBCO-Schichten oberhalb 70 K unmittelbar auf deren höhere kritische Temperaturen zurückgeführt werden. Ein entsprechendes Ergebnis wurde bei einem Vergleich des

Oberflächenwiderstandes von DyBCO- und YBCO-Schichten gefunden [175]. DyBCO-Schichten zeigten analog zu Abb. 5.18a wegen ihres höheren  $T_C$  im oberen Temperaturbereich ein niedrigeres  $R_S$  als YBCO-Schichten. Zu niedrigeren Temperaturen hin wiesen jedoch die YBCO-Schichten einen niedrigeren Oberflächenwiderstand auf.

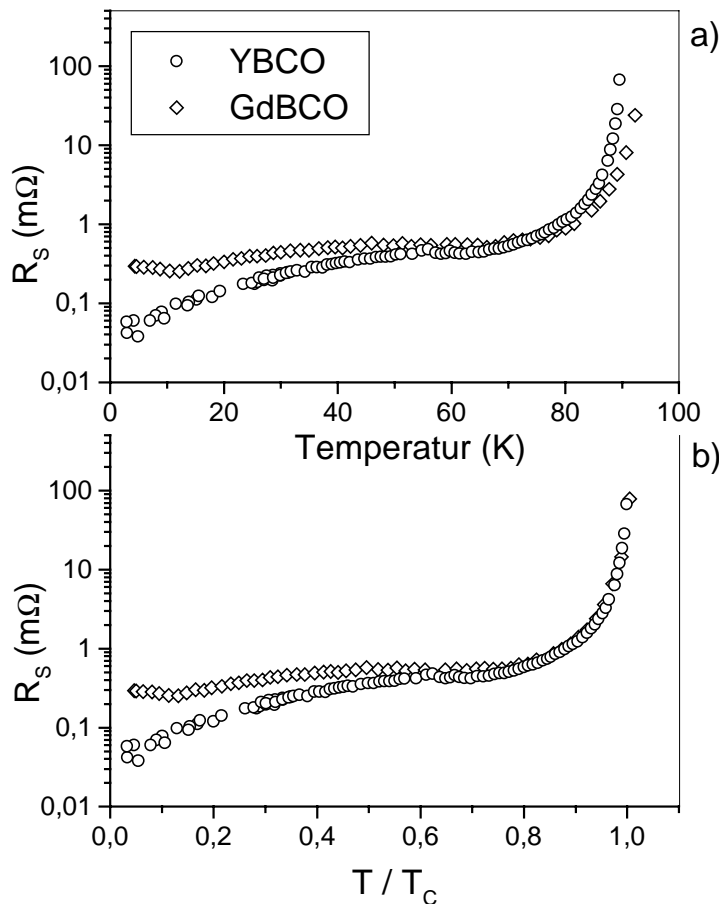


Abb. 5.18  $R_S(T)$  eines typischen YBCO- bzw. GdBCO-Films als Funktion der  
a) Temperatur  $T$   
b) Reduzierten Temperatur  $T/T_C$

Der niedrige Oberflächenwiderstand der YBCO-Filme unterhalb von  $T_C/2$  kann nicht ohne weiteres auf intrinsische Effekte zurückgeführt werden. Zwar führt die höhere Ladungsträgerkonzentration dieser Filme im Vergleich zu GdBCO nach dem d-Wellen-Modell zu einem sinkenden Restwiderstand  $R_S(T = 0)$ . Dies kann jedoch nicht den um den Faktor 4 höheren  $R_S(T = 0)$  Wert des GdBCO erklären. Mögliche Unterschiede der maximalen Energielücke  $\Delta_0$  zwischen YBCO und GdBCO, die den Oberflächenwiderstand beeinflussen könnten, sind bisher experimentell nicht erfasst. Das höhere  $R_S(T)$  der GdBCO-Filme für  $T < 0,8T_C$  könnte auch auf extrinsische Effekte, wie „Weak-Links“ zurückgeführt werden. Die schlechtere Gitterfehlpassung der GdBCO-Filme im Vergleich zu YBCO könnte eine Zunahme solcher Defekte bewirken.

Wegen des niedrigeren Oberflächenwiderstandes von GdBCO-Filmen oberhalb 70 K könnten diese Filme Vorteile für Anwendungen im Millimeterwellenbereich besitzen. Insbesondere bei der Verwendung hoher Frequenzen ist der Oberflächenwiderstand entscheidend. Durch die Verwendung von GdBCO anstelle von YBCO-Schichten werden die gleichen  $R_S$ -Werte bei höheren Betriebstemperaturen erreicht. Dies hat eine Reduzierung der Kühlleistung zur Folge, was insbesondere für die Verwendung der HTSL-Filme als Streifenresonatoren in Kommunikationssatelliten von entscheidender Bedeutung ist. Sind Temperaturen unterhalb 70 K als Betriebstemperaturen vorgesehen, so empfiehlt sich die Verwendung von YBCO-Filmen.

### Oberflächenwiderstand und kritische Stromdichte

Für die Produktion von Bauelementen aus HTSL-Material ist eine regelmäßige Qualitätskontrolle der hierfür verwendeten supraleitenden Filme nötig. Hochfrequenzmessungen an supraleitenden dünnen Filmen sind jedoch aufwendig und eignen sich nicht zur routinemäßigen Schichtcharakterisierung. Induktive Messungen der kritischen Stromdichte können im Gegensatz dazu als schnelle Kontrollmessungen verwendet werden. Eine mögliche Korrelation zwischen der kritischen Stromdichte  $j_c$  und dem HF-Parameter  $R_S$  wäre daher für Anwendungen im Bereich der Qualitätskontrolle entscheidend.

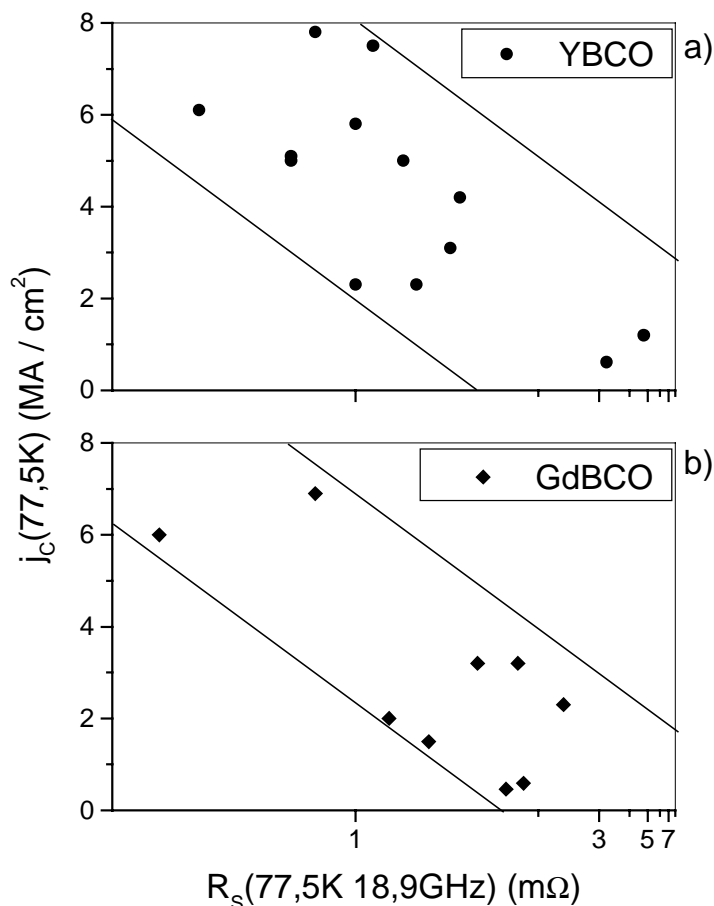


Abb. 5.19  
 $j_c(77,5 K)$  als Funktion von  
 $R_S(77,5 K, 18,9 GHz)$  für  
a) YBCO-Filme  
b) GdBCO-Filme

In Abb. 5.19 sind  $j_c(77K)$ -Werte von Filmen, die während des Optimierungsprozesses entstanden sind, in Abhängigkeit von  $R_s(77K, 18,9GHz)$  dargestellt. Hierbei wurden nur Proben verwendet, die ein  $\Delta T_c$  von 1 K oder weniger aufwiesen. Inhomogenen Schichten wurden dadurch nicht berücksichtigt. In Abb. 5.19 ist eine Tendenz zur Abnahme der kritischen Stromdichte für hohe Oberflächenwiderstände sowohl für YBCO- als auch für GdBCO-Filme erkennbar. Die Daten weisen jedoch eine starke Streuung auf, was durch die Begrenzungslinien in Abb. 5.19 hervorgehoben ist. Diese Tendenz wurde an YBCO-Proben bereits beobachtet [92]. Die niedrigen kritischen Stromdichten von Filme mit hohen Oberflächenwiderständen lassen vermuten, daß diese beiden Größen, wie im „Weak-Link“-Modell vorhergesagt, miteinander verknüpft sind. Auf Grund der starken Streuung der Daten, ist es jedoch fraglich ob die beobachtete Korrelation für die regelmäßige Qualitätskontrolle in der Produktion von Bauelementen aus HTSL-Material ausgenutzt werden kann.

## 6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß des Seltenerdelements auf die elektrischen Transporteigenschaften dünner SEBCO-Schichten zu untersuchen. Auf Grund möglicher Anwendungen von HTSL-Schichten als Streifenresonatoren in der Hochfrequenztechnik wurde der Einfluß der SE-Substitution auf das Hochfrequenzverhalten der Schichten betrachtet und Korrelationen zwischen elektrischen Transportgrößen und Oberflächenwiderständen untersucht.

Ausgehend von den guten Erfahrungen bei der Herstellung epitaktischer YBCO-Schichten durch Kathodenzerstäubung in invertierter Zylindergeometrie wurden in der vorliegenden Arbeit alle untersuchten Systeme mit dieser Technik hergestellt. Um eine möglichst große Variation der Ionenradien zu erfassen, wurden als SE-Elemente Yb, Y, Gd und Sm verwendet. Die Depositionsparameter konnten jedoch nicht von einem Material auf ein anderes übertragen, sondern mußten für alle Materialien individuell optimiert werden. Allerdings konnten nur GdBCO- und YBCO-Schichten mit guten Eigenschaften reproduzierbar hergestellt werden. Bei YbBCO-Schichten konnten keine Substrattemperaturen oberhalb 780°C verwendet werden. Bei dieser Temperatur und der verwendeten Beschichtungsatmosphäre befindet sich YbBCO an seiner Stabilitätsgrenze. Da der spezifische Widerstand mit steigender Depositionstemperatur bis 780°C abnahm, ist zu vermuten, daß die YbBCO-Schichten nicht optimal hergestellt wurden. Bei der Herstellung von SmBCO-Schichten traten häufig breite Übergänge in den supraleitenden Zustand ( $\Delta T_C$ ) auf. Als Ursache hierfür kommen Gitterplatzwechsel zwischen Sm und Ba in Frage.

Um eine Beeinflussung der Ergebnisse der SE-Substitution durch einen unterschiedlichen Sauerstoffgehalt in den verschiedenen Systemen zu vermeiden, sollten alle SEBCO-Schichten den gleichen Sauerstoffgehalt aufweisen. Der Sauerstoffgehalt läßt sich in dünnen Schichten jedoch nicht präzise einstellen. Aus diesem Grund wurde die Anreicherung der SEBCO-Schichten mit Sauerstoff für die einzelnen Systeme optimiert, wobei eine möglichst hohe Sauerstoffkonzentration angestrebt wurde. Da der Sauerstoffgehalt der SEBCO-Schichten nicht direkt bestimmt werden kann, wurde er mit unterschiedlichen Methoden abgeschätzt. Danach lag der Sauerstoffgehalt  $x$  der Schichten aller untersuchten Systeme bei  $6,99 \geq x \geq 6,95$ .

Die Qualität der c-Achsen-Ausrichtung wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht, wobei sich Mosaikbreiten  $\Delta\omega < 0,33^\circ$  für alle optimierten Proben ergaben. Bei Untersuchungen der c-Achsen-Gitterkonstanten wurde ein Anstieg mit wachendem Ionenradius des SE-Elements beobachtet, der sich mit Resultaten an Volumenproben deckt.

Die kritische Temperatur  $T_C$  der SEBCO-Schichten steigt, analog zu Volumenproben, mit wachsendem Radius des SE-Ions. Diese  $T_C$ -Erhöhung weist nach [22,12] auf eine Reduzierung der Defektelektronenkonzentration in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene hin. Valenzbindungsrechnungen und Hallmessungen zeigen ebenfalls eine Verringerung der zum elektrischen Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträgerzahl mit dem Radius des SE-Ions.

Der spezifische Widerstand der Schichten zeigt, analog zu Sinterproben, einen Anstieg mit dem Ionenradius des SE-Elements. Eine Ausnahme stellten YbBCO-Schichten dar, deren hoher spezifischer Widerstand wohl auf die bereits angesprochenen Depositionsprobleme bei hohen Substrattemperaturen zurückzuführen ist. Da sich die Anzahl der zum elektrischen Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträger mit wachsendem Radius des SE-Ions verringert, ist die Zunahme des spezifischen Widerstands im einfachen Bild des freien Elektronengases verständlich.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die kritische Stromdichte beobachtet. Mit Ausnahme von YbBCO-Schichten sank die kritische Stromdichte mit zunehmendem Radius des SE-Ions. Auf Grund der hohen kritischen Stromdichten im Bereich von einigen  $\text{MA/cm}^2$  stellen „Weak-Links“ offenbar keine Schwachstellen für den supraleitenden Strom dar. Da die Pinningkraft eines Punktdefekts proportional zur Anzahl der mobilen Ladungsträger ist, setzten mit wachsendem Radius des SE-Ions, d.h. sinkender Ladungsträgerkonzentration, Flußschlauchbewegungen bei niedrigeren Strömen ein, und die kritische Stromdichte sinkt.

Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes dünner YBCO- und GdBCO-Schichten ergab, daß keines der vorgestellten Modelle das Verhalten von  $R_S(T)$  vollständig beschreiben kann. Mit Hilfe des phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodells läßt sich  $R_S(T)$  für  $T_C > T > 0,8T_C$  darstellen. Hierbei kann die London Eindringtiefe  $\lambda_L(0)$  iterativ bestimmt werden. Für YBCO ergab sich ein  $\lambda_L(0)$  von 200 nm und für GdBCO von 300 nm. Starke Abweichungen der experimentellen Daten von diesem Modell wurden jedoch für niedrigere Temperaturen festgestellt. Insbesondere wurde keine Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von der Normalleitfähigkeit und somit vom Radius des SE-Elements beobachtet. Eine Beschreibung des Temperaturverlaufs von  $R_S(T)$  durch das BCS-Modell ist im Bereich  $T_C/1,5 < T < T_C/5$  möglich. Eine Anpassung an die experimentellen Daten liefert die Energielücke  $\Delta(0)$  zwischen dem supraleitenden Grundzustand und den Quasiteilchenzuständen. Hierzu muß der für HTSL-Materialien typische Restwiderstand  $R_S(0)$  subtrahiert werden. Die so ermittelten Koppelfaktoren weichen stark vom BCS-Wert ab. Mit Hilfe des „Weak-Link“-Modells ließ sich zwar  $R_S(T)$  für einen weiten Temperaturbereich ( $T < T_C$ ) darstellen, das typische Plateau der  $R_S(T)$ -Werte zwischen 20 und 60 K konnte aber nicht erfaßt werden. Erst die Annahme einer d-Wellen-Symmetrie führte zu einer Erklärung dieses Verhaltens.

Um das Anwendungspotential der GdBCO- und YBCO-Schichten in der Hochfrequenztechnik abschätzen zu können, wurde der Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes beider Systeme miteinander verglichen. GdBCO-Schichten zeigen ab 70 K wegen ihrer höheren kritischen Temperatur einen niedrigeren Oberflächenwiderstand als vergleichbare YBCO-Schichten. Zu niedrigeren Temperaturen hin weisen jedoch die YBCO-Schichten ein niedrigeres  $R_S$  auf.

Diese kleinen Effekte können für HF-Anwendungen entscheidend sein, da ab 70 K durch die Verwendung von GdBCO- anstelle von YBCO-Schichten die gleichen  $R_S$ -Werte bei höheren Betriebstemperaturen erreicht werden. Die damit verbundene Reduzierung der Kühlleistung ist insbesondere für die Anwendung der HTSL-Schichten als Streifenresonatoren in Kommunikationssatelliten von großer Bedeutung. Sind Temperaturen unterhalb 70 K als Betriebstemperaturen vorgesehen empfiehlt sich die Verwendung von YBCO-Schichten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß sich die Bedingungen zur Herstellung dünner SEBCO-Schichten von Material zu Material unterscheiden und daß die Schichten bei Substitution des SE-Elements in Bezug auf ihre elektrischen Transporteigenschaften wie Volumenproben reagieren. Durch Kathodenzerstäubung hergestellte YBCO- und GdBCO-Schichten zeichnen sich durch sehr niedrige Oberflächenwiderstände aus. Welches Material für die Herstellung von Streifenresonatoren am besten geeignet ist, hängt von der Temperatur ab, bei der der Resonator betrieben werden soll.



## Literaturverzeichnis

- 1 B. W. Veal, A. P. Paulikas,  
Physica C **184** 321 (1991)
- 2 S. Kittelberger, U. Bolz, R. P. Huebener, B. Holzapfel, L. Mex,  
Physica C **302** 93 (1998)
- 3 H. F. Poulsen, N. H. Andersen, J. V. Andersen, H. Bohr, O. G. Mortisen,  
Nature **349** 594 (1991)
- 4 H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn,  
Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Yu Baikov,  
Physica C **267** 191 (1996)
- 5 H. Haugerud, G. Uimin, W. Selke,  
Physica C **275** 93 (1997)
- 6 R. P. Gupta, M. Gupta  
Phys. Rev. B **47** 2795 (1993)
- 7 R. Auer, R. Schneider,  
J. Appl. Phys. **81** 3237 (1997)
- 8 T. Zenner  
FZKA 5907 (1997)
- 9 S. Kittelberger, O. M. Stoll, R. P. Huebener,  
Supercond. Sci. Technol. **11** 744 (1998)
- 10 J. E. Hirsch, F. Marsiglio,  
Physica C **195** 355 (1992)
- 11 G. Uimin, J. Rossat-Mignod,  
Physica C **199** 251 (1992)
- 12 J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen,  
Phys. Rev. B **51** 12911 (1995)
- 13 Y. Sun, G. Strasser, E. Gronik, X. Z. Wang,  
Physica C **233** 14 (1994)
- 14 G. Xiao, N. S. Rebello,  
Physica C **211** 433 (1993)

- 15 K. Hatada, H. Shimizu,  
Physica C **304** 89 (1998)
- 16 Y. Tokura, J.B. Torrance, T C. Huang, A. I. Nazzal,  
Phys. Rev. B **38** 7156 (1988)
- 17 C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, A. K Santra, V. Mauivannan,  
Physica C **174** 11 (1991)
- 18 Y. Xu, M. Suenaga, J. Tafto, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbough, P. Zolliker,  
Phys. Rev. B **39** 6667 (1989)
- 19 J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull,  
M. Eibschultz, S. A. Sunshine,  
Phys. Rev. B **37** 7458 (1988)
- 20 V. N Narozhnyi, V. N Vochetov  
Phys. Rev. B **53** 5856 (1996)
- 21 C. Meingast, B. Blank, H. Bürkle, B. Obst, T. Wolf, H. Wühl,  
V. Sevamanickam, K. Salama,  
Phys. Rev. B **41** 11299 (1990)
- 22 J. G. Lin, C. Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao, J. C. Ho,  
Phys. Rev. B **51** 12900 (1990)
- 23 O. Kraut, C. Meingast, B. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt,  
H. Wühl,  
Physica C **205** 139 (1993)
- 24 J. Mannhart, D. G. Scholm, J. G. Bednorz, K.A Müller,  
Phys. Rev. Lett. **67** 2099 (1991)
- 25 R. Auer,  
FZKA 5959 (1997)
- 26 R. Aidam,  
FZKA 6226 (1999)
- 27 R. Aidam, R. Schneider,  
Physica C **328** 21 (1999)
- 28 J. Mannhart, J. G. Bednorz, K. A Müller, D. G. Scholm,  
Z. Phys. B **83** 307 (1991)

- 29 Y. Iye,  
in *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed.  
D. M. Ginsberg, World Scientific Publishing, Singapore (1992)
- 30 S. C. Zhang,  
*Science* **275** 1089 (1997)
- 31 W. Guan, J. C. Chen, S. H. Cheng,  
*Phys. Rev. B* **54** 3580 (1996)
- 32 W. Guan, J. C. Chen, S. H. Cheng, Y. Xu  
*Phys. Rev. B* **54** 6758 (1996)
- 33 Y. X. Jia, J. Z. Lin, A. Matsushita, M. D. Lan, P. Klavius, R. N. Shelton,  
*Phys. Rev. B* **46** 11754 (1992)
- 34 J. C. Chen, Y. Xu, M. K. Wu, W. Guan,  
*Phys. Rev. B* **53** 5839 (1996)
- 35 X. Chen, J. Sha, Z. Xu, Z. Jiao, Q. Zhang,  
*Physica C* **282-287** 797 (1997)
- 36 G. V. M. Williams, J. L. Tallon  
*Physica C* **258** 41 (1996)
- 37 Y. Xu, S.S Ata-Allah, M. G. Berger, O. Glück  
*Phys. Rev. B* **53** 15245 (1996)
- 38 S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Lee, M. Croft, W. L. McLeen, H. Zhen,  
L. Rebersky, S. Horn,  
*J. Appl. Phys.* **63** 4187 (1988)
- 39 B. Büchner, U. Calließ, H. D Jostarndt, W. Schlabitz, D. Wohlleben,  
*Solid State Comm.* **73** 357 (1990)
- 40 T. J. Kistenmacher,  
*Solid State Comm.* **65** 981 (1988)
- 41 S. V. Solmoylenkov, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul  
*Physica C* **278** 49 (1997)
- 42 W. Buckel,  
*Supraleitung Grundlagen und Anwendungen*, 5. Auflage, VCH (1994)

- 43 J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Sonderholm, K. L. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Serge, K. Zhang, S. Kleefisch,  
Phys. Rev. B **36** 3608 (1987)
- 44 J. R. Cooper, S. D. Oertelli, A. Carrington, J. W. Loram  
Phys. Rev. B **44** 12086 (1991)
- 45 J. R. Waldram,  
Superconductivity of Metals and Cuprates, IOP Publishing Ltd. (1996)
- 46 A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov, N. F. Mott,  
Phys. Rev. Lett. **77** 4796 (1996)
- 47 D. Y. Xing, C. S. Ting,  
Phys. Rev. B **38** 5134 (1988)
- 48 T. A. Friedmann M. W. Rabin, J. Giapintzakis, J. P. Rice, D. M. Ginsberg,  
Phys. Rev. B **42** 6217 (1990)
- 49 M. Ohkubo,  
Solid State Comm. **74** 785 (1990)
- 50 K. Zhang, D. A. Bonn, S. Kamal, R. Liang, D. J. Baar, W. N. Hardy, D. Basov, T. Timusk,  
Phys. Rev. Lett. **73** 2484 (1994)
- 51 R. Gagnon, S. Pu, B. Ellman, L. Taillefer  
Phys. Rev. Lett. **78** 1976 (1997)
- 52 V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb, G. Müller-Vogt,  
Phys. Rev. B. **52** R15727 (1995)
- 53 R. Hauff, V. Breit, H. Claus, D. Herrmann, A. Knierim, P. Schweiss, H. Wühl, A. Erb, G. Müller-Vogt,  
Physica C **235-240** 1953 (1994)
- 54 U. Tusch, P. Schweiss, R. Hauff, O. Obst, Th. Wolf, H. Wühl  
Journal of Low Temp. Phys. **117** 951 (1999)  
P. Schweiss, Private Mitteilungen
- 55 J. L. Tallon  
Physica C **168** 85 (1990)

- 56 J. D. Brown  
J. of. Solid State Chem. **82** 122 (1989)
- 57 J. D. Brown  
J. of. Solid State Chem. **90** 155 (1991)
- 58 B. Wuyts, V. V. Mushchalkov, Y. Bruynseraede,  
Phys. Rev. B. **53** 9418 (1996)
- 59 N. Y. Chen, V. C. Matijasevic, J. E. Mooij, D. van der Marel,  
Phys. Rev. B. **50** 16125 (1994)
- 60 A. Fuchs, W. Prusseit, P. Berberich, H. Kinder  
Phys. Rev. B. **53** R14745 (1996)
- 61 H. Claus, U. Gebhard, G. Linker, K. Röhberg, S. Riedling, J. Franz, T. Ishida,  
A. Erb, G. Müller-Vogt, H. Wühl,  
Physica C **200** 271 (1992)
- 62 H. Claus, M. Braun, A. Erb, K. Röhberg, B. Runtsch, H. Wühl, G. Bäuchle,  
P. Schweib, G. Müller-Vogt, H. v. Löhneysen,  
Physica C **198** 42 (1992)
- 63 S. Yang, H. Claus, B. W. Veal, R. Wheeler, A. P. Paulikas, J. D. Downey,  
Physica C **193** 243 (1992)
- 64 T. Wolf  
Private Mitteilungen
- 65 H. C. Yang, M. H. Hsieh, H. H. Sung, C. H. Chen, H. E. Horng, Y. S. Kau,  
H. C. Chen, J. C. Jao,  
Phys. Rev. B **39** 9203 (1989)
- 66 F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis,  
Physica C **295** 235 (1998)
- 67 K. Yamamoto, B. M. Lairson, J. C. Bavman, T. H. Gebolle  
J. Appl. Phys. **69** 7189 (1991)
- 68 J. R. Gavaler, J. Talvacchio, R. W. Weinert,  
IEEE Transactions on Appl. Superconductivity **5** 1173 (1995)
- 69 R. Feenstra, D. K. Christen, C. E. Klabunde, J. D. Budai  
Phys. Rev. B **45** 7555 (1992)

- 70 M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, S. Yoo,  
Supercond. Sci. Technol. **9** 1015 (1991)
- 71 R. D. Shannon  
Acta Crystallogr. **A32** 751 (1976)
- 72 M. Guillaume, P. Allenspach, W. Heuggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub,  
P. Fischer, A. Furrer, V. Trounov,  
J. Phys.: Condens. Matter **6** 7963 (1994)
- 73 M. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer,  
A. Furrer,  
Z. Phys. B **90** 13 (1993)
- 74 P. C. Jana, R. C. Bhuniya,  
Solid State Comm. **87** 731 (1993)
- 75 A. Seidel,  
KfK 4665 (1989)
- 76 Int. Tables for X-Ray Crystallography,  
The Kynoch Press, Bermingham (1968)
- 77 K. Kopitzki  
Einführung in die Festkörperphysik, Teubner Studienbücher, 3. Auflage,  
Stuttgart (1993)
- 78 R. Aidam,  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995)
- 79 T. Burmann,  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1993)
- 80 G. Linker, E. Brecht, J. Geerk, R. Henn, O. Meyer, F. Ratzel, J. Reiner,  
J. Remmel, R. Smithey, M. Strikovsky,  
J. Alloys Compounds **195** 263 (1993)
- 81 Bergmann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 6,  
WdeG, New York (1992)
- 82 W. K. Chu, J. W. Mayer, N.A. Nicolet,  
Backscattering Spectroscopy, Academic Press, New York (1978)
- 83 J. F Ziegler, W. K. Chu,  
Energy Loss and Backscattering of He-Ions in Matter, RC 4288 (1973)

- 84 G. Linker,  
KfK 3146 (1981)
- 85 C. Hamann, M. Hietschel,  
Raster-Tunnel-Mikroskopie, Akademie-Verlag, Berlin (1991)
- 86 P. Schneider,  
KfK 5563 (1995)
- 87 C. V. Windte,  
KfK 5189 (1993)
- 88 W. K. Schomburg, M. Heidinger, G. Nöther, J. Reiner, V. Windte,  
W. Schauer, K. Kadel,  
Cryogenics **31** 366 (1991)
- 89 L. Alff, G. M. Fischer, R. Gross, F. Kober, A. Beck, K. D. Husemann,  
T. Nissel, F. Schmidl, C. Burckhardt,  
Physica C **200** 277 (1992)
- 90 A. M. Campbell, J. E. Evetts,  
Critical Currents in Superconductors, Taylor & Francis Ltd. (1972)
- 91 H. Kittel,  
FZKA 5645 (1995)
- 92 R. Schwab,  
FZKA 6331 (1999)
- 93 N. Klein, H. Chaloupka, G. Müller, S. Orbach, H. Piel, B. Roos, L. Schultz,  
U. Klein, M. Peininger,  
J. Appl. Phys. **67** 6940 (1990)
- 94 J. D. Jackson,  
Klassische Elektrodynamik, 2. Auflage, WdeG, New York (1983)
- 95 G. Godel, N. Gold, J. Hasse, J. Bock, J. Halbritter,  
Supercond. Sci. Technol. **7** 745 (1994)
- 96 V. Reichert, J. Hasse,  
Z. Phys. **254** 10 (1972)
- 97 A. G. Zaitzev, R. Kutzner, R. Wördenweber, A. Kaiser, M. A. Hein, G. Müller,  
Journal of Superconductivity **11** 361 (1998)

- 98 N. Klein, G. Müller, H. Piel, B. Roas, L. Schulz, U. Klein, M. Peiniger,  
Appl. Phys. Lett. **54** 754 (1989)
- 99 R. Schwab, R. Spörl, P. Severloh, R. Heidinger, J. Halbritter,  
Applied Superconductivity **158** 61 (1997)
- 100 S. Hensen, G. Müller, C. T. Riek, K. Scharnberg,  
Phys. Rev. B **56** 6237 (1997)
- 101 T. Imai, T. Sakakibara, Y. Kobayashi  
IEICE Trans. Electron. **E76** 1275 (1993)
- 102 N. Klein, U. Dähne, U. Poppe, N. Tellmann, K. Urban, S. Orbach, S. Hensen,  
G. Müller, H. Piel,  
Journal of Superconductivity **5** 195 (1992)
- 103 N. Klein, U. Poppe, N. Tellmann, H. Schulz, W. Evers, U. Dähne, K. Urban,  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **3** 1102 (1993)
- 104 V. B. Braginsky, C. S. Ilchenko, K. S. Bagdassarov,  
Phys. Lett. A **120** 300 (1987)
- 105 G. Link,  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- 106 H. Meinke, F. W. Gundlach,  
Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Springer (1986)
- 107 K. Numsen,  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- 108 E. K. Hollman, O. G. Vendick, A. G. Zaitzev, B. T. Melekh,  
Supercond. Sci. Technol. **7** 609 (1994)
- 109 J. G. Lopez, J. Siejka, L. M. Mercandalli, R. Bisaro, M. G. Blanchin,  
V. Teodorescu,  
Physica C **275** 65 (1997)
- 110 X. X. Xi, G. Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey,  
B. Strehlau, F. Weschenfelder, J. Geerk,  
Z. Phys. B **74** 13 (1989)
- 111 H. C. Freyhardt, R. Flückiger, M. Peuckert,  
High Temperature Superconductors, Materials Aspects Vol I,  
Informationsgesellschaft Verlag (1990)



- 112 A. M. T. Bell,  
Supercond. Sci. Technol. **3** 55 (1990)
- 113 J. Nelstrop, J. MacManus-Driscoll,  
EUCAS'99 technical session **12-3** 177 (1999)
- 114 M. Badaye, F. Wang, Y Kanke, K. Fukushima, T. Morshita,  
Appl. Phys. Lett. **66** 2131 (1995)
- 115 S. Tahekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa, N. Iyi,  
Japanese Journal of Applied Physics **26** L2076 (1987)
- 116 M. Salluzzo, I. Maggio-Aprile, O. Fischer,  
Appl. Phys. Lett. **73** 683 (1998)
- 117 M. Michaelis, E. A. Irene, O. Auciello, A. R. Kraus,  
J. Appl. Phys. **83** 7736 (1998)
- 118 S. Kittelberger, U. Bolz, R. P. Huebener, B. Holzapfel, L. Mex,  
R. A. Schwarzer,  
Physica C **312** 7 (1999)
- 119 J. L. Tallon, B. E. Mellander,  
Science **258** 781 (1992)
- 120 M. Kläser, J. Kaiser, F. Stock, G. Müller-Vogt, A. Erb,  
Physica C **306** 188 (1998)
- 121 R. A. Gunasekaran, B. Hellebrand, P. L Steger,  
Physica C **270** 25 (1996)
- 122 N. Chikumoto, S. Ozawa, S. I. Yoo, N. Hayashi, M. Murakami,  
Physica C **278** 187 (1997)
- 123 A. Erb, J. Y. Genaud, M. Dhalle, F. Marti, E. Walker, R. Flükiger,  
Appl. Supercond. **158** 1109 (1997)
- 124 K. Fueki, K. Kitazawa, K. Kishio, T. Hasegawa  
Reviews of Solid State Science **2** 219 (1988)
- 125 F. Prado, A. Coneiro, A. Serquis  
Physica C **295** 235 (1998)

- 126 N. G. Chew, J. A. Edwards, R. G. Humphreys, J. S. Satchell,  
S. W. Goodyear, B. Drew, N. J. Exon,  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **5** 1167 (1995)
- 127 E. Kaldis, J. Röhler, E. Liarokapis, N. Poulakis  
Phys. Rev. Lett. **79** 4894 (1997)
- 128 H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski,  
W. F. Peck jr.  
Phys. Rev. Lett. **69** 2975 (1992)
- 129 M. Strikovsky, G. Linker, S. Gaponov, L. Mazo, O. Meyer,  
Phys. Rev. B **45** 12522 (1992)
- 130 G. Linker, X. Xue  
Private Mitteilungen
- 131 J. S. Schilling, S. Klotz,  
in Physical Properties of High Temperature Superconductors III,  
ed. Ginsberg 112
- 132 S. Ramesh, M. S. Hegde,  
Physica C **230** 135 (1994)
- 133 S. L. Bud'ko, J. Guimpel, O. Nakamura, M. B. Maple, I. K. Schüller  
Phys. Rev. B **46** 1257 (1992)
- 134 J. L. Birman, J. P. Lu,  
Phys. Rev. B **39** 2238 (1989)
- 135 R. Schneider  
Private Mitteilungen
- 136 J. Mannhart, A. Kleinsasser,  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **275** 549 (1992)
- 137 S. Jin, R. A. Fastnacht, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood,  
Phys. Rev. B **37** 5828 (1988)
- 138 C. J. Corter, H Casimir,  
Phys. Z **35** 963 (1934)
- 139 C. J. Corter,  
Progress in Low Temperature Physics, North-Holland, Amsterdam (1955)

- 140 T. van Duzer,  
Principle of Superconducting Devices and Curcuits, Elsevier,  
New York (1981)
- 141 J. Schutzmann et. al.,  
Europhysics Letters **8** 679 (1989)
- 142 J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer,  
Phys. Rev. **108** 1175 (1957)
- 143 D. C. Mattis, J. Bardeen,  
Phys. Rev. **111** 412 (1958)
- 144 A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. M. Khalatnikov,  
Zh. Eskp. Teor. Fiz. **35** 265 (1958)
- 145 J. P. Turneaure, J. Halbritter, H. A. Schwettman,  
J. Superconductivity **4** 341 (1991)
- 146 J. P. Turneaure,  
Dissertation, Stanford University (1967)
- 147 J. Halbritter,  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1969)
- 148 K. A. Müller,  
Nature **377** 133 (1995)
- 149 M. R. Beasley,  
IEEE Transactions an Applied Superconductivity **5** 141 (1995)
- 150 J. R. Schrieffer,  
Solid State Communications **92** 129 (1994)
- 151 N. Klein, N. Tellmann, H. Schulz, K. Urban, S. A. Wolf K. Z. Kresin,  
Phys. Rev. Lett. **71** 3355 (1993)
- 152 D. A. Bonn, R. Liang, T. M. Riseman, D. J. Baar, D. C. Morgan, K. Zhang,  
P. Dosanjn, T. L. Duty, A. MacFarlane, G. D. Morris, J. H. Brewer,  
W. N. Hardy, C. Kallin, A. J. Berlinsky,  
Phys. Rev. B **47** 11314 (1993)
- 153 T. L. Hylton  
Dissertation, University Stanford (1991)

- 154 G. Müller, N. Klein, A. Brust, H. Chaloupka, M. Hein, S. Orbach, H. Piel, D. Reschke,  
Journal of Superconductivity **3** 235 (1990)
- 155 T. L. Hylton, A. Kapitulnik, M. Beasley, J. P. Carini, L. Drabeck, G. Grüner,  
Appl. Phys. Lett. **53** 1343 (1988)
- 156 J. Halbritter,  
Journal of Superconductivity **8** 691 (1995)
- 157 J. Halbritter,  
Phys. Rev. B **48** 9735 (1993)
- 158 J. Halbritter  
J. Appl. Phys. **71** 339 (1991)
- 159 J. Halbritter  
J. Appl. Phys. **68** 6315 (1990)
- 160 J. Halbritter,  
Journal of Superconductivity **5** 331 (1992)
- 161 J. Jacobs, K. Numsen, R. Schwab, R. Heidinger, J. Halbritter,  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **7** 1917 (1997)
- 162 J. Halbritter,  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **7** 1169 (1997)
- 163 M. Tinkham,  
Introduction to Superconductivity, McGraw-Hill (1996)
- 164 J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, Q. Li, R. L. Wang, X. X. Xi,  
Physica C **162-164** 837 (1989)
- 165 R. Wördenweber, J. Einfeld, R. Kutzner, A. G. Zaitsev, M. A. Hein, T. Kaiser,  
G. Müller,  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **9** 2486 (1999)
- 166 D. A. Bonn, K. Zhang, R. Liang, D. J. Baar, D. C. Morgan, W. N. Hardy,  
Journal of Superconductivity **6** 219 (1993)
- 167 M R. Turin,  
Journal of Superconductivity **4** 381 (1998)

- 168 A. Hosseini, R. Harris, S. Kamal, P. Dosanjh, J. Preston, R. Liang,  
W. N. Hardy, D. A. Bonn,  
Phys. Rev. B **60** 1349 (1999)
- 169 A. Porch, J. R. Powell, M. J. Lancaster, J. A. Edwards, R. G. Humphreys,  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **5** 1987 (1995)
- 170 P. J. Hirschfeld, W. O. Putikka, D. J. Scalapino  
Phys. Rev. Lett. **71** 3705 (1993)
- 171 C. Zuccaro  
Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1999)
- 172 S. M. Quinlan, D. J. Scalapino, Bulut  
Phys. Rev. B **50** 10250 (1994)
- 173 S. E. Russek, D. K. Lathorp, B. H. Moeckly, R. A. Buhrman, D. H. Shin,  
Appl. Phys. Lett. **57** 1155 (1990)
- 174 R. Schwab  
Private Mitteilungen
- 175 K. Irgmaier, S. Drexler, R. Semerad, H. Kinder,  
EUCAS`99 technical session **16.83** 230 (1999)