



**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH**

Institut für Festkörperforschung

**Grenzschichteffekte an Hochtemperatur-  
supraleiterschichtsystemen**

von

Jürgen Schubert

Jül-2363

Juni 1990

ISSN 0366-0885

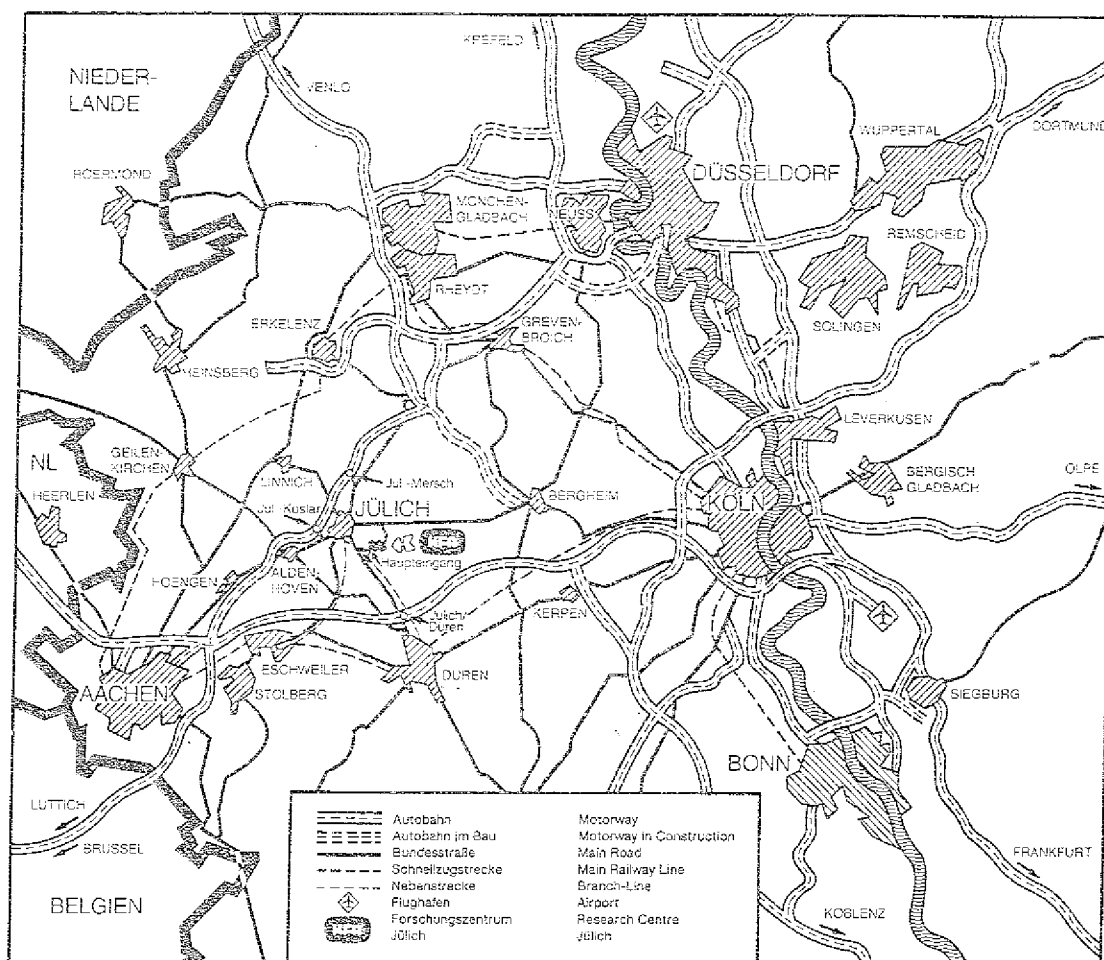
2000

1. The first part of the paper is devoted to the study of the

2. The second part of the paper is devoted to the study of the

3. The third part of the paper is devoted to the study of the

4. The fourth part of the paper is devoted to the study of the



Als Manuskript gedruckt

**Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2363**  
 Institut für Festkörperforschung Jül-2363  
 D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH  
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
 Telefon: 0 24 61/61-0 · Telefax: 0 24 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d



# **Grenzschichteffekte an Hochtemperatur- supraleiterschichtsystemen**

von  
Jürgen Schubert



## Abstract

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  und anderen Substraten beschrieben. Hierzu wurde ein unkonventionelles Sputterverfahren verwendet. Im Gegensatz zu anderen Methoden wird bei diesem Herstellungsprozeß in einem sehr hohem Druck von 1 - 6 mbar reinem Sauerstoff gesputtert.

In dieser Arbeit wurden Grenzflächeneffekte zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und verschiedenen Substratarten sowie zu unterschiedlichen Deckschichten untersucht. Zu diesem Zweck wurden dünne Filme mit einer Schichtdicke  $d \leq 50$  nm hergestellt. Diese Filme wurden mit Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie, Rutherfordrückstreuung und Channeling auf ihre Zusammensetzung und ihre Kristallstruktur untersucht. Die supraleitenden Eigenschaften wurden durch Widerstandsmessungen und durch Messungen der kritischen Stromdichte überprüft. Es konnten Filme hergestellt werden, die in der richtigen Stöchiometrie abgeschieden werden, eine supraleitende Übergangstemperatur von 90 K - 92 K besitzen und bei Stickstofftemperatur mehr als  $1 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> Stromdichte tragen. Die Filme wachsen epitaktisch auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  auf und zeigen im Channelingspektrum ein  $\chi_{\min}$  von 5% bei senkrechtem Einfall des Heliumstrahles bezüglich der Substratoberfläche. Weiterhin zeigte sich, daß die Übergangstemperatur und der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur bis zu einer Schichtdicke von 10 nm unabhängig von der Schichtdicke ist. Ebenso verhält es sich mit der kritischen Stromdichte. Ein 7 nm dicker Film zeigt noch komplette Supraleitung bei 65 K. Während der Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Oberflächenqualität der Substrate von entscheidender Bedeutung für die Schichtqualität ist. Sehr dünne Filme ( $d \approx 5$  nm) können nur auf sehr guten Substraten reproduzierbar und mit guten supraleitenden Eigenschaften hergestellt werden.

Der Einfluß von Deckschichten wurde an 30 nm dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schichten untersucht. Hierbei wurde amorphes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Silber und Gold untersucht. Die ersten drei Materialien liefern vergleichbare Ergebnisse und erniedrigen die kritische Stromdichte des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmes nicht. Dabei stellte sich heraus, daß  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  epitaktisch aufwächst und im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Diffusion zwischen den beiden Schichten auftritt. Silber erniedrigt die kritische Stromdichte erheblich und führt sogar dazu, daß bei großer Silberschichtdicke ein 50  $\mu\text{m}$  breiter 30 nm dicker Steg überhaupt nicht mehr supraleitend wird.

Mit der Kenntnis über  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  wurde versucht, einen Josephsonkontakt herzustellen. Erste Strukturierungsversuche zeigen erfolversprechende Ergebnisse. Dafür wurde ein Schichtpaket  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  /  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  /  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{SrTiO}_3$  hergestellt. Die drei Schichten wachsen epitaktisch auf und zeigen keine Diffusion an den Grenzflächen. Die supraleitenden Eigenschaften der beiden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filme sind nicht verschlechtert.



| Inhaltsverzeichnis:                                                                                                    | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                                                          | 1     |
| 2. Herstellungsverfahren der Schichten                                                                                 | 5     |
| 2.1. Sputterapparatur                                                                                                  | 6     |
| 2.2. Verschiedene Substratarten                                                                                        | 11    |
| 3. Meßmethoden                                                                                                         | 12    |
| 4. Charakterisierung der Schichten                                                                                     | 18    |
| 4.1. Supraleitende Eigenschaften auf (100) $\text{SrTiO}_3$                                                            | 18    |
| 4.2. Homogenität der Filme                                                                                             | 22    |
| 4.3. Oberflächenbeschaffenheit                                                                                         | 23    |
| 4.4. Messungen an Schichten auf (110) $\text{SrTiO}_3$                                                                 | 29    |
| 5. Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften an dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Filmen                  | 31    |
| 5.1. Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Schichtdicke                                                         | 31    |
| 5.2. Messung des spezifischen Widerstandes                                                                             | 34    |
| 6. Messungen der kritischen Stromdichte                                                                                | 36    |
| 6.1. Messungen der kritischen Stromdichte im Nullfeld                                                                  | 37    |
| 6.2. Messungen der kritischen Stromdichte im Magnetfeld                                                                | 42    |
| 6.3. Die kritische Stromdichte im Magnetfeld senkrecht zur Schichtoberfläche                                           | 45    |
| 6.4. Die kritische Stromdichte im Magnetfeld parallel zur Schichtoberfläche                                            | 47    |
| 7. Der Einfluß von Deckschichten auf die supraleitenden Eigenschaften dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Filme | 50    |
| 7.1. Amorphes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als Deckschicht                                                      | 50    |
| 7.2. Einkristallines $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als Deckschicht                                              | 51    |
| 7.3. $\text{CaF}_2$ als Deckschicht                                                                                    | 56    |
| 7.4. Silber als Deckschicht                                                                                            | 57    |
| 8. Versuch der Herstellung eines SIS-Josephsonkontaktes                                                                | 61    |
| 9. Zusammenfassung                                                                                                     | 73    |
| 10. Literaturverzeichnis                                                                                               | 76    |



## 1. Einleitung

Durch die Entdeckung des keramischen Hochtemperatursupraleiters LaSrCuO durch Bednorz und Müller im Jahre 1986 /1/ erhielt die Forschung auf dem Gebiet der Supraleitung einen großen Aufschwung. Innerhalb kurzer Zeit wurden neue Materialien mit noch höheren Sprungtemperaturen gefunden. Wu et al. /2/ hatten hierbei als erste Erfolg mit dem System  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , das bei 92 K supraleitend wird. Weitere Materialien wurden entdeckt und die höchste bis jetzt bekannte Übergangstemperatur liegt bei 125 K im System  $\text{Tl}(\text{Ba},\text{Ca})_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.5+x}$  /3, 4/. Hierbei wurden die nicht reproduzierbaren Ergebnisse an einigen Stoffsystemen nicht berücksichtigt, für die Übergangstemperaturen bis zu 165 K publiziert worden sind /5, 6, 7, 8/.

Mit den herkömmlichen Supraleitern wie zum Beispiel Niob,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  oder NbTi sind Spulen, elektronische Bauteile und SQUIDS realisiert worden. Diese Materialien benötigen jedoch das teure Kühlmittel Helium, damit sie betrieben werden können. Da die Übergangstemperaturen der neuen Supraleiter oberhalb 77 K liegen, wird ihre wirtschaftlich tragbare und einfache Anwendung denkbar, da die Kühlung mit flüssigem Stickstoff wesentlich billiger und weniger aufwendig ist als eine, bei der flüssiges Helium verwendet wird. Im Vergleich zu flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel, der auch kostengünstig ist, ist flüssiger Stickstoff wesentlich sicherer zu handhaben.

Jedoch ist es nicht ausreichend, daß eine Substanz eine höhere Übergangstemperatur als 77 K besitzt, sie muß auch eine hohe kritische Stromdichte bei diesen Temperaturen haben. Will man Leiterbahnen auf integrierten Schaltkreisen mit herkömmlicher Siliziumtechnologie mit Hoch- $T_c$ -Filmen sinnvoll einsetzen, so müssen die Eigenschaften der Schichten bei z.B. 77 K besser sein als die von Aluminium-Schichten, die momentan zur Verdrahtung auf Logikbausteinen verwendet werden.

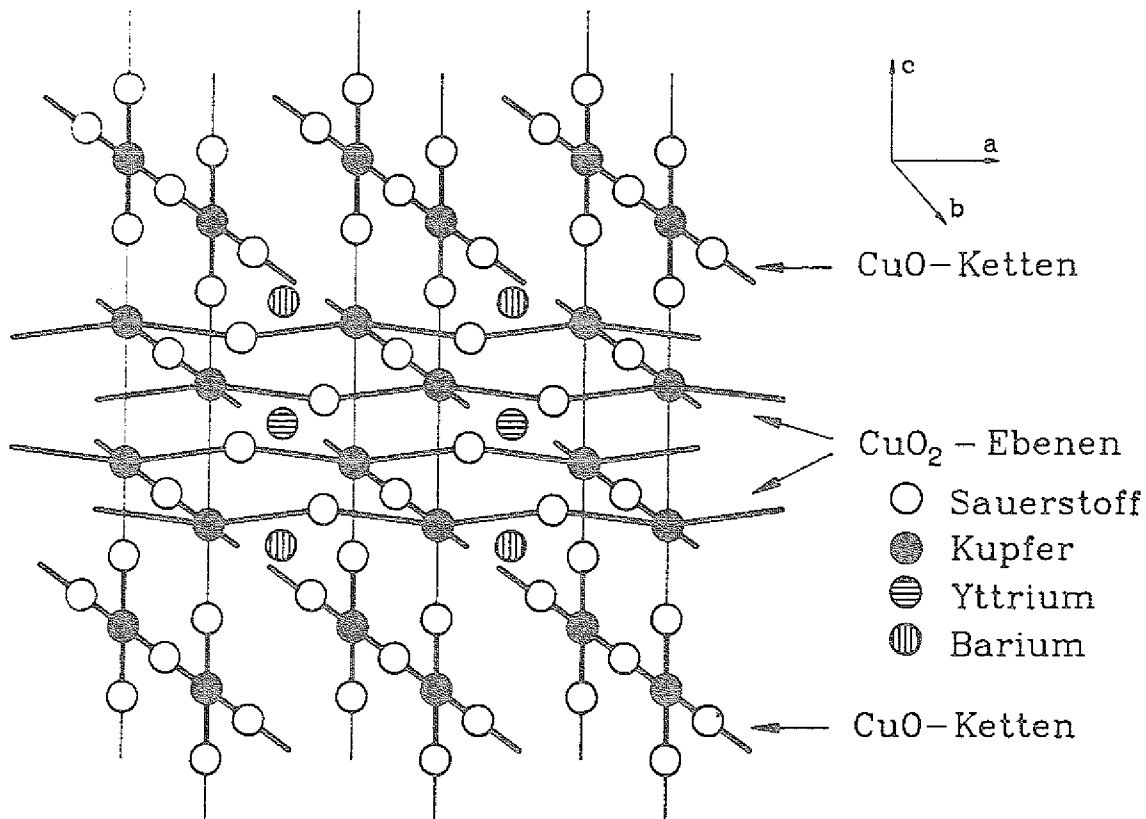
Um mit Hoch- $T_c$ -Filmen supraleitende Bauelemente herstellen zu können, müssen einige weitere Kriterien erfüllt werden /9/. Zum einen müssen die Schichten einkristallin aufwachsen und dürfen kein Inselwachstum zeigen. Zum anderen muß die Oberfläche der Filme

glatt und supraleitend sein. Dies ist ein wichtiger Punkt z.B. für die Entwicklung eines Josephsonkontaktes aus Hoch- $T_c$ -Material. Die Kohärenzlänge des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist sehr kurz (in c-Richtung nur 0.5-0.6 nm, in a,b-Richtung etwa 2 nm /10/). Für einen SIS-Josephsonkontakt muß ein Dreifachschichtsystem hergestellt werden, wobei die zweite Schicht ein Isolator oder ein Halbleiter ist. Diese Schicht stellt die Tunnelbarriere dar, die eine scharfe Grenzfläche zu den beiden supraleitenden Elektroden besitzen muß. Notwendig ist ferner, daß die supraleitenden Eigenschaften der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht bis zur Grenzfläche nicht zerstört werden und daß die gesamte untere Schicht homogen bedeckt wird. Weiterhin muß epitaktisches Wachstum der oberen supraleitenden Schicht gewährleistet sein, da polykristalline Filme schlechtere Eigenschaften haben als einkristalline auf Grund von weak links und schlechterer Grenzflächen.

Die Struktur der Hochtemperatursupraleiter läßt sich aus der Perowskitstruktur ableiten (Figur [1]). Dargestellt ist hier die Struktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , bei der man eine ausgeprägte Schichtung erkennen kann. Zwei Barium-Ebenen werden durch eine Yttrium-Schicht voneinander getrennt. Zwischen den Barium-Ebenen und der Yttrium-Schicht befindet sich jeweils eine  $\text{CuO}_2$ -Ebene. Weiterhin ist diese Struktur nach oben und unten durch CuO-Ketten abgeschlossen.

Der Sauerstoffgehalt des Materials spielt eine wichtige Rolle für die supraleitenden Eigenschaften. Die Höhe der Übergangstemperatur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  variiert stark mit der Sauerstoffkonzentration /11/, wobei bei  $x=7$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ein  $T_c$  von 90 K besitzt und eine orthorhombische Struktur mit den Gitterkonstanten  $a=0.382$  nm,  $b=0.389$  nm und  $c=1.167$  nm /12/ hat. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt erniedrigt sich die Übergangstemperatur, bis bei  $x=6.4$  überhaupt keine Supraleitung mehr nachgewiesen werden kann und die Struktur tetragonal wird.

Die wichtigsten Bestandteile der Struktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind die CuO-Ketten und  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Letztere sind nach heutigem Kenntnisstand für die supraleitenden Eigenschaften und den Stromtransport entscheidend. Dieser findet hauptsächlich in den a-b-Ebenen statt.



Figur [1] Struktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Die  $\text{CuO}$ -Ketten und  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sind gekennzeichnet. Außerdem sind die Kristallrichtungen eingetragen.

Deshalb ist in diesem Zusammenhang die Frage von besonderem Interesse, ob es möglich ist, einkristalline Filme herzustellen, bei denen die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen parallel zu der entsprechenden Substratoberfläche liegen. Sie sollten darüberhinaus eine hohe Stromtragfähigkeit bei 77 K besitzen, die in der Größenordnung von  $10^6 \text{ A/cm}^2$  liegt. Diese Eigenschaft sollte auch bei Anwendung eines Magnetfeldes in der Größenordnung von einigen Tesla erhalten bleiben. Weiterhin muß man die Prozeßtemperaturen möglichst niedrig halten, um Diffusion mit dem Substrat (wünschenswert wäre Silizium) zu verhindern. Um in Hinblick auf supraleitende Bauelemente wie z.B. Josephsonkontakte mit den Schichten Multilayersysteme herzustellen, muß eine Oberfläche vorhanden sein, die eine Rauigkeit von höchstens einigen Nanometern besitzt.

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, mit denen Filme aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hergestellt wurden. Diese sind Aufdampfen /13, 14, 15, 16/, Sputtern /17, 18/, Laserablation /19, 20, 21, 22/ und MOCVD /23, 24/. Teilweise ist bei diesen Verfahren ein Nachtempervorgang wie bei der Herstellung des Bulkmaterials in Sauerstoff bei  $900^\circ\text{C}$  notwendig, um die Schichten in die richtige Kristallstruktur zu überführen. Hierbei wird allerdings keine gute Epitaxie auf den entsprechenden Substraten erreicht. Weiterhin ist die Oberfläche nach dem Tempern sehr rau, und eine Diffusion zwischen Substrat und Schicht ist ebenfalls festzustellen.

Teilweise wird bei der Schichtherstellung die richtige Kristallstruktur erreicht, die aber noch nicht die erforderliche Sauerstoffkonzentration enthält. Hier ist dann ein Tempervorgang in Sauerstoff bei etwa  $450^\circ\text{C}$  notwendig, um die Hoch- $T_c$ -Filme auf eine Sauerstoffkonzentration von  $x=7$  zu beladen.

In dieser Arbeit sollen Grenzschichteffekte zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und verschiedenen Materialien untersucht werden. Dies sind zum einen Substrate, aber auch aufgedampfte oder aufgesputterte Schichten sollen untersucht werden. Zur Herstellung von Schichten der Materialklasse  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Pr}, \dots$ ) wird eine unkonventionelle Sputtermethode vorgestellt. Mit diesem Verfahren wurden Filme aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hergestellt, die mit Transmissionselektronenmikroskopie (im weiteren kurz TEM genannt), Röntgen- und Ionenverfahren auf Stöchiometrie und Kristallstruktur untersucht wurden. Zur Messung der Oberflächenbeschaffenheit wurde ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt. Die supraleitenden Eigenschaften wurden mit Widerstandsmessungen und Messungen der kritischen Stromdichte überprüft.

Ein Hauptaugenmerk der Arbeit wurde auf die Eigenschaften dünnster Filme ( $d < 50 \text{ nm}$ ) gerichtet, um den Einfluß der Substratarten zu untersuchen. Ein weiterer wichtiger Punkt war die Beeinflussung der supraleitenden Eigenschaften der Dünnschichten durch Deckschichten wie zum Beispiel  $\text{CaF}_2$ , amorphes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Ag und Au. Diese könnten auch für zukünftige Bauelemente eine Rolle spielen. Der Einfluß dieser Deckschichten auf die supraleitenden Eigenschaften wurde durch Messungen der kritischen Stromdichte untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Herstellung eines

funktionsfähigen Josephsonkontaktes versucht. Hier liegen erfolgversprechende Teilergebnisse vor.

## 2. Herstellungsverfahren der Schichten

Üblicherweise wird bei der Herstellung von Hoch- $T_c$ -Schichten mit Sputtermethoden ein Druck von 0.01 bis 0.5 mbar Argonatmosphäre verwendet, der zusätzlich noch etwa 10%-30% Sauerstoff hinzugefügt wird /25, 26/. Damit ergibt sich ein maximaler Sauerstoffpartialdruck während des Herstellungsvorganges von höchstens 0.15 mbar. Das Zufügen von Sauerstoff bringt Nachteile bei den herkömmlichen Sputterverfahren mit sich. Da Sauerstoff sehr leicht in den negativen Ladungszustand gebracht werden kann, ist immer ein großer Anteil von  $O^-$ -Ionen im Plasma vorhanden. Diese werden durch die angelegte Spannung zu dem besputterten Substrat hin beschleunigt und tragen dort die Schicht wieder ab /27/. Dabei wird eventuell die Stöchiometrie der Schicht verändert. Diesen Rücksputtereffekt kann man auf mehrere Arten verhindern.

Einmal kann man eine Hohlkathodenanordnung verwenden /25/. Dabei werden senkrecht zum Target Magnete angebracht, die die Sauerstoffionen ablenken, so daß sie nicht auf das Substrat treffen. Bei diesem Verfahren ist es schwierig, die Fläche zu vergrößern, die homogen besputtert werden kann, da sie durch die Anordnung der Magnete begrenzt ist.

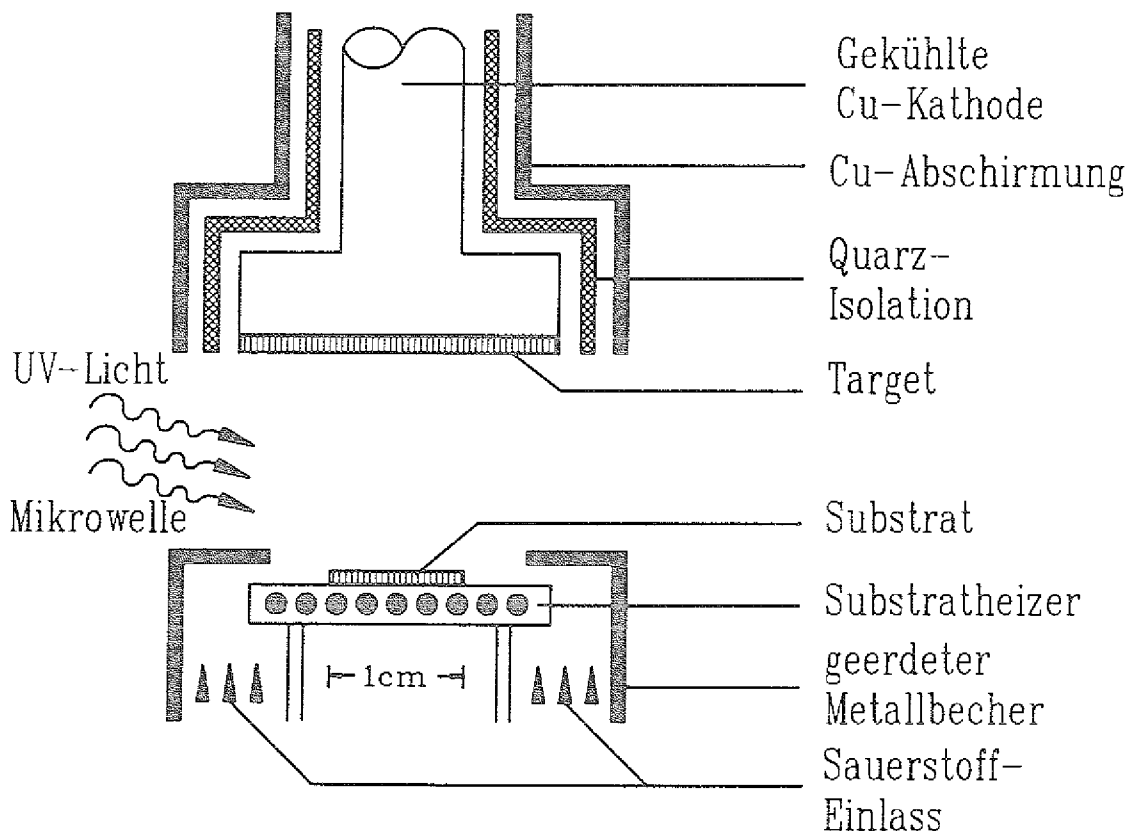
Eine andere Möglichkeit ist, das Substrat senkrecht zum Target anzubringen /28/ und eine separate Anode in der Anlage zu montieren. Dann treffen die  $O^-$ -Ionen auf diese Anode. Das Substrat wird bei diesem Verfahren allerdings nicht homogen besputtert, was wiederum eine großflächige Anwendung verhindert.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, den Sputterdruck so weit zu erhöhen, daß die mittlere freie Weglänge der Sauerstoffionen so klein wird, daß sie im Sputterplasma durch Stoßprozesse ihre Energie verlieren, ehe sie auf das Substrat treffen. Dann tritt keine Abtragung der Schicht mehr auf. Man nimmt allerdings in Kauf, daß die Sputterraten niedriger sind als z.B. die, die man mit dem Verfahren mit der Hohlkathode erreichen kann. Der Vorteil liegt aber darin, daß die planare Geometrie erhalten bleibt. Dadurch ist es

möglich, die Fläche, die besputtert werden kann, ohne Schwierigkeiten zu vergrößern, was für eine spätere technische Anwendung wünschenswert ist.

## 2.1 Sputterapparatur

Die letzte Möglichkeit wurde bei dem hier vorgestellten Verfahren angewendet. Das Prozeßgas ist reiner Sauerstoff und der Druck während der Herstellung der Schichten beträgt 1-6 mbar [29]. Die Sputterapparatur ist in Figur [2] schematisch dargestellt. Das Target, das aus Hochtemperatursupraleitermaterial besteht, ist mit einem Silberkleber (PC 860005 von Heraeus) an einer Kupferkathode



Figur [2] Schematische Zeichnung der Sputteranlage

elektrisch leitend aufgeklebt. Der Dunkelraum der Gasentladung, in dem die Ionen auf das Target beschleunigt werden, hat bei den Drücken von 1-6 mbar eine Reichweite von weniger als 1 mm. Die Kathode ist von einem Quarzrohr umgeben, welches verhindert, daß bei dem hohen Druck während des Sputtervorganges ein Plasma zwischen der Abschirmung und der Kathode zündet. Aus diesem Grund brennt

das Plasma nur am Target. Um das Quarzrohr herum befindet sich ein geerdetes Kupferrohr.

Das Substrat liegt auf einem Probenheizer. Dieser ist ein einfacher Widerstandsheizer mit einer maximalen Leistung von 125 Watt, mit dem Temperaturen bis 800 °C erreicht werden können. Da man in der Sauerstoffatmosphäre kein Molybdän oder Tantal verwenden kann, wurde hier ein Platindraht der Dicke 0.7 mm benutzt. Dieser Draht wird durch Keramikrohre durchgeführt und ist zu einem Mäander gebogen. Er ist thermisch isoliert in der Apparatur eingebaut. Damit die Wände der Sputterkammer nicht zu stark erwärmt werden, ist ein wassergekühlter Zylinder um den Substratheizer herum angebracht.

Der Sauerstoff strömt durch diesen wassergekühlten Zylinder in den Sputterraum und wird am Substratheizer erwärmt. Die Verwendung von reinem Sauerstoff als Sputtergas hat den Vorteil, daß man außer dem Abkühlvorgang von Prozeßtemperatur auf Raumtemperatur keinen weiteren Nachtempervorgang benötigt. Die Abkühlraten für die Proben lagen bei etwa 250 °C/min und reichten aus, eine Schicht so weit mit Sauerstoff zu beladen, daß sie gute supraleitende Eigenschaften zeigte. Betrachtet man das Phasendiagramm des Sauerstoffpartialdruckes gegen die Temperatur, so sieht man, daß man bei einem Druck von 3-4 mbar und einer Substrattemperatur von 700 °C sehr nahe an der Grenze ist, bei der die Umwandlung von der tetragonalen in die orthorhombische Struktur stattfindet /30, 31/. Da bei den anderen Herstellungsverfahren ein niedrigerer Sauerstoffpartialdruck verwendet wird, muß bei diesen Methoden ein Tempereschritt eingefügt werden. Dieser dauert etwa eine halbe Stunde bei ca. 450 °C bei einer Atmosphäre O<sub>2</sub> und erfolgt direkt nach dem eigentlichen Herstellungsprozeß der Schicht. Dieser Schritt ist notwendig, um gute supraleitende Schichten zu erhalten. Weiterhin kann mit Sauerstoff sehr schnell (d.h. etwa 10 min.) ein stationärer Zustand am Target während der Schichtherstellung eingestellt werden. Stationärer Zustand heißt in diesem Fall, daß sich die Sputterparameter nicht mehr verändern. In Argonatmosphäre kann dieser Prozeß bis zu 15 Stunden dauern /32/ und der so erreichte stationäre Zustand ergibt mit einem YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Target eine falsche Stöchiometrie in der Schicht. Außerdem führt das Sputtern mit reinem Argon dazu, daß das Target isolierend wird. Die sogenannte grüne Phase Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, die während des Sputterns entsteht, ist da-

für verantwortlich. Für einen DC-Sputterprozeß ist das nicht tragbar. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff tritt dieses Problem nicht auf. Da permanent Sauerstoff auf das Target beschleunigt wird, bleibt es leitfähig und sein Widerstand ist, nachdem es eingesputtert ist, sogar niedriger als nach dem Sintervorgang, durch den das Target hergestellt wurde.

Die Apparatur wird mit einer Adsorptionspumpe evakuiert. Diese besteht aus einem VA-Zylinder mit einem Volumen von etwa 8 Litern, der mit Zeolith-Körnern gefüllt ist. Zeolith adsorbiert sehr stark Gas, wenn man es abkühlt. Die Pumpe wird hierzu in ein Dewar gestellt, in das dann flüssiger Stickstoff eingefüllt wird. Nach der Abkühldauer von etwa 15 Minuten hat die Pumpe ebenfalls Stickstofftemperatur erreicht und kann so die Sputterkammer auf Drücke bis 0.01 mbar evakuieren. Dies ist gleichzeitig auch der beste Druck vor dem Sputtervorgang. Das Pumpen mit einer Adsorptionspumpe hat den Vorteil, daß das Vakuum nicht mit Öl belastet ist. Weiterhin besteht bei einer ölgeschmierten Pumpe durch den Sauerstoff eine hohe Explosionsgefahr, die mit der hier verwendeten Pumpenart vollständig vermieden wird. Da der Sauerstoff permanent strömt (etwa 20-200 ml/min bezogen auf Normaldruck), ergibt sich während des Vorsputterns (typischerweise 1 Stunde) eine sehr saubere Sauerstoffatmosphäre. Deshalb ist es auch nicht notwendig, einen besseren Basisdruck in der Sputterkammer als 0.01 mbar einzustellen. Die verwendeten Sputterparameter sind in Tabelle [1] aufgeführt.

Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, durch Einstrahlen von UV-Licht oder Mikrowellen am Substrat den Sputterprozeß und das Aufwachsen der Schicht zu unterstützen. UV-Licht bewirkt die Bildung von  $O_2^-$ , das sehr reaktiv ist und bei der Herstellung der Schichten einen positiven Effekt hat. Es konnte gezeigt werden /33/, daß durch Behandlung der Filme mit Ozon, das durch UV-Bestrahlung gebildet wurde, bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis 100 °C) Schichten zusätzlich mit Sauerstoff beladen werden können, wodurch die supraleitenden Eigenschaften verbessert wurden. Den positiven Einfluß des Ozon während des Herstellungsprozesses konnten auch D.T.Shaw et al. /22/ und T.Aida et al. /34/ belegen, die gute Filme bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellt haben. In der vorliegenden Arbeit wurde dies aber nicht näher untersucht.

|                              |                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Targetmaterialien            | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub><br>Dichte 85%<br>Herst.: Hitec-Materials, Karlsruhe     |
| Targetmaße                   | Scheibenförmig<br>Dicke etwa 2 mm<br>Durchmesser 32 bis 35 mm                                                                                                                                                |
| Substrate                    | SrTiO <sub>3</sub> (100) + (110), MgO (100),<br>LaAlO <sub>3</sub> , EuO, EuS, Ba <sub>12</sub> FeO <sub>19</sub> , YIG,<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1102), Si, SiC, SiN, ZrO <sub>2</sub> ,          |
| Substrattemperatur           | RT bis 800 °C                                                                                                                                                                                                |
| Sputterspannung              | 200 V - 250 V bei YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub><br>200 V - 250 V bei YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>7</sub><br>280 V - 320 V bei PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> |
| Sputterstrom                 | 75 mA - 200 mA                                                                                                                                                                                               |
| Abstand Target - Substrat    | 10 mm - 30 mm                                                                                                                                                                                                |
| Sputtergas                   | Sauerstoff (Reinheit 99.99%)                                                                                                                                                                                 |
| Prozeßdruck                  | 2 - 6 mbar                                                                                                                                                                                                   |
| Gasdurchfluß                 | 20 - 200 ml/min bezogen auf 1 bar                                                                                                                                                                            |
| Basisdruck vor dem Sputtern  | 0.01 mbar                                                                                                                                                                                                    |
| Sputterraten                 | 60 - 150 nm/h                                                                                                                                                                                                |
| Akkühlraten                  | 250 °C/min                                                                                                                                                                                                   |
| homogen besputterbare Fläche | größer 4 cm <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                     |

Tabelle 1 Auflistung der Sputterparameter

Die Messung der Substrattemperatur erweist sich als Problem. In vielen Arbeiten wird einfach die Substratheizertemperatur als Substrattemperatur angegeben. Dies ist aber sicher nicht richtig, da das Substrat thermisch schlecht an den Heizer angekoppelt ist. Hierdurch ergeben sich bei verschiedenen Drücken verschiedene Substrattemperaturen. Die schlechte Ankopplung führt zu einer Erniedrigung der Oberflächentemperatur des Substrates. Dem entgegen wirkt die Erwärmung durch das Sputterplasma, wenn die Substratoberfläche im Plasma liegt. So ergibt sich eine völlig andere Temperatur als die angegebene.

Um die tatsächliche Temperatur zu messen, wurde folgende Eichmessung durchgeführt. Ein Pt/PtRh Thermoelement ist unter dem Substratheizer im Abstand von 1-2 mm angebracht. Die Temperatur dieses Thermoelementes wurde gegen die Temperatur eines zweiten ge-

leicht, das in einem Loch eines Testsubstrates steckte. Dieses wurde auf den Substratheizer gelegt und bei den entsprechenden Sputterbedingungen wurde dann die Temperatureichung durchgeführt. Diese Eichkurven dienten während des Sputtervorganges zur Temperaturbestimmung. Es ist klar, daß man mit solch einer Methode die absolute Temperatur nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  angeben kann. Man erhält aber reproduzierbare Bedingungen.

Der wichtigste Punkt bei der Herstellung ist, ein homogenes Plasma einzustellen. Bei Drücken von 5 mbar, wie sie bei diesem Herstellungsverfahren verwendet werden, ist es ein Problem, eine homogene Glimmentladung zu stabilisieren. Ist das Target schlecht auf den Kupferträger aufgeklebt, so entstehen Spannungen im Targetmaterial, da sich dieses inhomogen aufheizt. Dies führt dazu, daß das Target Risse bekommt und der elektrische Kontakt schlechter wird. Auf Grund dieser Umstände brennt das Plasma dann inhomogen.

Diese Fehlerquelle muß ausgeschlossen werden, und dies geht nur, wenn das Target gut auf die Kupferkathode aufgeklebt ist. Weiterhin muß das Target eine hohe Dichte haben, homogen gepreßt und gesintert sein und eine große Härte besitzen. Diese Anforderungen an das Target sind ein rein empirisches Resultat. Sind alle Punkte erfüllt, so kann man davon ausgehen, daß das Target homogen erwärmt wird und somit gleichermaßen elektrisch und thermisch leitfähig ist. Dadurch kann sich dann ein homogenes Plasma ausbilden.

Das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Target besitzt nicht die 123-Stöchiometrie, sondern ist ein kupferreicher Target mit einem Kupferanteil von  $\text{Cu}_4$ . Dieser Umstand hat "historische" Gründe. Bei Versuchen mit Argon als Sputtergas wurde festgestellt, daß ein Unterschub von Kupfer in den gesputterten Schichten vorlag. Dieser Unterschub wurde dadurch ausgeglichen, indem im Target ein Anteil von  $\text{Cu}_4$  eingestellt wurde. Solch ein Target wurde hier verwendet. Beim Sputtern in Sauerstoff hat die höhere Kupferkonzentration einige Nachteile in der Oberflächenbeschaffenheit der Schichten zur Folge, da sich  $\text{CuO}$ -Ausscheidungen bilden. Es zeigte sich jedoch, daß bei Verwendung eines stöchiometrischen Targets die supraleitenden Eigenschaften der Filme im wesentlichen unverändert bleiben.

## 2.2. Verschiedene Substratarten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Substratarten getestet. Diese sind in Tabelle [1] explizit aufgeführt. Die erfolgreiche Präparation supraleitender  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filme gelang im wesentlichen auf  $\text{SrTiO}_3$  ((100) und (110)),  $\text{MgO}$  (100),  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ . Hierbei bedeutet erfolgreich, daß die resistiv gemessene Übergangstemperatur der Schichten auf diesen Substratmaterialien höher als 88 K lag. Die anderen Substrate zeigten teils starke Diffusion zwischen Schicht und Substrat ( $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), keine Stabilität in der Sauerstoffatmosphäre bei hohen Substrattemperaturen ( $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ) oder es war nicht genug Substratmaterial ( $\text{YIG}$ ,  $\text{Ba}_{12}\text{FeO}_{19}$ ) vorhanden. Die Versuche, mit  $\text{EuO}$  oder  $\text{EuS}$  ein einkristallines magnetisches Substratmaterial zum Studium der Wechselwirkung von Magnetismus und Supraleitung an der Grenzfläche Schicht-Substrat zur Verfügung zu haben, scheiterten, da beide Materialien bei 700 °C in Sauerstoffatmosphäre ihre magnetischen Eigenschaften an der Oberfläche verlieren. Dies zeigte sich z.B. beim  $\text{EuO}$  daran, daß sich die Farbe des Einkristalles von violett ( $\text{EuO}$ ) in schwarz ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) veränderte. Auf  $\text{EuO}$  konnte jedoch eine Übergangstemperatur von 82 K erreicht werden, ohne die Sputterparameter sehr gut zu optimieren. Wie unten noch erläutert wird, benötigt man eine Mindestanzahl von etwa 10-15 gleichartigen Substraten, das heißt gleiche Dicke und gleiche Oberflächenbeschaffenheit, um die Sputterparameter wie Substrattemperatur und den Abstand von Target und Substrat optimieren zu können.

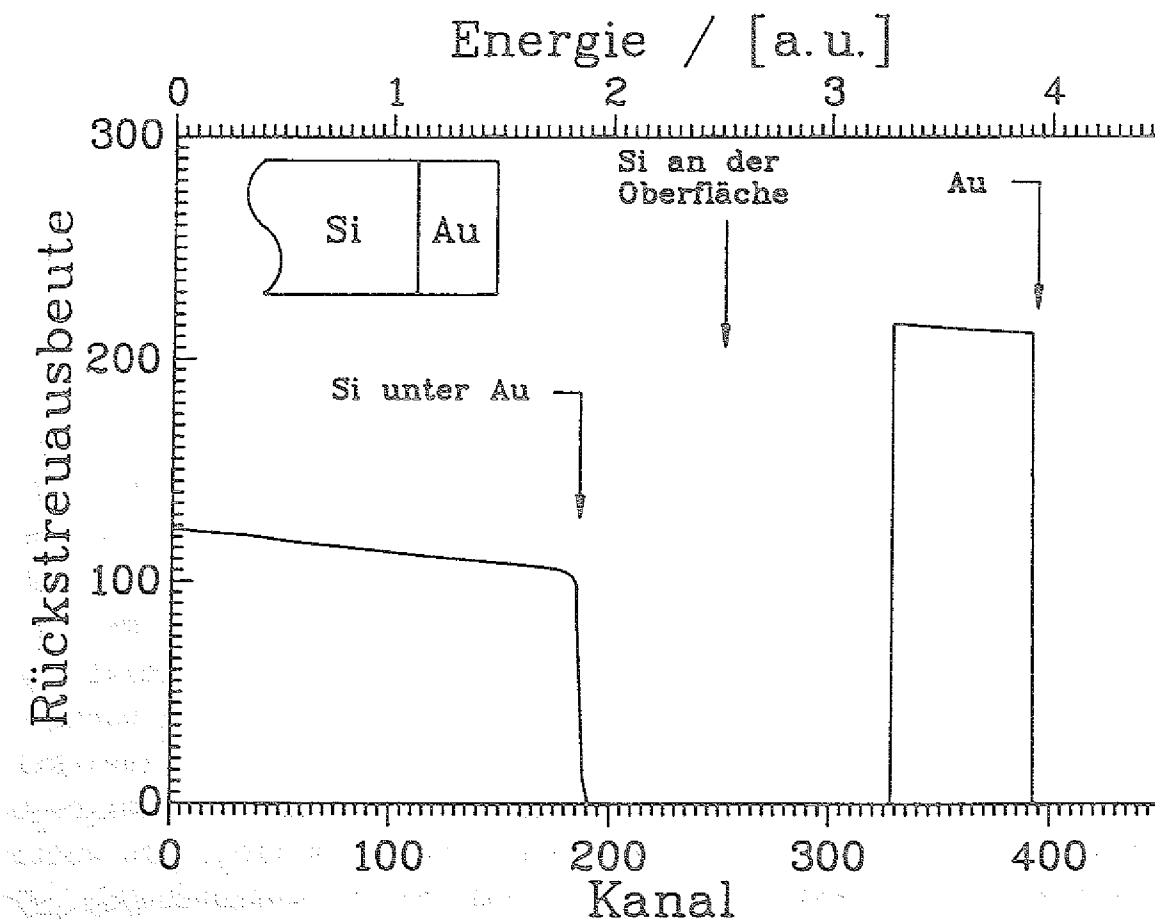
Die weiteren Untersuchungen erstrecken sich auf Filme, die auf  $\text{SrTiO}_3$  hergestellt wurden. Dieses Substrat besitzt eine Gitterkonstante ( $a=0.3902$  nm) /35/, die der a- und der b-Achse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sehr ähnlich ist ( $a=0.382$  nm,  $b=0.389$  nm) /12/. Deshalb gestattet dieser Substrattyp am ehesten ein epitaktisches Wachstum der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme.  $\text{MgO}$  ( $a=0.42$  nm) /36/ ist in den Epitaxievoraussetzungen nicht so günstig wie  $\text{SrTiO}_3$ . Hier findet ein Wachstum der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht unter einem Winkel von 45° zur (100)-Kristallrichtung von  $\text{MgO}$  statt. Der Misfit zwischen  $\text{MgO}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  beträgt etwa 7% /37/ im Gegensatz zu ca. 1% bei  $\text{SrTiO}_3$ . Ein weiterer Substrattyp ( $\text{LaAlO}_3$ ) besitzt ähnliche Voraussetzungen wie (100)  $\text{SrTiO}_3$ , stand aber nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Herstellungsparameter

für  $\text{LaAlO}_3$  genau die gleichen sind wie für  $\text{SrTiO}_3$ . Als Nachteil dieser Substratart zeigte sich, daß ein vor dem Herstellungsprozeß gut poliertes Substrat nach dem Sputtervorgang eine veränderte Oberflächenbeschaffenheit hatte. Dies ist auf eine Verzwillingung des Substrates während des Herstellungsprozesses der Schicht zurückzuführen. Wie dieser Umstand vermieden werden kann, muß noch untersucht werden.

### 3. Meßmethoden

In diesem Kapitel sollen kurz die verwendeten Meßmethoden beschrieben werden.

Zur Analyse der Stöchiometrie und der Schichtdicke wurde die Rutherforddrückstreuung (im folgenden kurz RBS genannt) verwendet. Bei dieser Methode werden hochenergetische leichte Ionen auf eine Probe geschossen. Der Strahldurchmesser beträgt zwischen 1 mm und



Figur [3] Schematische Darstellung eines RBS-Spektrums. Als Materialien wurde Gold auf Silizium gewählt.

3 mm. Die Probe streut die Ionen dann hauptsächlich auf Grund von elektronischer Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Probenatome zurück. Bei dem Beschuß wird die Ionendosis so gering gehalten, daß nur eine geringe Schädigung der Probe eintritt. In dieser Arbeit wurden Helium-Ionen verwendet, die auf 2 MeV beschleunigt wurden. Mit einem energieauflösenden Detektor wird dann die Energie der Ionen gemessen, die von der Probe in einen bestimmten Raumwinkelbereich zurückgestreut werden. Es ergibt sich dann eine Energieverteilung, die Informationen über die Stöchiometrie und die Schichtdicke der Probe beinhaltet. Ein idealisiertes Beispiel ist in Figur [3] zu sehen. Hier ist Silizium als leichtes Element mit einer Schicht aus Gold bedeckt. Da der Streuquerschnitt der Rutherfordrückstreuung eine monoton steigende Funktion der Atomzahl ist /38/, liefert ein schweres Element wie Gold ein Signal bei hohen Energien, während ein leichtes Element wie Silizium bei niedrigeren Energien gemessen wird. Die Breite des Signales gibt Aufschluß über die Dicke der Schicht. Das Silizium-Signal beginnt bei einer Energie, die um die Schichtdicke des Goldes nach links, also zu kleineren Energien hin verschoben ist. Aus der Rückstreuintensität erhält man Aufschluß über die Elementverteilung, also Homogenität und Stöchiometrie. Zur Erleichterung der Auswertung wurde das Simulationsprogramm RUMP /39/ verwendet. In dieses Programm gehen als Anpassungsparameter die Dichte der Materialien, die Elementverteilung als Funktion der Tiefe senkrecht zur Oberfläche (Schichtdicke) und die Stöchiometrie der zu analysierenden Schichten ein.

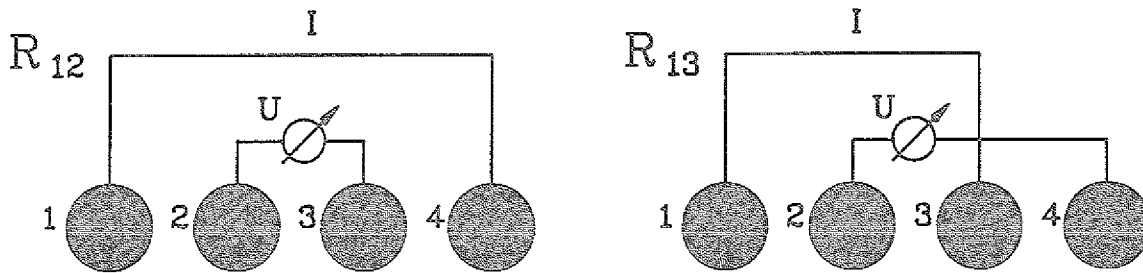
Um eine Information über die Kristallqualität zu erhalten, wurden sogenannte Channelingmessungen an den Proben durchgeführt. Channeling ist eine Modifikation von RBS. Hierbei wird versucht, bei der betreffenden Probe einen Kristallkanal, eine im allgemeinen niedrig indizierte Kristallrichtung, mit dem He-Strahl zu treffen. Gelingt dies, so werden die He-Atome in dem Kristallkanal geführt und die Rückstreuausbeute erniedrigt sich. Ein Beispiel für ein Channeling-Spektrum einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht ist die untere Kurve in Figur [11]. Im Vergleich dazu sieht man das RBS-Spektrum als obere Kurve. Zur Auswertung dividiert man die Rückstreuausbeute der einzelnen Energiekanäle aus der Channelingmessung durch die der normalen RBS-Messung. Diese Werte nennt man Minimum Yield ( $v_{\min}$ ). Bei sehr guten Einkristallen erreicht man Werte von 1%

für  $\chi_{\min}$  (z.B. für Silizium- oder auch für sehr gute  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle). Für eine detaillierte Beschreibung der beiden Ionenmethoden sei auf W.K.Chu /38/ verwiesen.

Für die Untersuchungen mit TEM wurden die Proben zum einen einem Rückdünnvorgang unterzogen, zum anderen wurde die Querschliffpräparation verwendet. Beim Rückdünnen wird aus einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film auf  $\text{SrTiO}_3$  eine Scheibe mit einem Durchmesser von 3 mm mit einem Ultraschallbohrer herausgeschnitten. Diese Scheibe wird dann von der  $\text{SrTiO}_3$ -Seite aus heruntergeschliffen, bis eine Stelle in der Probe vorhanden ist, die nur noch eine Dicke von einigen  $\mu\text{m}$  besitzt. Nun ätzt man mit einem Ionenstrahl an dieser dünnen Stelle ein Loch in die Probe. Am Rand dieses Loches findet man dann Bereiche, die vom Elektronenstrahl durchstrahlbar sind. Aus diesen TEM-Aufnahmen erhält man Informationen über die Kristallstruktur in den a-b-Ebenen. Da wegen der kleinen Unterschiede in der a- und der b-Achse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Zwillingsbildung in den Schichten möglich ist, kann man messen, ob Zwillinge in den Proben vorhanden sind und welchen Abstand die Zwillingsgrenzen haben. Außerdem können andere Phasen, Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen ausgemessen werden.

Informationen über das c-Achsenwachstum und Stapelfehler der Filme erhält man aus der Querschliffspräparation. Hierbei werden schmale Streifen von einer Probe abgesägt und zwei Streifen jeweils mit der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Seite aufeinandergeklebt. Dieses Paket wird dann ebenso wie bei der Rückdünnung abgeschliffen, diesmal jedoch von der Seite. Zum Schluß wird wiederum mit dem Ionenstrahl ein Loch herausgeätzt, wonach man am Rand des Loches die Möglichkeit hat, durchstrahlbare Bereiche zu finden. Diese lassen sich dann mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HTEM) abbilden. Auf diese Weise kann man feststellen, wie gut das c-Achsenwachstum der Schicht ist und welche Defekte z.B. vom Substrat in die Schicht induziert werden. Weiterhin erhält man Aufschluß über die Defektdichte und die Art der Defekte wie z.B. Stapelfehler in der Probe.

Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur wurde mit einem Vierspitzenmeßplatz gemessen. Hierbei werden 4 Federkontakte auf die Probe aufgebracht, die äquidistant angebracht sind. Diese Anordnung (Figur [4]) ermöglicht es, durch Verändern der Strom-Span-



Figur [4] Schematische Darstellung der zwei Konfigurationen, die zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes einer Probe notwendig sind.

nungskonfiguration den spezifischen Widerstand bei homogener Schichtdicke zu ermitteln. Dies geschieht nach der Methode von van der Pauw /40/ gemäß folgender Formel:

$$\rho * d = \frac{\pi}{2 * \ln 2} * (R_{12} + R_{13}) * f(R_{12}/R_{13})$$

Mit bekannter Schichtdicke  $d$  kann so der spezifische Widerstand  $\rho$  bestimmt werden. In der Formel unbekannt ist dabei die Funktion  $f(R_{12}/R_{13})$ . Diese beinhaltet Geometriekorrekturfaktoren, die sich aber aus den Widerständen  $R_{12}$  und  $R_{13}$  bestimmen lassen. Das geschieht über folgende Gleichung:

$$0.5 * \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) = \cosh\left(\frac{x-1}{x+1} * \frac{\ln 2}{f}\right)$$

mit

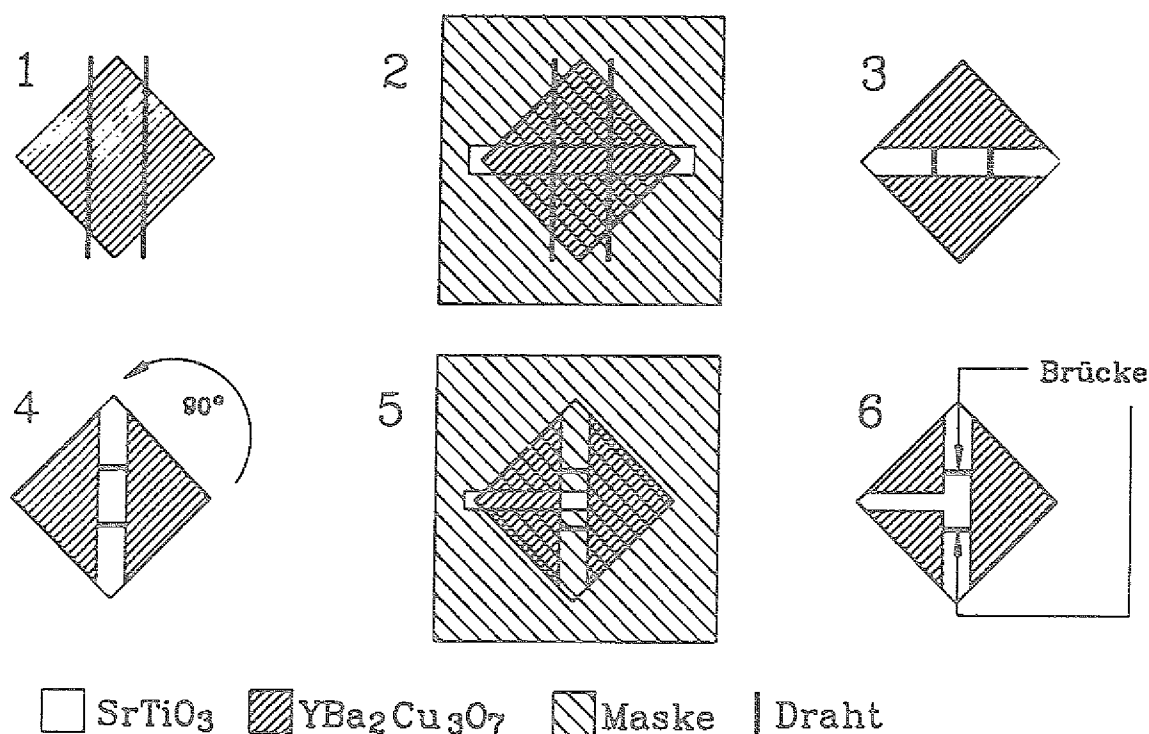
$$x = \frac{R_{12}}{R_{12} - R_{13}} \quad \text{und} \quad f = f(R_{12}/R_{13})$$

Mit der Bestimmung der Nullstelle z.B. nach dem Newton Verfahren kann man diese Gleichung lösen. Kontaktwiderstände zwischen den Federkontakten und der zu messenden Probe brauchen bei diesem Meßverfahren nicht berücksichtigt zu werden.

Die Widerstandskurven der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmen wurden ebenfalls mit einer Vierpunktmeßmethode aufgenommen. Die Anordnung der Federkontakte war hierbei aber nicht mehr linear. Der supraleitende Film wurde für eine Messung in einen Probenhalter montiert und mit Federkontakten elektrisch kontaktiert. Um die Kontaktwiderstände zu erniedrigen, wurden vor der Messung zusätzlich noch Gold- oder Silberkontakte aufgedampft. Die Dicken dieser Kontakte betrugen typischerweise 100 nm und die Widerstände zwischen zwei dieser Kontakte bei 77 K betrugen 4-10 Ohm. Damit sind die Widerstands-

werte der Kontakte niedriger als der Schichtwiderstand bei Raumtemperatur. Weiterhin sind niederohmige Kontakte auch notwendig bei der Messung der kritischen Stromdichte. Sind die Kontakte hochohmig, so erwärmen sie sich durch den angelegten Meßstrom. Dies kann dann die gesamte Messung verfälschen, da an der Schicht andere Temperaturen herrschen als an dem Temperaturfühler. Der Meßhalter für die Widerstandsmessungen wurde in eine Heliumkanne eingebracht und langsam (innerhalb einiger Minuten) auf 77 K oder auch auf 4.2 K abgekühlt. Dabei wurde die Proben temperatur nur durch die Höhe der Probe über dem Heliumbad in der Kanne eingestellt. Als Temperaturfühler dient ein Platinwiderstandsthermometer (Pt100), durch das ein Strom von  $100 \mu\text{A}$  geschickt wird. Das Temperaturgleichgewicht des Meßkopfes wird durch einen Kupferbecher gewährleistet, der um den Probenhalter herum angebracht ist. Die Temperaturmessung zeigte zwischen Aufwärmen und Abkühlen eine Hysterese von weniger als 0.5 K. Der Meßstrom durch die Proben betrug in der Regel 1 mA. Die anfallenden Daten wurden rechnergesteuert erfasst und ausgewertet.

Die Messungen der kritischen Stromdichte wurden in dem selben Meßhalter durchgeführt, der auch für die Widerstandsmessungen verwendet wurde. Um die benötigte Stromstärke klein zu halten, wurden die Proben strukturiert. Dies geschieht in der Regel folgendermaßen (Figur [5]). Man legt 2 Drähte parallel im Abstand von etwa 1 mm über die Probe (1) und deckt dann den Film mit einer Schlitzblende ab (2). Der Schlitz erstreckt sich über die gesamte Probenbreite, wobei die Drähte durch die Blende zu sehen sind. Nun bestrahlt man die Probe mit dem unfokussierten UV-Licht eines Excimer-Lasers. Der Laser erzeugt Lichtpulse von 40 nsec Länge mit einer Energiedichte bis zu  $2 \text{ J/cm}^2$ . Nach etwa 10 Schüssen ist die nicht geschützte Fläche der Schicht entfernt. Nur die durch die Blende und durch die Drähte abgedeckten Flächen bleiben stehen und werden nicht geschädigt bis auf einen schmalen Randbereich von etwa  $3 \mu\text{m}$  Breite auf beiden Seiten der Brücke. Auf diese Weise stellt man 2 Brücken auf einem Substrat her (3), die aber noch auf beiden Seiten miteinander verbunden sind. Um diese Verbindung auf einer Seite aufzutrennen, wird die Probe um  $90^\circ$  gedreht (4) und wieder mit der Schlitzblende versehen (5). Der Bestrahlungsvorgang wird wieder vorgenommen, wobei nur die eine Hälfte der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht bestrahlt wird. Auf diese Weise trennt man die eine Fläche



Figur [5] Schematische Darstellung der einzelnen Schritte während eines Strukturierungsvorganges an einer Probe.

auf und erhält zwei elektrisch voneinander getrennte Brücken (6). Nach der Strukturierung werden die Kanten der Substrate mit SiC-Schleifpapier abgeschliffen, um auch dort die Flächen voneinander zu isolieren.

Die Breite der Brücken kann einfach durch die Änderung der Drahtbreite variiert werden. Typische Brückenbreiten waren 50  $\mu\text{m}$  bei einer Brückenlänge von etwa einem halben Millimeter.

Die kritische Stromdichte  $I_c$  über eine supraleitende Brücke wird folgendermaßen berechnet:

$$I_c = \frac{I}{b \cdot d}$$

Hierbei stellt  $I$  den Strom dar, der über die Brücke fließt.  $b$  ist die Breite der Brücke, die durch die Dicke des zur Strukturierung verwendeten Drahtes gegeben ist, und  $d$  ist die Schichtdicke des Filmes, die mit RBS bestimmt wird. Als kritische Stromdichte bei einer bestimmten Temperatur wurde diejenige angesehen, bei der sich ein Spannungsabfall von 10  $\mu\text{V}$  über die Brücke ergab. Es ergibt sich in unseren Messungen nur ein Unterschied von 1 K in der

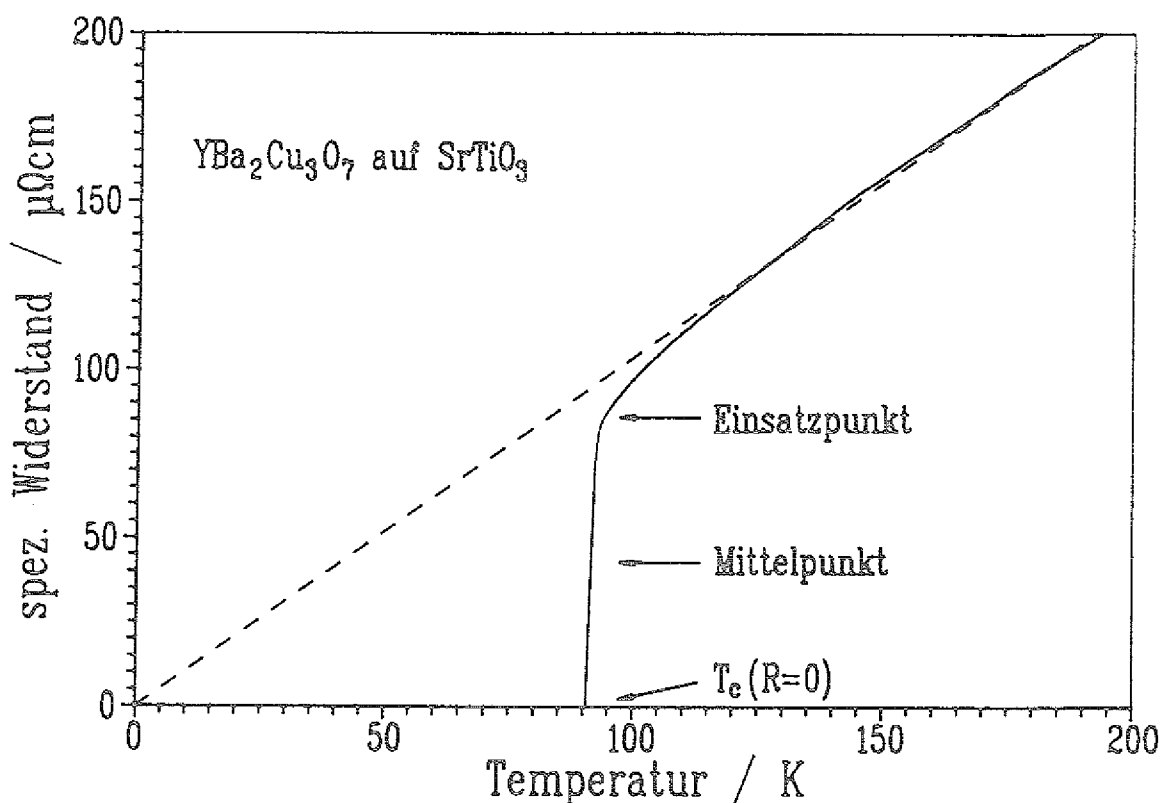
Temperatur, wenn man von  $10\ \mu\text{V}$  zu z.B.  $1\ \mu\text{V}$  Spannungsabfall als Maß übergeht, was auch öfter in der Literatur angegeben wird. Die  $10\ \mu\text{V}$  wurden gewählt, um einen gut meßbaren Effekt außerhalb der Fehlergrenzen des Voltmeters zu erhalten.

Der Meßvorgang läuft folgendermaßen ab. Die Probe wird auf Heliumtemperatur abgekühlt. Der Abkühlvorgang wird bei niedrigem Meßstrom durchgeführt, wobei auch der Widerstandsverlauf über die Brücke aufgenommen wird, um die Übergangstemperatur zu bestimmen. Sind  $4.2\ \text{K}$  erreicht, so wird der Meßstrom langsam erhöht, bis ein Spannungsabfall von  $10\ \mu\text{V}$  am Voltmeter zu registrieren ist. Ist dies bis zu einem Strom von  $150\ \text{mA}$  nicht der Fall, so wird die Höhe der Probe über dem Heliumbad vergrößert. Dadurch erwärmt sich die Probe langsam. Nun kann man beobachten, wann an der Brücke eine Spannung von  $10\ \mu\text{V}$  abfällt. Ist dies erreicht, erniedrigt man die Stromstärke und misst wiederum die Temperatur, bei der  $10\ \mu\text{V}$  an der Brücke abfallen. Dies geschieht bis zu Stromstärken von  $1\ \mu\text{A}$  hinab.

#### 4. Charakterisierung der Schichten

##### 4.1. Supraleitende Eigenschaften auf (100) $\text{SrTiO}_3$

Mit den oben aufgeführten Parametern wurden die Schichten aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hergestellt. Ein typischer Verlauf des Widerstandes als Funktion der Temperatur für eine gute Schicht auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  ist in Figur [6] dargestellt. Die Probe zeigt metallisches Verhalten des normalleitenden Widerstandes für höhere Temperaturen als  $100\ \text{K}$  mit einem Restwiderstandsverhältnis größer 3. Das Restwiderstandsverhältnis ist definiert als der Quotient aus dem Widerstandswert der Schicht bei  $300\ \text{K}$  und dem Wert bei  $100\ \text{K}$ . Die Extrapolation des Widerstandes zu tiefen Temperaturen schneidet die Widerstandsachse bei  $T=0\ \text{K}$ , was nur bei Filmen sehr guter Qualität gegeben ist. Weiterhin sind einige charakteristische Punkte der Übergangskurve eingetragen. Diese sind  $T_c(\text{Einsatzpunkt})$ ,  $T_c(\text{Mittelpunkt})$ , bei dem der Widerstand der Schicht auf die Hälfte des Wertes bei  $T_c(\text{Einsatzpunkt})$  abgefallen ist, und  $T_c(R=0)$  als Punkt des Überganges, bei dem die Schicht komplett supraleitend ist.  $T_c(\text{Einsatzpunkt})$  wird folgendermaßen bestimmt. Man nähert die Widerstandsverläufe im Bereich, wo metallisches Verhalten vorliegt, und im



Figur [6] Ein typischer Widerstandsverlauf einer 100 nm dicken YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Schicht auf SrTiO<sub>3</sub>. Sie wurde bei 700 °C und einem Druck von 5 mbar hergestellt.

Übergangsbereich zur Supraleitung durch Geraden an. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden wird als  $T_c(\text{Einsatzpunkt})$  definiert. Bei guten Proben liegt  $T_c(R=0)$  bei 90 K bis 92 K mit einer Übergangsbreite ( $T_c(\text{Einsatzpunkt}) - T_c(R=0)$ ) kleiner als 2 K. Solche Übergangskurven, wie in Figur [6] gezeigt, konnten auch bei Verwendung von MgO und LaAlO<sub>3</sub> als Substratmaterial erreicht werden.

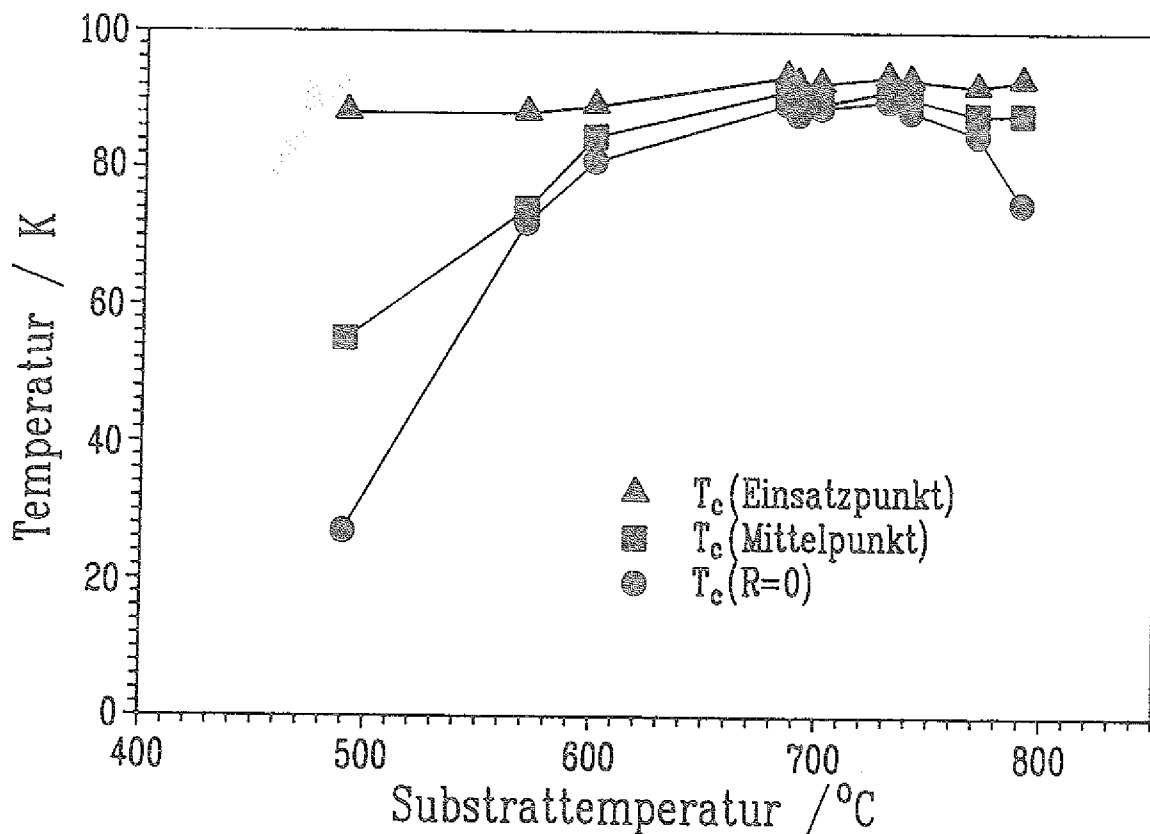
Um die optimalen Herstellungsparameter zu finden, wird bei konstantem Druck und konstantem Abstand von Target und Substrat (im folgenden  $d_{TS}$  genannt) die Substrattemperatur systematisch variiert. Man schaut sich die supraleitenden Eigenschaften der Schichten an und erhält auf diese Weise einen Wert für die Substrattemperatur, bei dem die Schichten die höchste Übergangstemperatur zeigen. Nun verändert man  $d_{TS}$  und variiert wieder die Substrattemperatur. Nach etwa 5 verschiedenen Temperaturen bei 4 Abständen erhält man die richtigen Sputterparameter. Daraus ergibt sich, daß

man etwa eine Anzahl von 10-15 Substraten benötigt, um die Herstellungsparameter zu optimieren.

Einige Substratarten lassen sich nach Ablösen der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht in einer schwachen Säure wiederverwenden. Dies sind zum Beispiel  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{MgO}$ . Es kann aber vorkommen, daß die Substratoberfläche durch Anätzen durch die Säure leidet, oder daß sie verkratzt wird. Dann muß die Oberfläche durch eine Nachpolitur verbessert werden. Bei einigen Substratarten tritt schon beim Herstellungsprozeß der Filme eine Interdiffusion zwischen Substrat und Schicht auf. Das führt dazu, daß das betreffende Substrat nicht mehr verwendet werden kann. In diesem Zusammenhang muß noch erwähnt werden, daß bei den Drücken größer etwa 1 mbar die Wärmeleitfähigkeit der Substratmaterialien einen großen Einfluß auf die Oberflächentemperaturen der Substrate während des Herstellungsvorganges haben. In diesem Druckbereich findet der Wärmetransport hauptsächlich durch Wärmeleitung und kaum noch durch Wärmestrahlung statt. Die Oberflächentemperatur ist aber, wie oben schon erwähnt, ein entscheidender Punkt bei der Herstellung.

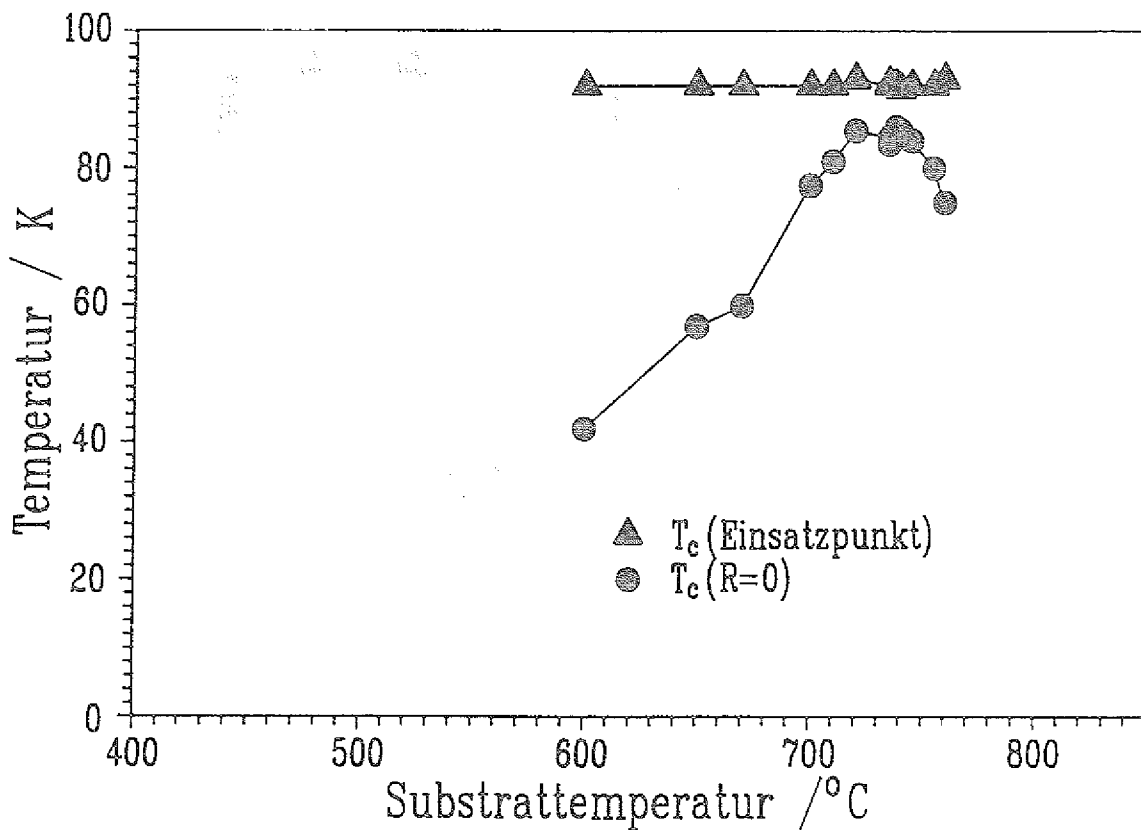
Der kritische Parameter in dem Optimierungsverfahren ist der Abstand  $d_{\text{TGS}}$ . Variationen von  $d_{\text{TGS}}$  um 1 mm bringen Veränderungen im  $T_c(R=0)$  von 90 K auf 85 K mit sich. Der Abstand ist im allgemeinen bei jedem neuen Target neu zu optimieren, da verschiedene Targets unterschiedliche Sputterplasmen ausbilden. Da das Substrat außerhalb des Plasmas liegen muß, um Aufheizungseffekte durch das Plasma und Rücksputtereffekte durch negativ geladene Sauerstoffionen zu verhindern oder wenigstens zu minimieren, ist  $d_{\text{TGS}}$  auf die Reichweite des Plasmas bei einem bestimmten Druck abzustimmen. Ist der optimale Punkt einmal gefunden, kann man aber eine sehr lange Zeit mit dem gleichen Target bei gleichen Parametern sputtern. Auch der Zeitraum, in dem das Target benutzt werden kann, ist bei einer guten Kontaktierung sehr hoch. In dieser Arbeit kam im wesentlichen ein Target, nämlich ein  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ -Target zum Einsatz.

In Figur [7] ist die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Substrattemperatur für den Druck von 5 mbar dargestellt, wobei die charakteristischen Größen aus Figur [6] eingetragen sind. Es ist klar zu erkennen, daß der Einsatzpunkt über den gesamten Substrattemperaturbereich von 450 °C bis 800 °C bei etwa 90 K liegt. Wei-



Figur [7] Verlauf der Übergangstemperaturen  $T_c(\text{Einsatzpunkt})$ ,  $T_c(\text{Mittelpunkt})$ ,  $T_c(R=0)$  gegen die Substrattemperatur von 100 nm dicken Filmen, die bei einem Sputterdruck von 5 mbar hergestellt wurden.

terhin zeigt sich, daß man in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 730 °C Übergangstemperaturen größer als 80 K erhält. Wie oben schon erwähnt wurde, zeigen alle Schichten dieses Verhalten ohne eine Sauerstoffnachbehandlung bei hohen Temperaturen. Untersucht man die Filme mit Röntgenverfahren, so stellt sich heraus, daß bis zu einer Substrattemperatur von 450 °C die Schichten c-achsentexturiert aufwachsen. Erniedrigt man den Sauerstoffdruck während des Sputtervorganges auf 2.5 mbar, so ergibt sich eine ähnliche Kurve (Figur [8]) wie in Figur [7]. Hierfür muß allerdings, wie schon oben erwähnt,  $d_{TS}$  angepasst, nämlich vergrößert, werden. Es sind nur  $T_c(\text{Einsatzpunkt})$  und  $T_c(R=0)$  eingetragen. Die optimale Substrattemperatur liegt wie bei einem Druck von 5 mbar bei 700 °C bis 730 °C. Der Einsatzpunkt beträgt wiederum bei allen Substrattemperaturen 90 K, allerdings erhält man bei einer Temperatur von 600 °C nur noch ein  $T_c(R=0)$  von 40 K. Das heißt, daß man durch



Figur [8] Verlauf der Übergangstemperaturen von 100 nm dicken Filmen, die bei einem Druck von 2.5 mbar hergestellt wurden.

eine Erhöhung des Sauerstoffdruckes während des Herstellungsprozesses bei niedrigeren Substrattemperaturen ein höheres  $T_c$  erreichen kann. Die Homogenität des Plasmas limitiert den Maximaldruck, bei dem man das entsprechende Target betreiben kann. So war es nicht möglich, ein  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Target bei höheren Drücken als 6 mbar zu betreiben. Um zu größeren Drücken beim Sputtervorgang zu kommen, kann der Einsatz von Mikrowelleneinstrahlung nützlich sein. Diese unterstützt die Ausbildung des Plasmas und mit einem  $\text{BiSrCaCuO}$ -Target konnte gezeigt werden, daß die Glimmentladung bis zu 15 mbar stabil und homogen ist.

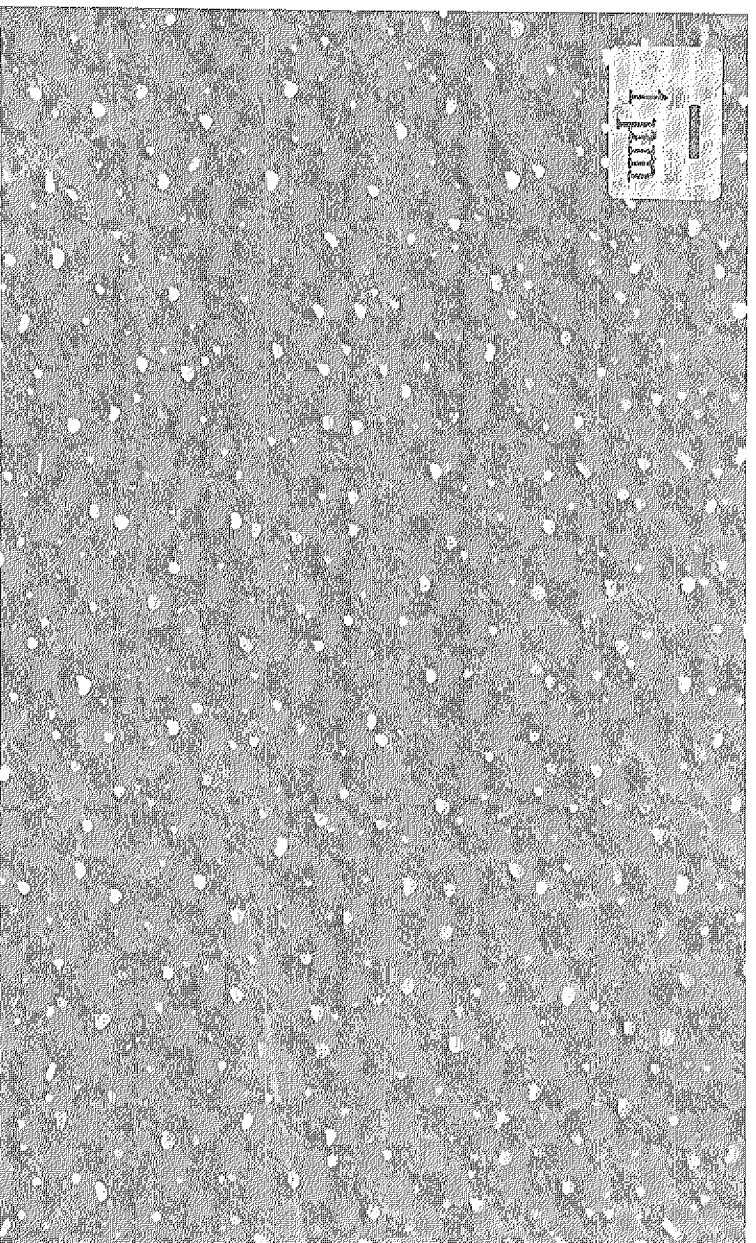
#### 4.2. Homogenität der Filme

Die Schichtdickenhomogenität der Filme wurde durch RBS und durch Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur gemessen. Hierbei zeigte sich, daß die Dicke der Filme bis auf 5% über der  $1 \text{ cm}^2$  großen

Substratfläche konstant ist. Eventuell auftretende unterschiedlichen Meßergebnisse an Proben, die auf einem Substrat gemessen wurden (siehe Kapitel 6 bei Messungen der kritischen Stromdichte), sind deshalb auf keinen Fall auf Variationen in der Schichtdicke zurückzuführen. Die Fläche, die homogen besputtert werden kann, hängt nur von der Größe des Targets und des Substratheizers ab, womit die Vergrößerung prinzipiell kein Problem darstellen sollte.

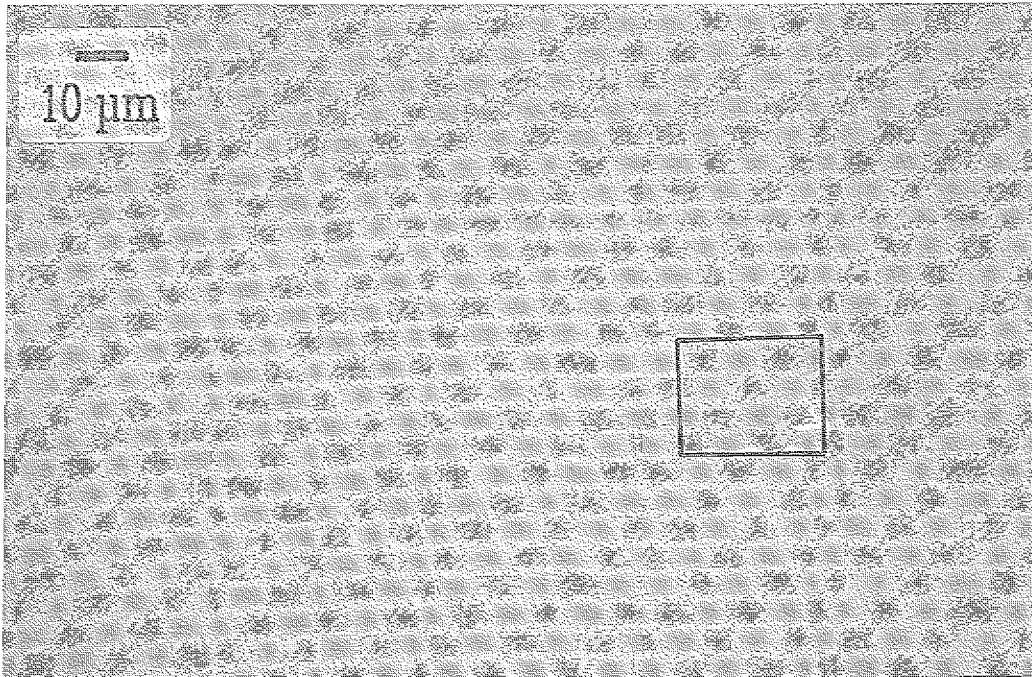
#### 4.3. Oberflächenbeschaffenheit

Eine typische Oberfläche eines Filmes, der bei 700 °C hergestellt wurde, ist in Figur [9] zu sehen. Die Struktur der geschlossenen Oberfläche der 7 nm dicken Schicht ist glatt und eben. Ein Auftreten von Inselwachstum kann ausgeschlossen werden. Die Wahl des oben erwähnten nichtstöchiometrischen Targets hat zur Folge, daß Ausscheidungen in den Filmen vorhanden sind. Der hier gezeigte 7 nm dicke Film zeigt hell erscheinende Ausscheidungen, die aus Kupferoxid bestehen. Dies erhält man aus Röntgen- und EDX-Messun-



Figur [9] Oberfläche eines 7 nm dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmes auf  $\text{SrTiO}_3$  in 5000 facher Vergrößerung. Die hellen Stellen sind  $\text{CuO}$ -Ausscheidungen. Außerdem erkennt man Kratzer auf dem Substrat.

a)



b)

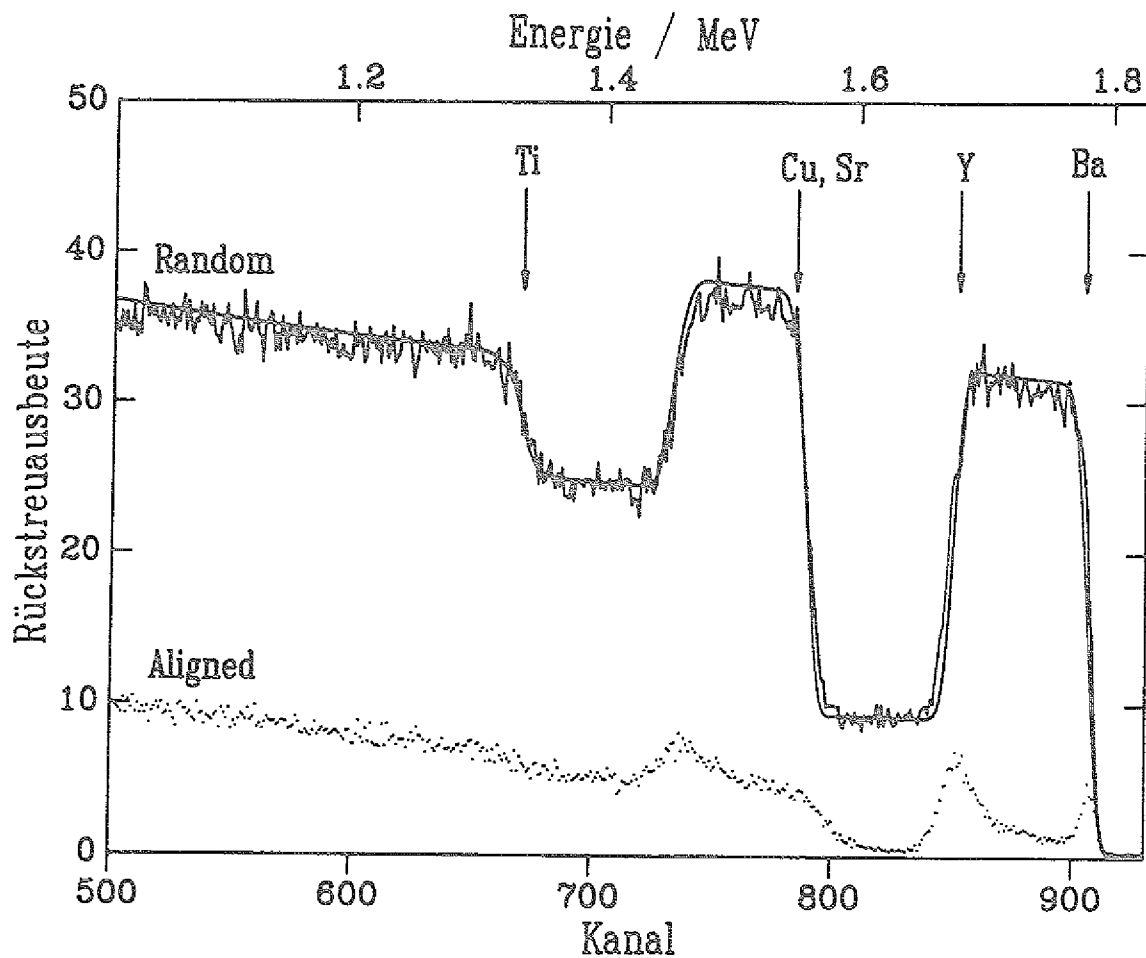


Figur [10] Oberfläche einer Schicht in (a) 500 und (b) 5000 facher Vergrößerung, die mit einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Target hergestellt wurde. Es sind keine Ausscheidungen zu erkennen. Die Figur (b) ist der Ausschnitt, der in (a) umrandet ist.

gen. Sonstige Fremdphasen konnten nicht nachgewiesen werden. Betrachtet man Figur [9] genauer, so erkennt man gerade Linien, die quer über das Substrat verlaufen. Diese Linien sind Kratzer, die wahrscheinlich von der Politur des Substrates herrühren. Diese Störungen sind auch auf neuen unbehandelten Substraten mehr oder wenig häufig zu finden und verursachen Probleme bei den Messungen. Bei der Verwendung eines stöchiometrischen Targets sind die CuO-Ausscheidungen verschwunden. Dies sieht man in der Rasterelektronenmikroskopieaufnahme in Figur [10.a]. Die Oberfläche erscheint in 500-facher Vergrößerung völlig glatt. Auch in 5000-facher Vergrößerung erkennt man keine Partikel auf der Oberfläche. Es ist der Ausschnitt vergrößert, der in Figur [10.a] schwarz umrandet ist. Der Defekt in Figur [10.b] ist eine Pore im Substrat, die zur Fokussierung des Elektronenstrahles und damit zur Scharfstellung des Bildes im Rasterelektronenmikroskop benutzt wurde. Hiermit steht also eine sehr glatte Oberfläche zur Verfügung, um z.B. Multilayer-Systeme und Bauelemente herzustellen, sofern keine Diffusion mit einer aufzubringenden Deckschicht stattfindet.

Messungen mit Rutherforddrückstreuung (RBS) und Channeling sind in Figur [11] zu sehen. Zunächst wurde eine 120 nm dicke Schicht mit 2 MeV He-Ionen in der sogenannten Random-Orientierung gemessen. Hierbei wird der He-Strahl derart auf die Probe gerichtet, daß keine der Kristallkanäle des Perowskits  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  getroffen wird. Dies ist in der oberen Kurve zu sehen. Die Stöchiometrie des Filmes ist innerhalb der Auflösung von RBS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Dies konnte durch einen Vergleich mit einer Simulation ausgewertet werden, die mit dem Programm RUMP durchgeführt wurde. Diese Simulation ist als durchgezogene Linie im RBS-Spektrum zu erkennen. Es ist außerdem noch in Figur [11] zu erkennen, daß die Grenzfläche zum Substrat  $\text{SrTiO}_3$  bis auf 5 nm scharf ist (5 nm ist die Auflösungsgrenze einer RBS-Messung) und keine wesentliche Diffusion erkennbar ist. Dies kann aus dem Umstand geschlossen werden, daß das gemessene Spektrum den gleichen Abfall an der Rückseite der Ba- und Cu-Signale aufweist wie die Simulation der Messung.

Das untere Spektrum in Figur [11] ist ein Channeling-Spektrum der Probe. Dabei traf der He-Strahl parallel zur Probennormale auf die Schicht. In dieser Konfiguration wird gemessen, wieviel Prozent der c-Achse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  senkrecht zum Substrat ausgerichtet ist.



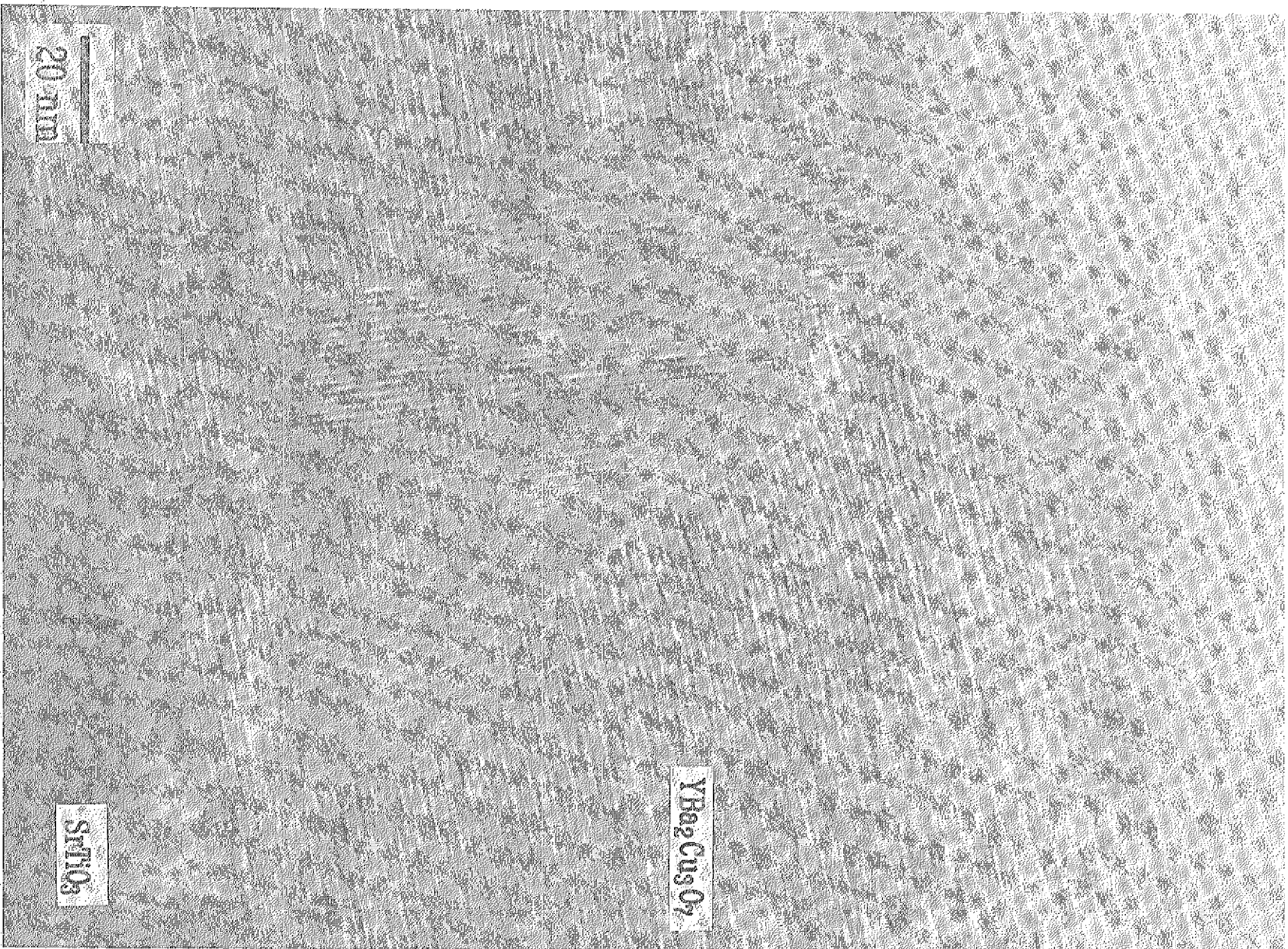
Figur [11] RBS- und Channeling-Spektrum einer 120 nm  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht auf  $\text{SrTiO}_3$ . Eingezeichnet ist weiterhin ein simuliertes Spektrum der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht.

Im vorliegenden Fall liefert der Vergleich mit dem Random-Spektrum ein Minimum Yield von 5.5%, was einer Ordnung der c-Achse senkrecht zum Substrat von etwa 98% entspricht. Im Vergleich zu den Messungen anderer Autoren ist dies ein sehr guter Wert [21, 25]. Bei Messungen an Einkristallen konnte ein Minimum Yield von 3.5% gemessen werden [41]. Man muß allerdings erwähnen, daß für eine gute Probe ein sehr gutes, glattes und defektfreies Substrat erforderlich ist. Da auch Channeling im  $\text{SrTiO}_3$  Substrat beobachtet wird, kann man auf epitaktisches Wachstum von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  schließen. Dies ist konsistent mit den Messungen in [011]- und [111]-Richtung. Durch Messungen in [011]-Richtung kann man die a-, b-Achsenorientierung der Schicht ausmessen. Das Minimum Yield in dieser Konfiguration betrug 25%, was ähnlich zu den Messungen anderer Autoren [42] ist. Daß dieser Wert schlechter ist

als in [001]-Richtung, liegt zum einen daran, daß Zwillinge in den Proben vorhanden sind, und zum anderen, daß die [001]-Richtung die Richtung mit den großen "Kanälen" in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist. Man sieht auch bei der Messung in [011]-Richtung ein abgesenktes Signal beim  $\text{SrTiO}_3$ , was auf epitaktisches Wachstum hindeutet.

An den Filmen wurden auch Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (im weiteren kurz TEM) durchgeführt. Hierfür wurde die Querschliffpräparation verwendet. Auch hier zeigte sich, daß die Filme epitaktisch auf dem (100)  $\text{SrTiO}_3$  aufwachsen (Figur [12]). Die c-Achse ist senkrecht zur Probennormale ausgerichtet. Man erkennt deutlich, welche Auswirkungen ein schlechtes Substrat hat. Im gekennzeichneten Bereich befindet sich eine hohe Stufe im Substrat. Die von hier ausgehende Defektstruktur erstreckt sich über einige 10 nm des Films. Die c-Achse ist in diesem Bereich um  $90^\circ$  verkippt. An anderen Stellen in der Probe konnte man erkennen, daß das Lagenwachstum oberhalb dieser Defekte wieder vorhanden ist, aber dort ist die Schichtung nicht linear und parallel zur Substratoberfläche. Erst im Abstand von einigen 100 nm von der Substratoberfläche stellt sich wieder eine ungestörte Kristallstruktur ein. Im weiteren kann gezeigt werden, daß diese Defekte die supraleitenden Eigenschaften wie z.B. die kritische Stromdichte erheblich stören. Weiterhin kann man aus den Kontrastunterschieden im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Film erkennen, daß eine hohe Defektdichte, bestehend aus Stapelfehlern und Versetzungen, in der Schicht vorhanden ist. Betrachtet man die Schicht abseits der Substratdefekte, so sieht man auch innerhalb der Auflösung von einigen Nanometern keinen Übergangsbereich zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{SrTiO}_3$ . Die Grenzfläche zwischen beiden Materialien zeigt einen scharfen Kontrastunterschied und das epitaktische Wachstum ist klar zu erkennen. Das bedeutet, daß innerhalb der Meßauflösung keine Diffusion zwischen Schicht und Substrat während des Herstellungsprozesses stattgefunden hat.

Diese Messungen liefern also das Resultat, daß mit dieser Sputtermethode einkristalline, epitaktische  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme auf  $\text{SrTiO}_3$  hergestellt werden können, die sehr gute supraleitende Eigenschaften zeigen. Bei der Bezeichnung einkristallin muß man allerdings beachten, daß Zwillinge in den Schichten vorhanden sind und die Defektdichte, die aus Stapelfehlern, Versetzungen usw. besteht,



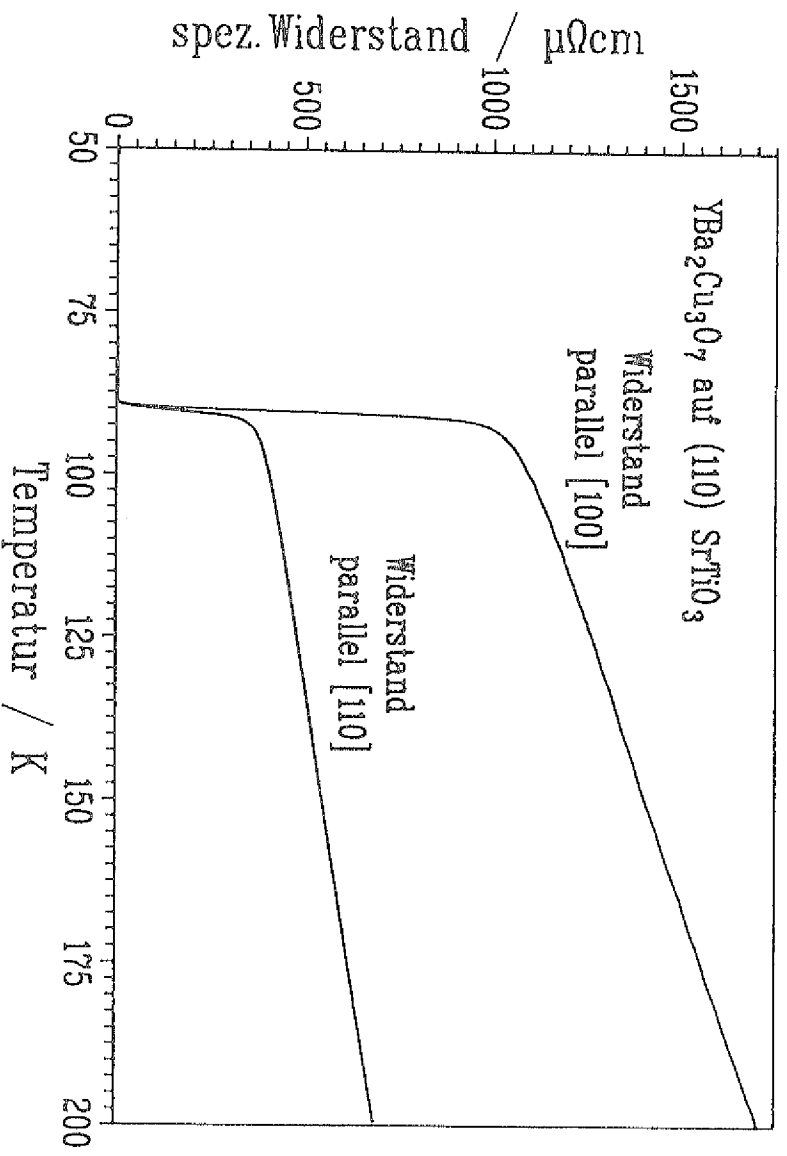
Figur [12] HRTEM-Aufnahme eines YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Filmes auf einem schlechten SrTiO<sub>3</sub> Substrat

sehr hoch ist. Außerdem zeigt sich, daß Substratdefekte das Schichtwachstum des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  stark beeinträchtigen können und in Bereichen bis zu einigen 100 nm die Schichtstruktur sehr stark stören. Bis zu Schichtdicken von 5 nm ist kein Inselwachstum zu erkennen. Mit einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Target können nahezu ausscheidungsfreie Filme hergestellt werden.

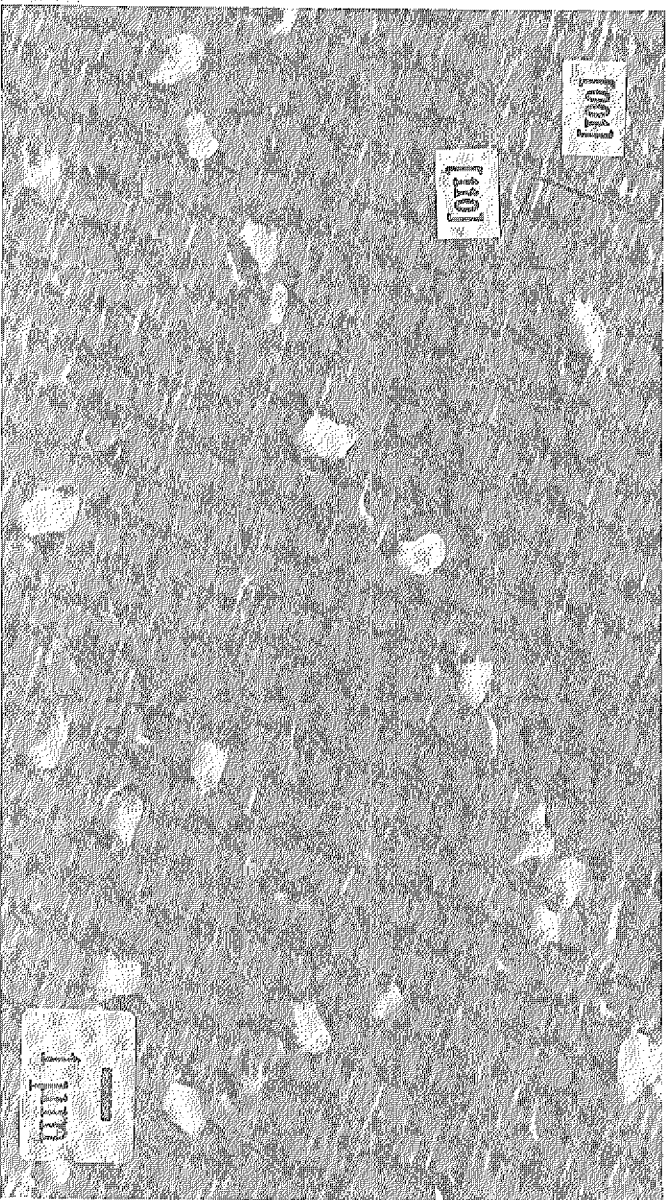
Um reproduzierbar hochwertige Filme herstellen zu können, wäre es notwendig, jedes Substrat vor der Herstellung der Schichten mit Röntgenmethoden und mit Channeling zu charakterisieren. Es reicht dabei nicht aus, aus einer Charge von 20 Substraten, die gekauft wurde, ein oder zwei Substrate diesen Untersuchungen zu unterziehen. Innerhalb einer Lieferung konnten drastische Unterschiede in der Substratqualität und damit in der Schichtqualität festgestellt werden. Wenn weiterhin ein Substrat nur ein Minimum Yield in der Channeling-Messung von 20% aufweist, so kann die epitaktisch aufwachsende Schicht keinesfalls ein besseres Ergebnis liefern.

#### 4.4. Messungen an Schichten auf (110) $\text{SrTiO}_3$

Mit den optimalen Herstellungsparametern von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  wurden auch auf (110)  $\text{SrTiO}_3$  Filme hergestellt. Die Substrate waren dabei so geschnitten, daß eine Substratkante entlang der [100]-Richtung und die andere Kante entlang der [110]-Richtung des  $\text{SrTiO}_3$  ausgerichtet ist. Dies ermöglicht das Wachstum der Schicht, wobei die c-Achse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in der Schichtebene liegen kann. Das hat dann zur Folge, daß der Widerstandsverlauf anisotrop wird, je nachdem entlang welcher Richtung man die Strom-Spannungskontakte anlegt. Der spezifische Widerstand in c-Richtung ist wesentlich höher als derjenige in den a-,b-Ebenen. Dieser Sachverhalt ist in Figur [13] dargestellt. Legt man einmal die Kontakte für die Widerstandsmessung in [100]-Richtung an, so ergibt sich ein 3 mal höherer spezifischer Widerstand als senkrecht dazu in [110]-Richtung. Beide Richtungen zeigen metallisches Verhalten mit einem Restwiderstandsverhältnis von 2.5. Dies ist im Gegensatz zu Bando et al. /14/, der keinen Unterschied im spezifischen Widerstand findet. In anderen Untersuchungen von Enomoto /42/ wird eine Anisotropie von etwa 50 zwischen beiden Richtungen gemessen und entlang der [100]-Richtung kein metallisches Verhal-



Figur [13] Widerstandsverlauf einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht auf (110)  $\text{SrTiO}_3$  gegen die Temperatur in der [110]- und der [100]- Richtung.



Figur [14] Typische Oberfläche einer Schicht auf (110)  $\text{SrTiO}_3$ . Eingezeichnet sind die beiden Kantenrichtungen des Substrates.

ten festgestellt. Der um den Faktor 4 höhere spezifische Widerstand im Vergleich zu den Schichten auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren /14, 43/.

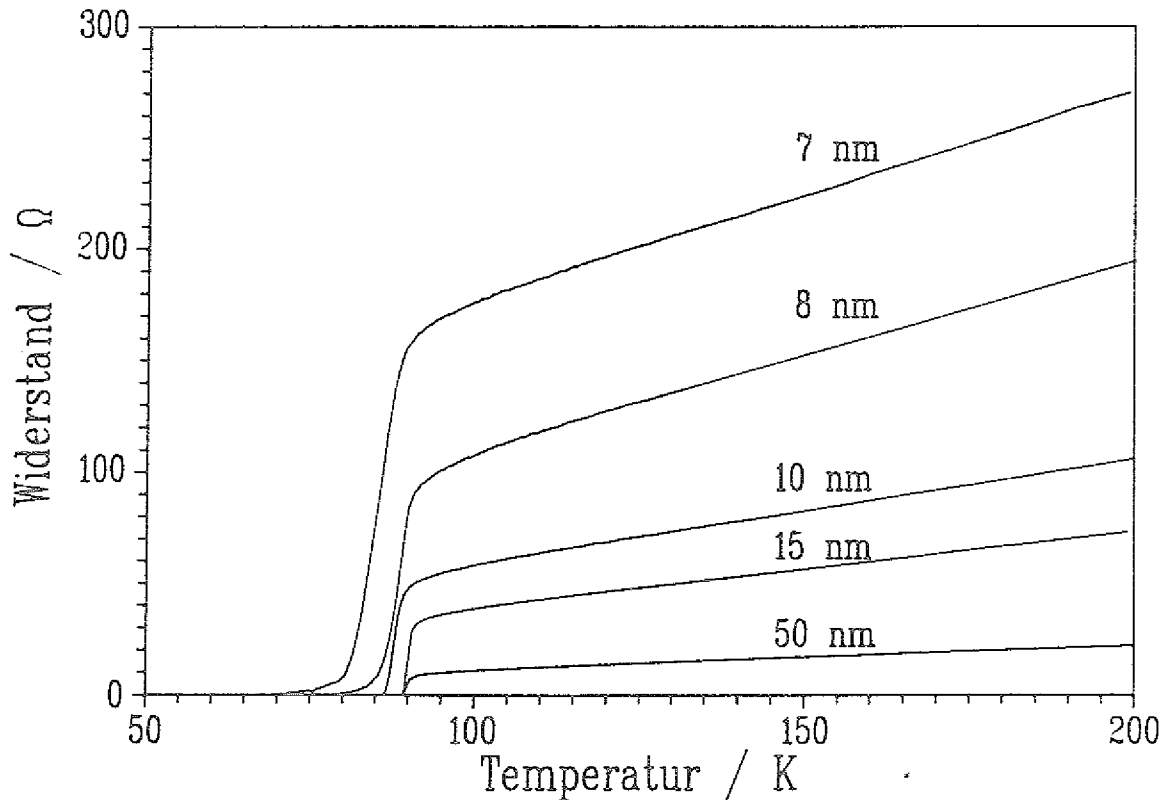
Eine typische Oberfläche einer Schicht auf (110)  $\text{SrTiO}_3$  ist in Figur [14] zu sehen. Die Morphologie der Oberfläche ist anders als auf (100)  $\text{SrTiO}_3$ . Neben den  $\text{CuO}$ -Ausscheidungen (die hellen Stellen auf der Oberfläche) erkennt man eine Schichtdickenmodulation von etwa 200 nm entlang der [100]-Richtung. Diesen Umstand kann man mit der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit entlang der verschiedenen Kristallrichtungen des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  erklären. Dies erkennt man deutlich bei Einkristallen, die in a,b-Richtung wesentlich größere Dimensionen besitzen als in c-Richtung.

## 5. Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften an dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen

### 5.1. Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Schichtdicke

Wie in der Einleitung gesagt, liegt ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit auf der Untersuchung an dünnen Filmen. Es ist hierbei von Interesse, bis zu welcher Schichtdicke man noch supraleitende Filme herstellen kann und wie sich der spezifische Widerstand und die kritische Stromdichte von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mit abnehmender Schichtdicke verhält. Zu diesem Zweck wurden Filme verschiedener Schichtdicke auf (100)  $\text{SrTiO}_3$  hergestellt.

In Figur [15] ist der Widerstandsverlauf von 5 dieser Filme gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Werte sind vergleichbar, da die Meßgeometrie bei allen Proben die gleiche war. Bis zu einer Filmdicke von 15 nm ist die Übergangstemperatur  $T_c(R=0)$  nicht erniedrigt und beträgt 88 K. Dünnere Filme zeigen jedoch ein verringertes  $T_c$ . Ein 7 nm dicker Film ist noch bei 65 K komplett supraleitend und zeigt metallisches Verhalten mit einem Restwiderstandsverhältnis von 2.0 /45/. Diese Messungen sind konsistent mit denen anderer Gruppen /21, 25, 28/, die später ähnliche Meßergebnisse veröffentlicht haben. Bei diesen dünnen Schichten ist allerdings zu beachten, daß sie ihre supraleitenden Eigenschaften innerhalb von 1 bis 2 Stunden verlieren, wenn man keine Passivierungsschicht

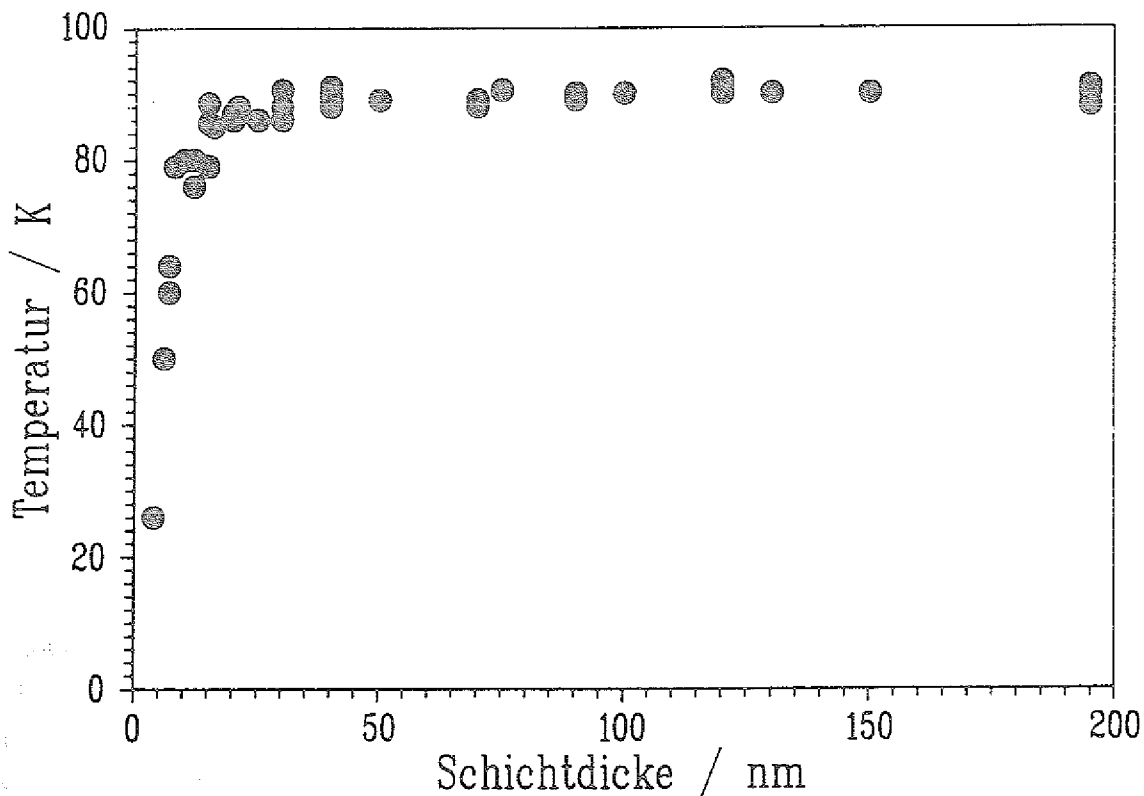


Figur [15] Widerstandsverlauf von 5 verschieden dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmen. Die Parameter, bei denen die Filme hergestellt wurden, waren  $T_s = 700^\circ\text{C}$  und  $p = 5\text{ mbar}$ .

aufbringt. Diese Verschlechterung der Eigenschaften ist einfach zu messen, indem man an einem dünnen Film vierpunktmäßig den Widerstand bei Raumtemperatur untersucht. Der Widerstand der nicht abgedeckten Schichten verändert sich innerhalb weniger Minuten um den Faktor 2 bis 3. Das metallische Verhalten im normalleitenden Temperaturbereich wechselt in eine halbleitende Charakteristik. Mit diesem Wechsel verändern sich selbstverständlich auch die supraleitenden Eigenschaften. Dieser Effekt ist auch bei dickeren Filmen zu beobachten, hat dort aber nicht den Verlust der Supraleitfähigkeit zur Folge. Aber auch bei diesen Filmen ist eine Widerstandserhöhung festzustellen, abhängig vom Alter der Filme. Dieser Effekt ist auf die Reaktion von Barium mit der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Hierbei wandelt sich Barium mit Wasser in Bariumhydroxyd um. Mit  $\text{CO}_2$  findet dann eine Umformung zu  $\text{BaCO}_3$  statt. Dieser Vorgang ist irreversibel bis  $900^\circ\text{C}$  [46, 47].

Eine Passivierungsschicht verhindert den Kontakt der Schicht mit der Luftfeuchtigkeit und besteht im einfachsten Fall aus amorphem

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Diese stellt man her, indem man ohne die Sputterapparatur zu öffnen die einkristalline Schicht nach der Herstellung auf Raumtemperatur abkühlen läßt. Dann evakuiert man erneut die Sputterkammer und sputtert bei ungeheiztem Substrat eine Schicht  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf den supraleitenden Film auf. Der Film, der auf der einkristallinen Schicht abgeschieden wird, ist röntgen-amorph. Der elektrisch isolierende Schutzfilm ändert im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht die Eigenschaften des supraleitenden Films, verhindert aber dauerhaft die Reaktion des Barium mit der Luftfeuchtigkeit. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Passivierungsschicht in reinem Sauerstoff gesputtert wird, da man dann davon ausgehen kann, daß die einkristalline Schicht keinen Sauerstoff aus den obersten Lagen verliert. Außerdem gelangt vor dem Aufputtern der Deckschicht keine Luftfeuchtigkeit an die Filmoberfläche, da die Apparatur nicht geöffnet wird. Diese Methode ist sehr effektiv. So geschützt zeigte ein 12 nm dicker Film nach drei Monaten keinen Verlust in der kritischen Stromdichte. Dieses Passivierungsverfah-



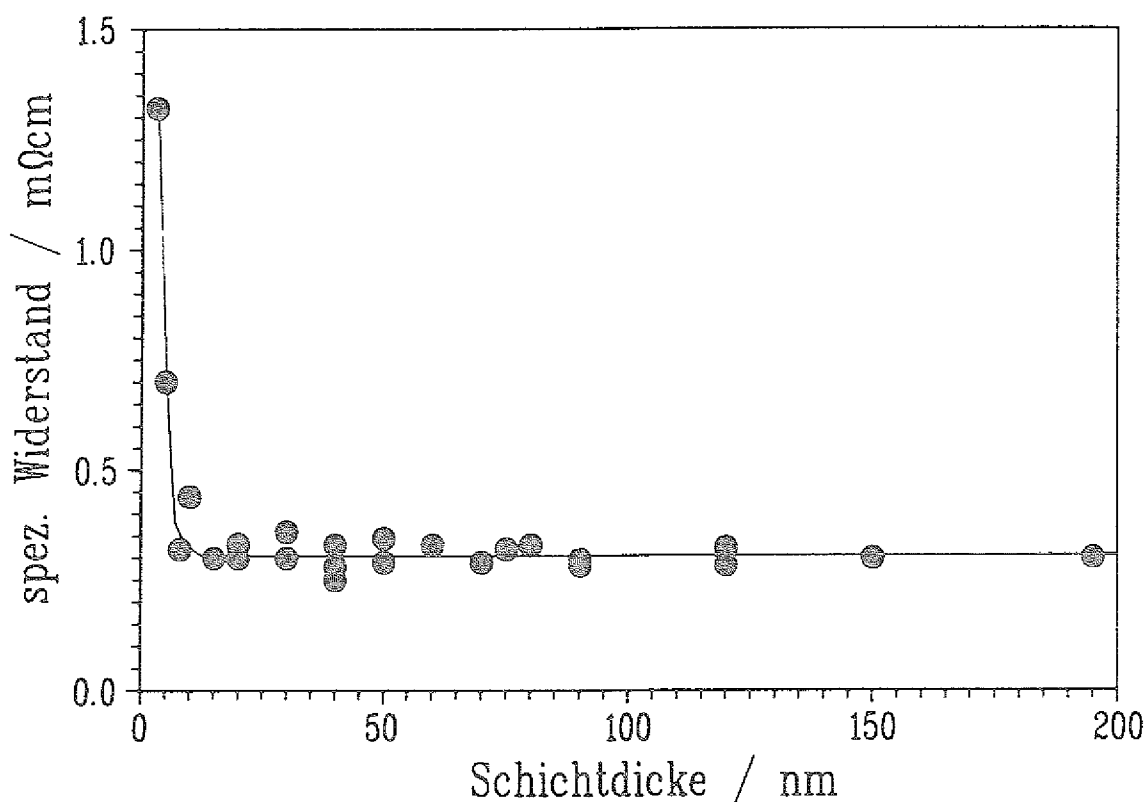
Figur [16]  $T_C(R=0)$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Herstellungsparameter der Filme waren  $T_S=700^\circ\text{C}$  und  $p=5\text{ mbar}$ .

ren wurde erstmals von Xi /25/ vorgestellt. Auf weitere Schutz- bzw. Deckschichten wird später eingegangen.

In Figur [16] ist  $T_C(R=0)$  in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Man sieht deutlich, daß bis zu einer Filmdicke von 15 nm die gleichen  $T_C(R=0)$ -Werte vorliegen wie bei dicken Schichten von 200 nm. Die Sputterparameter waren bis auf die Sputterzeit die gleichen. Die große Streuung in  $T_C$  bei niedrigen Schichtdicken resultiert zum einen in der Meßmethode der Schichtdicke (RBS ist nur auf 5 nm genau in der Dickenbestimmung) und zum anderen spielt hier wieder die Substratqualität mit hinein. Ein 7 nm dicker Film enthält noch 6 Einheitszellen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (die Filme wachsen c-achsenorientiert auf). Treten hier Störungen an der Substratoberfläche auf, wie sie an Figur [9] beschrieben worden sind, so hat dies einen drastischen Einfluß auf die Übergangstemperatur und auf die kritische Stromdichte. Bei einem Versuch, gleichartige 5 nm dicke Filme herzustellen, zeigte sich, daß trotz gleicher Herstellungsbedingungen verschiedene Übergangstemperaturen resultierten. Dies reichte von einem halbleitenden, nicht supraleitenden Film bis zu einem, dessen  $T_C(R=0)$  bei 50 K lag. Diese Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit wird auf die unterschiedliche Qualität der  $\text{SrTiO}_3$  Substrate zurückgeführt. Rockingkurven Messungen am (004)-Reflex des  $\text{SrTiO}_3$  zeigen dies sehr drastisch. Variationen um mehr als den Faktor 15 in der Halbwertsbreite dieses Reflexes, Fehlorientierung der Oberflächennormale zur Kristallachse um mehr als  $1^\circ$  sowie vorhandene Kratzer liefern genügend Gründe für diese unterschiedlichen Widerstandsverläufe. Untersuchungen bei noch geringeren Schichtdicken sind also nur mit Substraten von sehr guter Qualität sinnvoll.

## 5.2. Messung des spezifischen Widerstandes

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Filme ist in Figur [17] zu sehen. Wie bei der  $T_C$ -Abhängigkeit ist der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur bis hinab zu 10 nm konstant und beträgt  $(300 \pm 20) \mu\Omega\text{cm}$ . Dieser Wert liegt etwas höher als bei anderen Schichtherstellern /14, 20, 25, 42/, die etwa  $200 \mu\Omega\text{cm}$  als Raumtemperaturwiderstand angeben. Diese Differenz kann daher herühren, daß durch den schnellen Abkühlvorgang und durch die relativ niedrige Substrattemperatur eine sehr hohe Defektdichte in den



Figur [17] Der spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

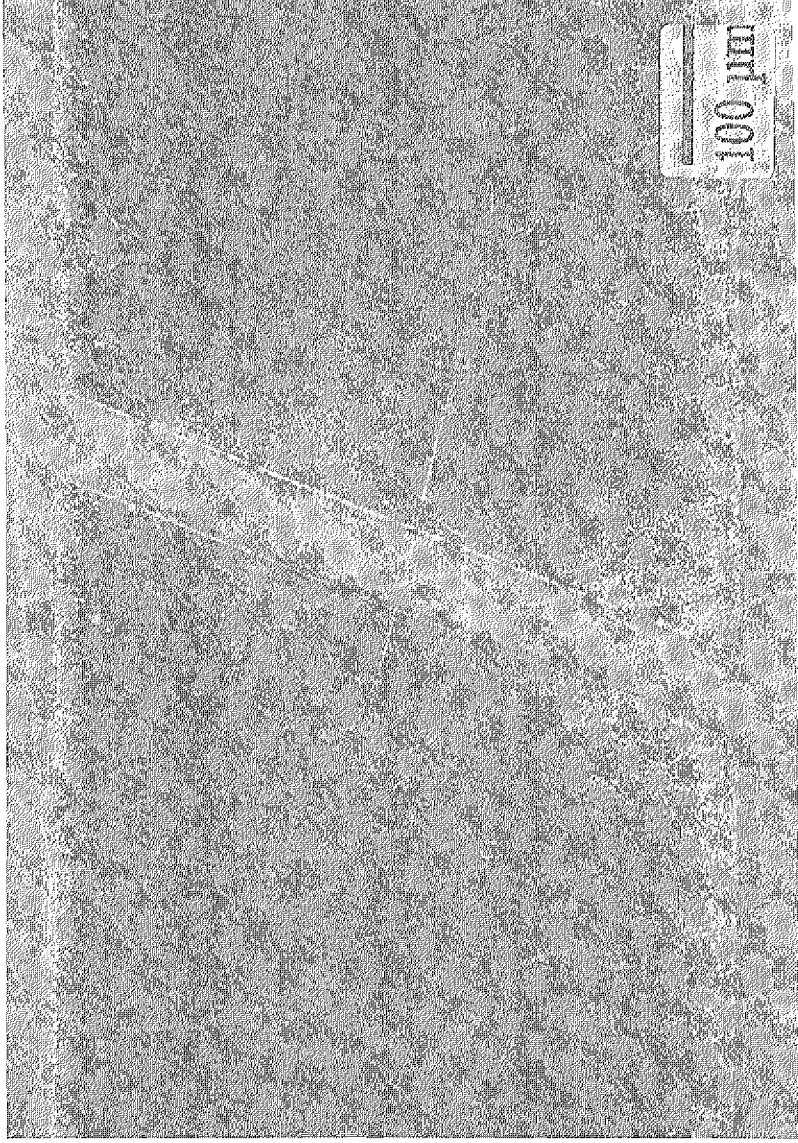
Filmen vorhanden ist. Dies hat allerdings keinen schlechten Einfluß auf die anderen Filmeigenschaften. Die Streuung bei niedrigeren Dicken hat, wie oben erwähnt, ihre Begründung in der Substratqualität und der ungenauen Schichtdickenbestimmung durch RBS. Weiterhin kann eine Schicht-Substrat-Reaktion vorhanden sein, die ausserhalb der Meßgenauigkeit der verwendeten Methoden liegt und so die Schichtqualität verändert. Auf Grund der Tatsache, daß der spezifische Widerstand bis zu geringen Schichtdicken konstant ist und daß die Filme bis hinab zu 5 nm komplette Supraleitung und metallisches Verhalten zeigen, kann man ausschließen, daß Inselwachstum von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{SrTiO}_3$  stattfindet. Dies ist auch in der Rasteraufnahme in Figur [9] zu erkennen. Die Aussage wird noch durch RHEED-Messungen von T. Terashima et al. [48] unterstützt, die zeigen konnten, daß schon beim Aufwachsen der ersten Atomlagen auf  $\text{SrTiO}_3$  epitaktisches, flächendeckendes Wachstum einsetzt. Dies wird weiterhin durch die Tatsache unterstützt, daß das Wachstum bei Einkristallen in a-, b-Richtung wesentlich schneller ist als in c-Richtung. Ein zweidimensionales

Widerstandsverhalten der Schichten ist aber selbst bei den dünnsten von uns hergestellten Filmen nicht festzustellen. Messungen von Xi et al. /25/ konnten an dünnen Filmen im Vergleich mit einer Theorie von Aslamasov und Larkin /49/ zeigen, daß selbst 5 nm dicke Schichten dreidimensionales Verhalten im Widerstandsverlauf besitzen.

Insgesamt kann man schließen, daß das Substrat  $\text{SrTiO}_3$  Schichtwachstum bis hin zu geringsten Filmdicken gestattet, ohne selbst die Filmqualität zu beeinträchtigen. Welche minimale Schichtdicke möglich ist, bei der ein  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Film noch komplett supraleitend wird, kann im Augenblick nicht gesagt werden, da die Substratqualität der limitierende Faktor bei der Herstellung der Filme ist. Die niedrige Kohärenzlänge in der c-Achse ist sicherlich günstig für die Herstellung noch dünnerer Filme mit guten supraleitenden Eigenschaften.

#### 6. Messungen der kritischen Stromdichte

Bei Sintermaterial von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  wird die kritische Stromdichte hauptsächlich durch die Kontaktstellen zwischen den supraleitenden Körnern, den weak links, und durch Korngrenzen /50/ beschränkt. Das führt dazu, daß die kritische Stromdichte nur etwa  $1 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  bei 4 K beträgt. In Filmen werden viel höhere Stromdichten erreicht. An den oben erwähnten Proben sind ebenfalls kritische Stromdichtemessungen durchgeführt worden. Dies geschah hauptsächlich im Nullfeld, an einigen Proben auch im Magnetfeld bis zu einer maximalen Feldstärke von 4 Tesla. Nullfeld heißt in diesem Fall das Erdmagnetfeld. Zusätzlich wirkt noch das Eigenfeld, das der Strom erzeugt, welcher durch die supraleitende Brücke fließt. Eine laserstrukturierte Brücke aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{SrTiO}_3$  ist in Figur [19] zu sehen. Man erkennt auch hier wieder Kratzer, die quer zum supraleitenden Steg verlaufen. Aus den in Kapitel 4.3. gemachten Bemerkungen ist klar, daß diese Kratzer die Qualität der Brücke vermindern. Zum einen wird die nominelle Schichtdicke erniedrigt, zum anderen ist auf Grund des gestörten Wachstums an den Störungen des Substrates die Stromtragfähigkeit verringert. Wie im weiteren zu sehen sein wird, resultieren aus diesen Substratfehlern große Schwankungen in der kritischen Stromdichte  $I_c$ , besonders bei den Messungen an dünnen Filmen.

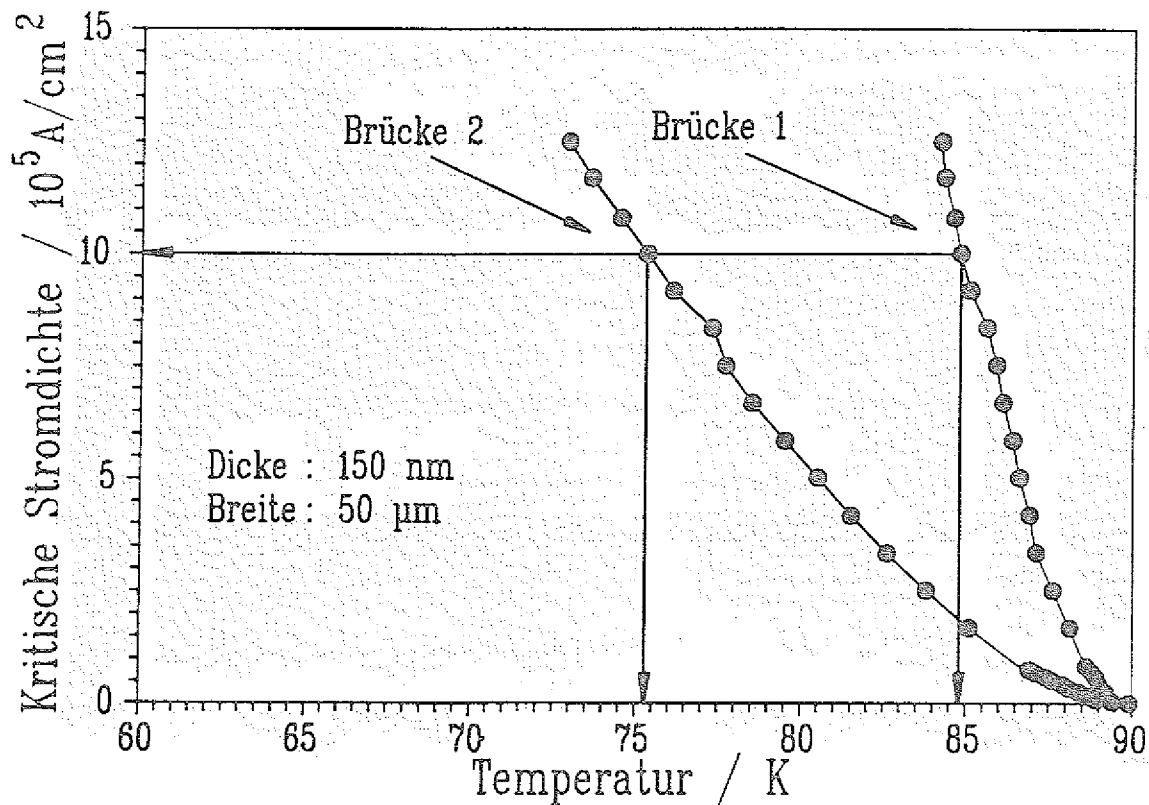


Figur [19] Eine laserstrukturierte Brücke  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{SrTiO}_3$ . Man erkennt Kratzer, die quer zum Brückenquerschnitt verlaufen.

#### 6.1. Messungen der kritischen Stromdichte im Nullfeld

In der Literatur sind bereits einige Messungen der kritischen Stromdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke vorgestellt worden [21, 28, 51]. Diese erstrecken sich aber vornehmlich auf Schichtdicken bis minimal 50 nm mit Ausnahme von Venkatesan et al. [21], die auch Schichten bis hinab zu 10 nm untersucht haben.

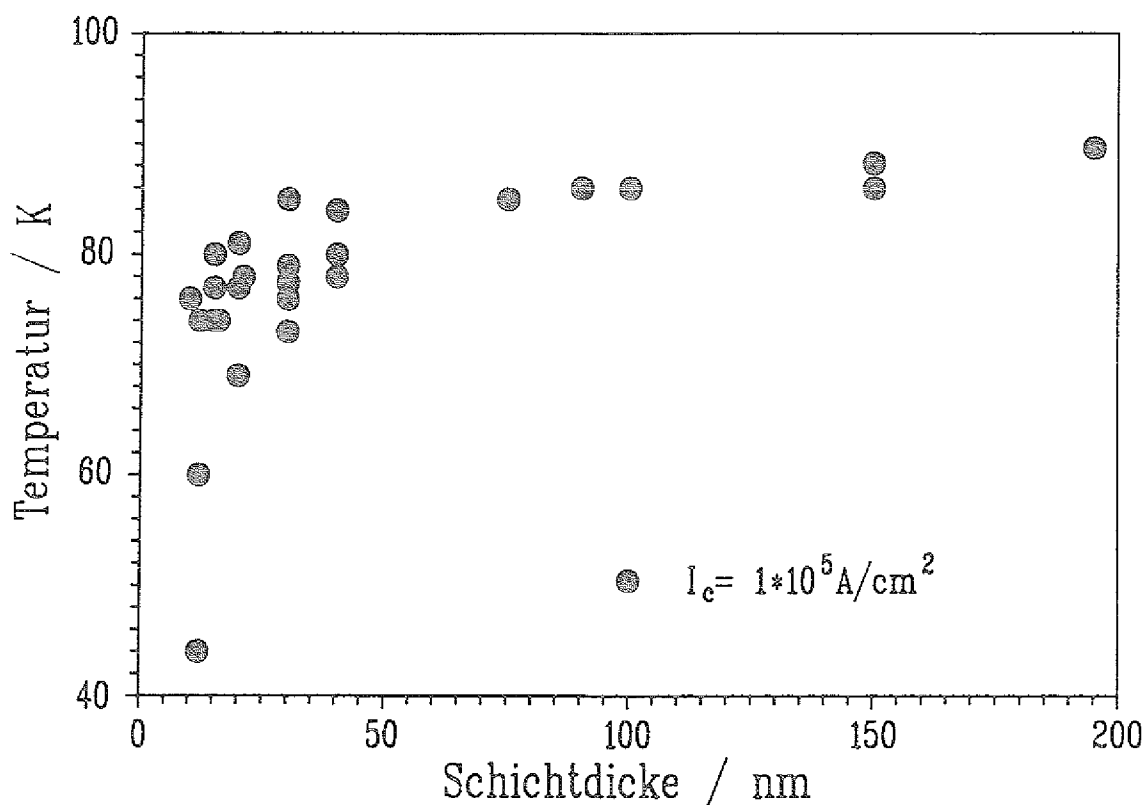
In Figur [20] ist ein typischer Verlauf der kritischen Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eingetragen sind die Kurvenverläufe von zwei Brücken, die gemäß der Beschreibung im Kapitel 2 auf dem selben Substrat strukturiert wurden. Hierbei handelt es sich um einen Film mit der Dicke von 150 nm. Man sieht deutlich die unterschiedlichen Eigenschaften. Die Brücke 1 trägt bei 85 K eine Stromdichte von  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ , während Brücke 2 diese Stromdichte erst bei 75.5 K tragen kann. Beide Brücken zeigen jedoch eine Übergangstemperatur von 90 K. Schichtdickenunterschiede



Figur [20] Verlauf der kritischen Stromdichte von zwei Brücken. Die zwei Brücken wurden auf einem Substrat strukturiert und zeigen unterschiedliches Verhalten.

können, wie in Kapitel 4.2. erläutert, ausgeschlossen werden. In Figur [21] sind die Temperaturen, bei denen in den einzelnen Proben die kritische Stromdichte  $1 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  betrug, gegen die Schichtdicke eingetragen. Man erkennt deutlich, daß die Meßergebnisse sehr stark streuen. Besonders bei Schichtdicken, die kleiner als 50 nm sind, wird die Variation der Ergebnisse sehr groß. Je dünner die Filme werden, desto größer wird der Einfluß der Substratqualität auf die Schichteigenschaften.

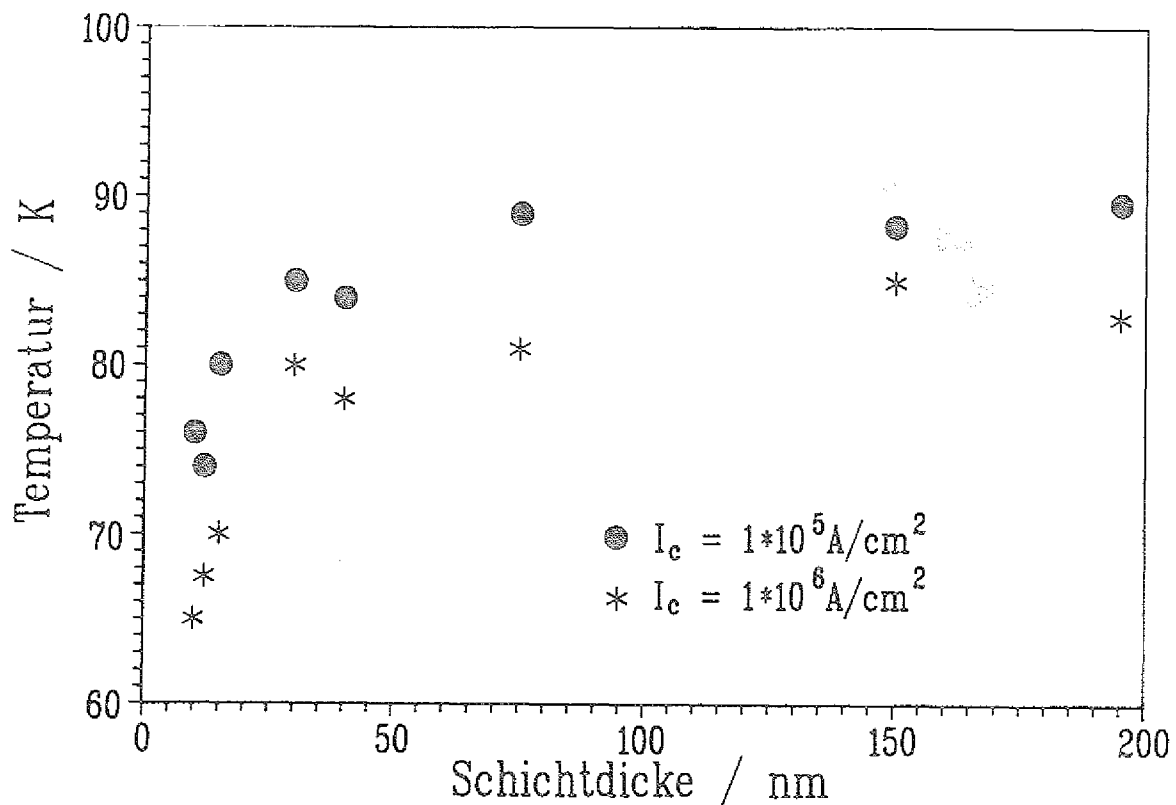
Bei einigen Proben ergaben sich allerdings auch für sehr dünne Filme sehr hohe kritische Stromdichten. So konnten zwei 30 nm dicke Brücken hergestellt werden, die ein  $I_c$  von  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  bei 80 K besaßen. Dies liegt höher als der Wert, der von Venkatesan et al. [21] an einem 30 nm dicken Film gemessen wurde. Eine 10 nm dicke Schicht, die bei 80 K komplett supraleitend war, hatte bei 76 K eine kritische Stromdichte von  $1 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ .



Figur [21] Abhängigkeit der Temperatur, bei der die einzelnen Proben  $1 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  tragen können, von der Schichtdicke.

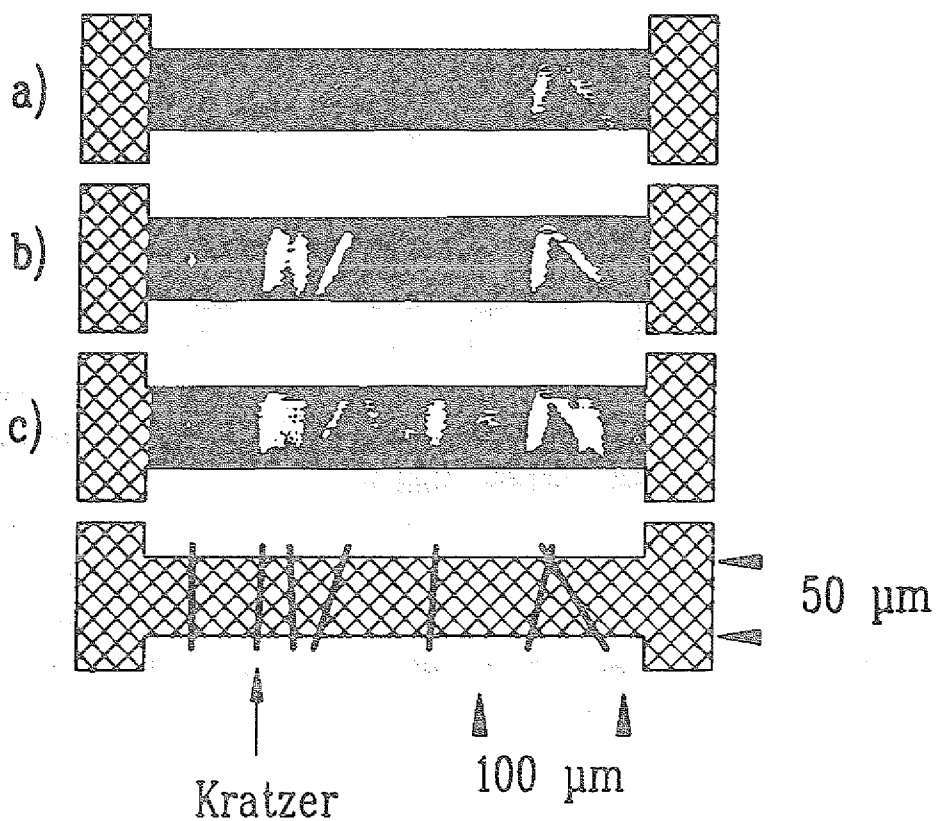
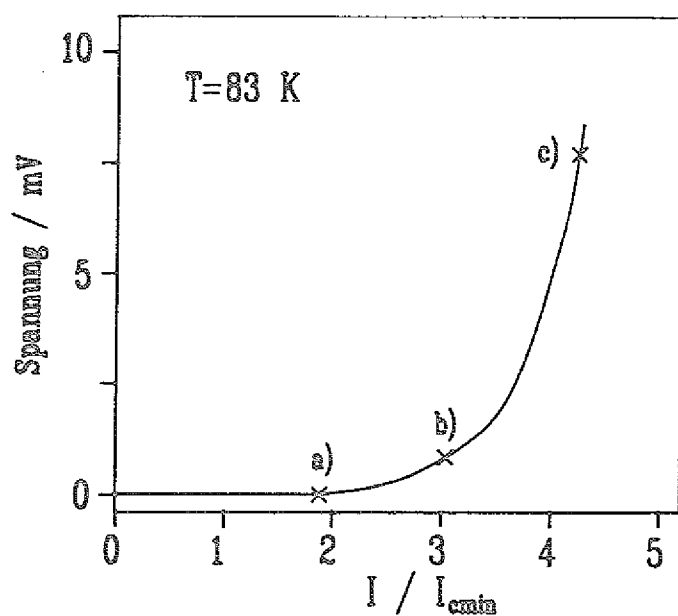
Auf Grund der Substrateinflüsse kann man nur eine grobe Abschätzung geben, bis zu welcher Schichtdicke die kritische Stromdichte unverändert bleibt. In Figur [22] sind die Temperaturen gegen die Schichtdicke eingezeichnet, bei denen die besten Proben eine kritische Stromdichte von  $1 \cdot 10^5$  oder  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  tragen konnten. Bis hinab zu 30 nm ist die Stromtragfähigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Im Bereich von 30 nm bis 10 nm sinkt sie ab. Bei einer Schichtdicke von 10 nm erhält man  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  bei 65 K. Unterhalb von 10 nm fällt die kritische Stromdichte stark ab. Als bester Wert ergab sich für eine Schichtdicke von 150 nm ein Wert von  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  bei 85 K. Dieser Film konnte schon  $1 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  bei 89 K tragen. Die Werte dieser Stromdichten sind denen aus der Literatur vergleichbar [52, 53].

Wie schon oben gesagt, verursachen vermutlich Kratzer die große Streuung in der kritischen Stromdichte. Eine Untersuchung der Filme an einem Tieftemperatur-Rasterelektronenmikroskop (LTSEM) in Tübingen konnte dies ganz klar zeigen [54]. Bei diesen Experimen-



Figur [22] Kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Hier sind Werte der besten Proben eingetragen.

ten werden die Proben auf Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur abgekühlt und die Stromtragfähigkeit der Filme in Abhängigkeit vom Ort auf der Brücke untersucht /55/. Die Probe wird im LTSEM angeschaut und ein Transportstrom an die Brücke angelegt. Sind Bereiche vorhanden, die nicht mehr supraleitend sind, so erkennt man dies an einem helleren Kontrast in der Abbildung des LTSEM. Vergrößert man nun den Strom über die Brücke, so kann man verfolgen, wie die nicht supraleitenden Bereiche (helle Bereiche) größer werden und neue hinzukommen. In Figur [23] ist eine solche Messung gezeigt. Zunächst wird  $I_{cmin}$  als der kritische Strom bestimmt, bei dem die Brücke im LTSEM keine Kontrastunterschiede zeigt. In Messung a) wurde etwa  $2 \cdot I_{cmin}$  an die Brücke angelegt, wobei sich kleine Bereiche zeigen, die normalleitend sind. Erhöht man nun den Strom weiter, so ergibt sich ein größerer Spannungsabfall an der Brücke, und die Bereiche, die normalleitend sind, werden immer größer. Es ergibt sich ein Streifenmuster quer zum Brückenquerschnitt, das sich sehr einfach durch Kratzer im Substrat erklären läßt. Dieses Muster ist ebenfalls in Figur [23]



Figur [23] Bild einer 75 nm dicken Brücke, aufgenommen im LTSEM. Bei konstanter Temperatur von 83 K werden 3 verschiedene Stromstärken angelegt. Die hellen Bereiche sind nicht komplett supraleitend und werden mit zunehmender Stromstärke größer. Bei 77 K beträgt  $I_c$   $9 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ . Die dunklen Bereiche tragen mehr als  $4 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  /54/.

eingezeichnet. Groß et al. schätzen die kritische Stromdichte in den dunklen Bereiche einer 75 nm dicken Brücke zu mehr als  $4 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  bei 77 K ab, was in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten anderer Autoren ist [14, 52, 53]. Die Messung der kritischen Stromdichte  $I_{cmin}$ , bei der einfach der angelegte Strom durch die Fläche der Brücke dividiert wird, hatte an dieser Brücke nur einen Wert von  $9 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  ergeben. Dies entspricht auch dem Wert, den in Figur [23] die hellen Bereiche auf der Brücke tragen.

## 6.2. Messungen der kritischen Stromdichte im Magnetfeld

Bringt man einen Supraleiter in ein Magnetfeld, so versucht dieser, das Magnetfeld aus seinem Inneren herauszudrängen [56, 57]. Es bilden sich Abschirmströme aus, die über die gesamte Oberfläche des Supraleiters fließen. Dies gilt für alle Supraleiter unterhalb der kritischen Feldstärke  $H_{c1}$ .  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist ein Typ-2 Supraleiter, in denen sich bei Magnetfeldern, die größer sind als  $H_{c1}$ , Flußschläuche (auch Vortices genannt) in der supraleitenden Probe ausbilden, welche aus normalleitendem Material bestehen. Aus energetischen Gründen sind diese Bereiche schlauchförmig mit der Achse parallel zum angelegten Feld. Im Übergangsbereich vom supraleitenden zum normalleitenden Bereich, der Flußschlauchwand, fließt ein kreisförmiger Abschirmstrom, der einen magnetischen Dipol darstellt. Die Wechselwirkung der Vortices untereinander führt dazu, daß sich ein sogenanntes Flußschlauchgitter bildet. Unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes und eines elektrischen Feldes können die Vortices durch die Lorentzkraft bewegt werden. Diese Bewegung wird durch Haftstellen (sogenannte Pinningzentren) behindert. Überschreitet die Lorentzkraft einen kritischen Wert, so lösen sich die Vortices von den Haftstellen und eine Bewegung der Flußschläuche ist möglich. Die Pinningzentren können Kristallbaufehler wie Zwillingsgrenzen, Korngrenzen, oder auch Ausscheidungen in dem Supraleiter sein. Je stärker das Pinning an den Haftzentren ist, desto höher ist die kritische Stromdichte.

Zusätzlich zur Bewegung durch das angelegte Magnetfeld findet noch eine thermisch aktivierte Wanderung der Vortices statt. Dies kann man durch Messungen des Abfalls der Remanenz einer supraleitenden Probe in Abhängigkeit von der Zeit messen [58, 59]. Dazu nimmt man die Magnetisierungskurve einer Probe auf, zum Beispiel mit einem

SQUID-Magnetometer. Bei gesintertem Bulkmaterial lieferten unsere Messungen bei 4 K einen Abfall der Remanenz von 7% nach 6 Stunden. Dieser Wert bezieht sich auf die Remanenz der Probe, die direkt nach dem Abschalten des Magnetfeldes von 4 Tesla gemessen wurde. Bei Filmen, deren Oberflächennormale parallel zum Magnetfeld ausgerichtet war, ist dieser Abfall nicht so stark und beträgt etwa 2% /59/, wenn man unter gleichen Bedingungen wie eben mißt. Dieser thermisch aktivierte Prozess und Kratzer auf dem Substrat bewirken, daß die kritischen Stromdichten, die aus Remanenzmessungen und der Bean'schen Formel /60/ resultieren, eine Größenordnung niedriger liegen als die Werte aus Stromtransportmessungen /58/, wie sie eben in Kap. 6.1. vorgestellt wurden. In der Bean'schen Formel ist die Remanenz proportional zur kritischen Stromdichte. Die Kratzer bewirken, daß die Kristallstruktur des Filmes gestört ist und so Schwachstellen in der Schicht vorhanden sind.

Ein weiteres Experiment wurde an Schichten durchgeführt, um zu messen, in welchem Maße Korngrenzen oder weak links das Fließen des Abschirmstromes in der Schicht behindern /59/. Zu diesem Zweck wurden Magnetisierungsmessungen an mehreren Proben durchgeführt. Das Magnetfeld stand dabei wieder senkrecht zur Schichtoberfläche. Wenn der Abschirmstrom nicht behindert wird, muß bei gleichartigen Proben, die auf Substraten unterschiedlicher Fläche hergestellt werden, das Verhältnis aus Magnetisierung und Radius des Abschirmstromes gemäß der Bean'schen Formel konstant sein. Sie lautet :

$$I_C \sim M/r$$

mit  $M$  = Magnetisierung der Probe =  $m/V$   
 $r$  = Radius des Abschirmstromes in der Probe  
 $m$  = Remanenz der Probe  
 $V$  = Volumen der Probe

Bei einkristallinen Filmen gilt :

$$V = \pi * r^2 * d$$

$d$  = Dicke der Probe

$$I_C \sim m / (\pi * r^3 * d)$$

Bei polykristallinen Filmen mit vielen weak links und Korngrenzen fließt der Abschirmstrom hauptsächlich innerhalb kleiner Körner. In solchen Filmen ändert sich die Remanenz bei Flächenvergrößerung

mit  $r^2$  (proportional der Probenfläche). In einkristallinen Filmen sollte der Abschirmstrom über die ganze Probenfläche fließen. Bei konstanter kritischer Stromdichte ändert sich dann die Remanenz bei Flächenveränderung mit  $r^3$ . Dieses Verhalten finden wir in unseren Filmen. Um dies zu untersuchen, wurde zunächst die Magnetisierungskurve einer ungeteilten Schicht ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) bei 4 K aufgenommen. Danach wurden die Substrate in 4 Viertel zerschnitten und an jedem dieser Teilstücke wiederum die Magnetisierungskurve aufgenommen. Auf diese Weise wurde der Radius des Abschirmstromes einmal auf  $r=5 \text{ mm}$  und bei den kleineren Proben auf  $r=2.5 \text{ mm}$  eingestellt. Die Verhältnisse der Remanenz zu  $r^3$  waren bei den verschiedenen Proben konstant. Daraus ergibt sich, daß der Abschirmstrom in der gesamten Schichtfläche fließt.

Im folgenden soll nun die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte, ermittelt aus Transportmessungen, diskutiert werden. Der Wert der kritischen Stromdichte hängt vom Winkel zwischen Magnetfeldrichtung und Schichtoberfläche ab. Man kann im wesentlichen zwei Fälle unterscheiden. Steht das Magnetfeld senkrecht zur Schichtoberfläche, so ist die Erniedrigung der kritischen Stromdichte stärker, als wenn das Magnetfeld parallel zur Schichtoberfläche steht. Dies liegt daran, daß in der senkrechten Geometrie die Lorentzkraft, die die Vortices bewegt, in der Schichtebene senkrecht zur Brücke wirkt. Dadurch entstehen am Brückenrand Flußschläuche, die quer von einem Brückenrand zum anderen wandern. Diese Bereiche sind dann normalleitend, und der effektive Querschnitt der Brücke, der supraleitend ist, wird erniedrigt. Dadurch wird die kritische Stromdichte vermindert. Da außerdem beim Wandern der Flußschläuche Wärme entsteht, wird die Temperatur in der Brücke erhöht, wodurch die kritische Stromdichte weiter verringert wird.

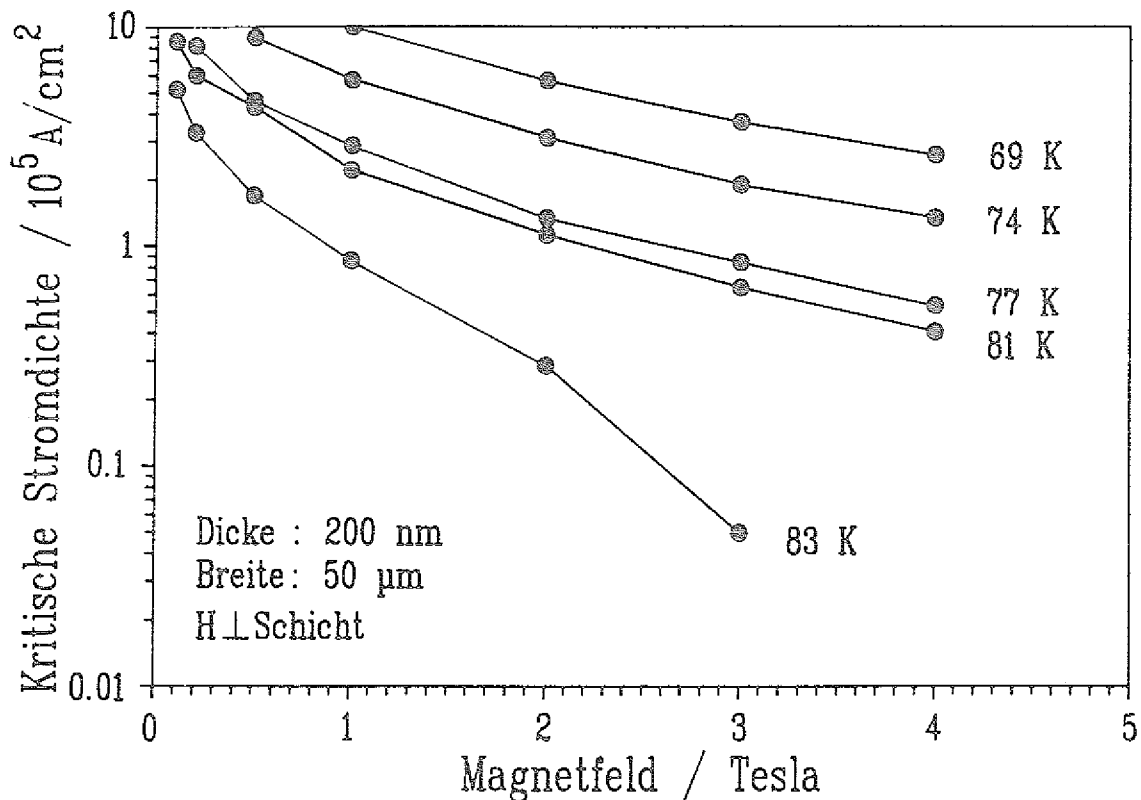
Steht das Magnetfeld parallel zur Schichtebene, so muß man zusätzlich unterscheiden, ob das Feld in Stromrichtung oder senkrecht dazu angelegt wird. Im ersten Fall verschwindet die Lorentzkraft (Kreuzprodukt aus dem magnetischen und elektrischen Feld). Der Abfall in der kritischen Stromdichte mit zunehmenden Feld ist hier am geringsten. Steht die Feldrichtung senkrecht zur Stromrichtung, so ergibt sich wieder ein Beitrag für die Lorentzkraft. Diese ist parallel zur c-Achse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ausgerichtet. Hier erniedrigt sich die kritische Stromdichte weniger als in der Geometrie, in

der das Magnetfeld senkrecht zur Schichtoberfläche steht, da noch zusätzliche Haftzentren vorhanden sind. Diese sind das Interface zwischen Schicht und Substrat sowie die Schichtoberfläche. In der anisotropen Struktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  wirken zusätzlich die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen als Pinningzentren. Hierzu existiert ein theoretischer Vorschlag von M. Tachiki und S. Takahashi /61/. Diese Autoren nehmen an, daß die Schichtung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  selbst zu einem effektiven Pinning führt. Die Ebenen mit den  $\text{CuO}$ -Ketten sind schlecht supraleitend, während die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sehr gut supraleitend sind. Die normalleitenden Flußschläuche werden aus energetischen Gründen zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen liegen. Der Vortexdurchmesser hat etwa die Größe der Kohärenzlänge. Die Form des Flußschlauches bleibt nicht mehr kreisförmig, sondern wird oval verzerrt, da ein Vortex durch zwei supraleitende  $\text{CuO}_2$ -Ebenen eingeschlossen wird. Von den gut supraleitenden Ebenen wird der Flußschlauch abgestoßen und kann deshalb nur sehr schlecht entlang der c-Achse bewegt werden. Die theoretischen Werte, die Tachiki aus Modellrechnungen für die kritische Stromdichte angibt, liegen bei 77 K bei  $3 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ , gemessen im Eigenfeld des Supraleiters. Dies ist noch eine Größenordnung höher als die bis jetzt erreichten Werte für die kritische Stromdichte. Nur Gao et al. /28/ erreichen mit gesputterten Filmen etwa  $10^7 \text{ A/cm}^2$  bei 77 K.

Zusätzlich muß bei den drei eben beschriebenen Konfigurationen auch noch der Einfluß des Eigenfelds des Stromes berücksichtigt werden, der durch die Brücke fließt. Die Vortices, die durch das Eigenfeld entstehen, liegen bei unseren c-achsentexturierten Filmen wiederum hauptsächlich zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. In dieser Konfiguration werden sie aber, wie oben erläutert, sehr effektiv gepinnt.

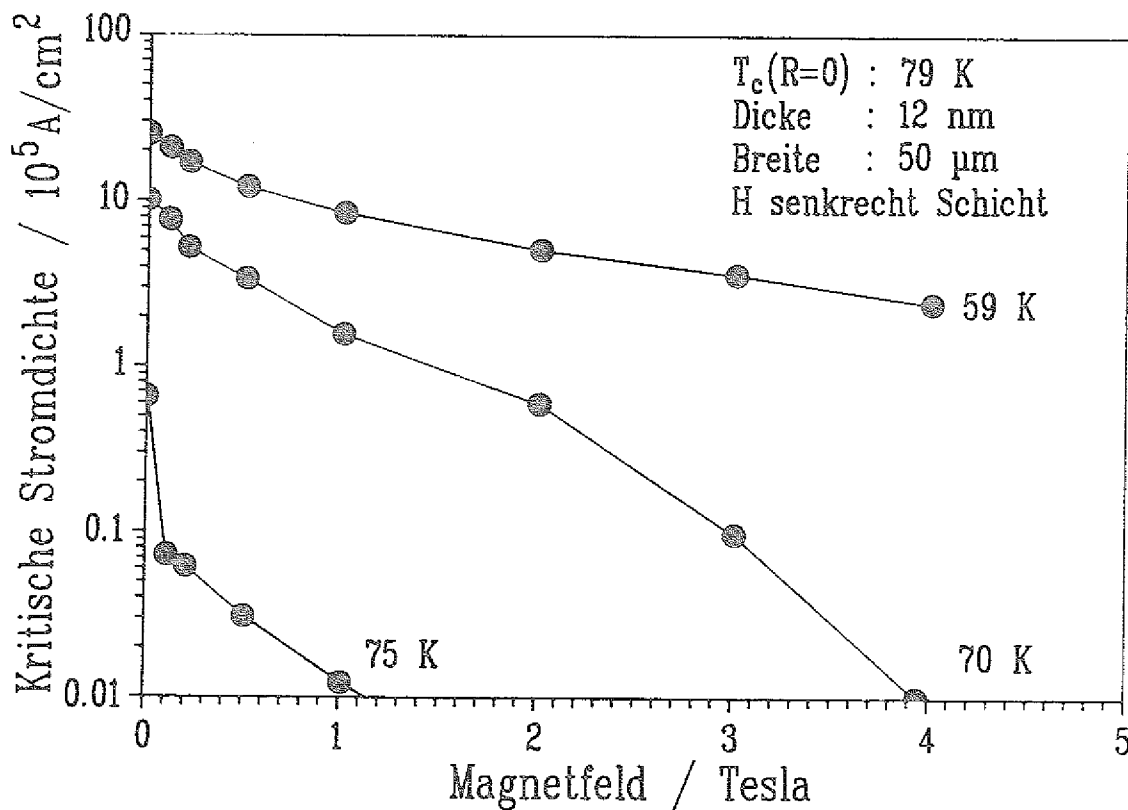
### 6.3. Die kritische Stromdichte im Magnetfeld senkrecht zur Schichtoberfläche

In Figur [24] ist die Messung an einer 200 nm dicken Schicht dargestellt. Die Messungen wurden bei 5 verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Mit abnehmender Temperatur wird die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Feld immer schwächer. Während bei 83 K eine Änderung des Magnetfeldes um 4 Tesla eine Abschwächung der kritischen Stromdichte um mehr als 3 Größenordnungen bewirkt, ver-



Figur [24] Abhängigkeit der kritischen Stromdichte einer 200 nm dicken Schicht vom angelegten Magnetfeld.

mindert sich  $J_c$  bei 69 K nur noch um den Faktor 10. Die Messpunkte oberhalb von  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  waren nicht mehr zugänglich, da die Zuleitungen des Probenhalters nur eine Stromstärke von 150 mA tragen können und dies bei dieser Probe einer kritischen Stromdichte von  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  entspricht. Im Vergleich zu anderen Autoren [21, 42, 52, 53] sind diese Filme ähnlich oder besser. Teilweise liegt die kritische Stromdichte bei anderen Autoren [42, 53, 63] im Nullfeld höher, fällt aber bei Anlegen eines Magnetfeldes von 1 Tesla bei 77 K um 2 Größenordnungen ab [64]. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß die Schichten bei höheren Substrattemperaturen hergestellt wurden und deshalb eine geringe Defektdichte besitzen. Wie oben schon gesagt, ist die Defektdichte, bestehend aus Versetzungen und Stapelfehlern, in den hier untersuchten Filmen recht hoch. Dies hat aber keinen nachteiligen Einfluß auf die kritische Stromdichte unter Einfluß eines Magnetfeldes. Vielmehr haben Bestrahlungsexperimente von Roas et al. [52] gezeigt, daß die kritische Stromdichte erhöht werden kann, wenn man zusätzliche Defek-



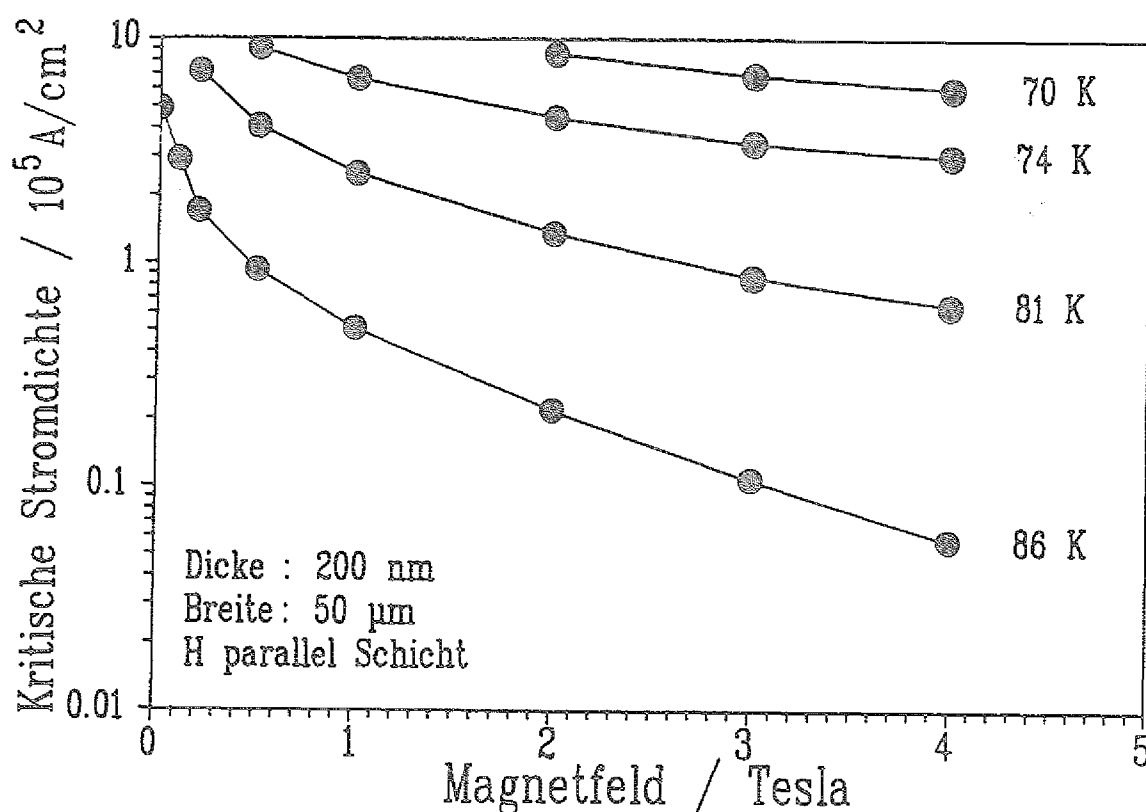
Figur [25] Abhängigkeit der kritischen Stromdichte einer 12 nm dicken Schicht vom angelegten Magnetfeld.

te durch eine Tieftemperaturbestrahlung in die Schichten hineinbringt.

Auch dünne Filme mit einer Schichtdicke von weniger als 50 nm zeigen ein ähnliches Verhalten in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Man muß jedoch die reduzierte Temperatur  $t = T/T_c(R=0)$  zugrundelegen. Die Abnahme der kritischen Stromdichte (Figur [25]) ist, bezogen auf die reduzierte Temperatur, vergleichbar mit der, die dicke Filme zeigen. In einem 12 nm dicken Film wird die kritische Stromdichte bei  $t=0.9$  um den Faktor 100 erniedrigt, ebenso wie bei der 200 nm dicken Schicht.

#### 6.4. Die kritische Stromdichte im Magnetfeld parallel zur Schichtoberfläche

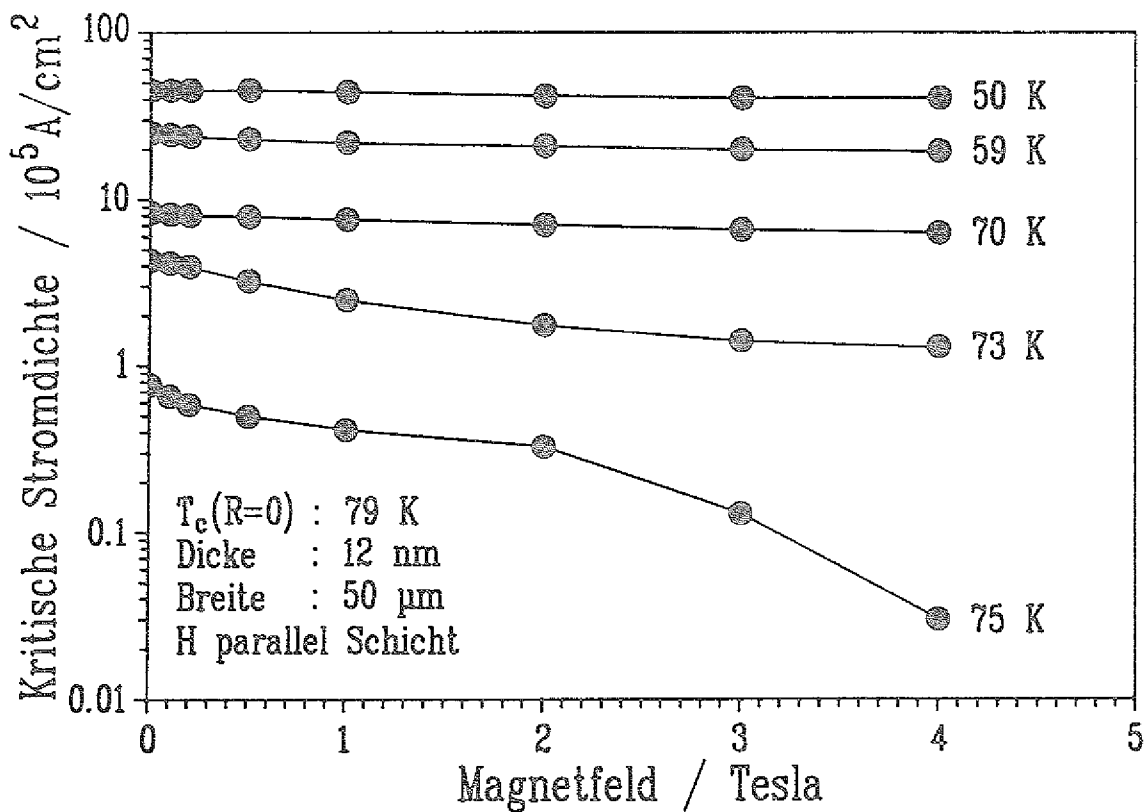
Hier ergibt sich in der senkrechten Geometrie eine schwächere Variation der kritischen Stromdichte mit dem Magnetfeld, wie auch oben schon dargelegt. In Figur [26] sieht man die Ergebnisse der



Figur [26] Abhängigkeit der kritischen Stromdichte einer 200 nm dicken Schicht vom angelegten Magnetfeld  $H$  parallel zur Schichtoberfläche.

gleichen Schicht wie in Figur [24]. Noch bei 86 K erniedrigt sich  $I_c$  unter dem Einfluß eines Magnetfeld von 4 Tesla nur um den Faktor 100, was 2 Größenordnungen schwächer ist als in der Konfiguration, in der das Magnetfeld senkrecht zur Schicht steht. Auch diese Werte sind vergleichbar oder besser als bei anderen Autoren /21, 52/. Nur die Werte der kritischen Stromdichte, die von Itozaki /53/ angegeben werden, liegen höher. Seine Messungen fanden allerdings an Filmen aus  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  statt.

Filme, die mit CVD-hergestellt wurden /24/, zeigen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes von 5 Tesla parallel zur Schichtoberfläche bei 77 K einen Abfall der kritischen Stromdichte um den Faktor 10. Der Absolutwert beträgt zwar nur  $5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ , aber bei Anlegen von 25 Tesla trägt diese Brücke noch  $5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ . Ab 5 Tesla ist kein Abfall in der kritischen Stromdichte festzustellen. Diese Filme haben sicherlich eine hohe Defektdichte, was zu einem guten Pinning führt.



Figur [27] Abhängigkeit der kritischen Stromdichte einer 12 nm dicken Schicht vom angelegten Magnetfeld parallel zur Schichtoberfläche.

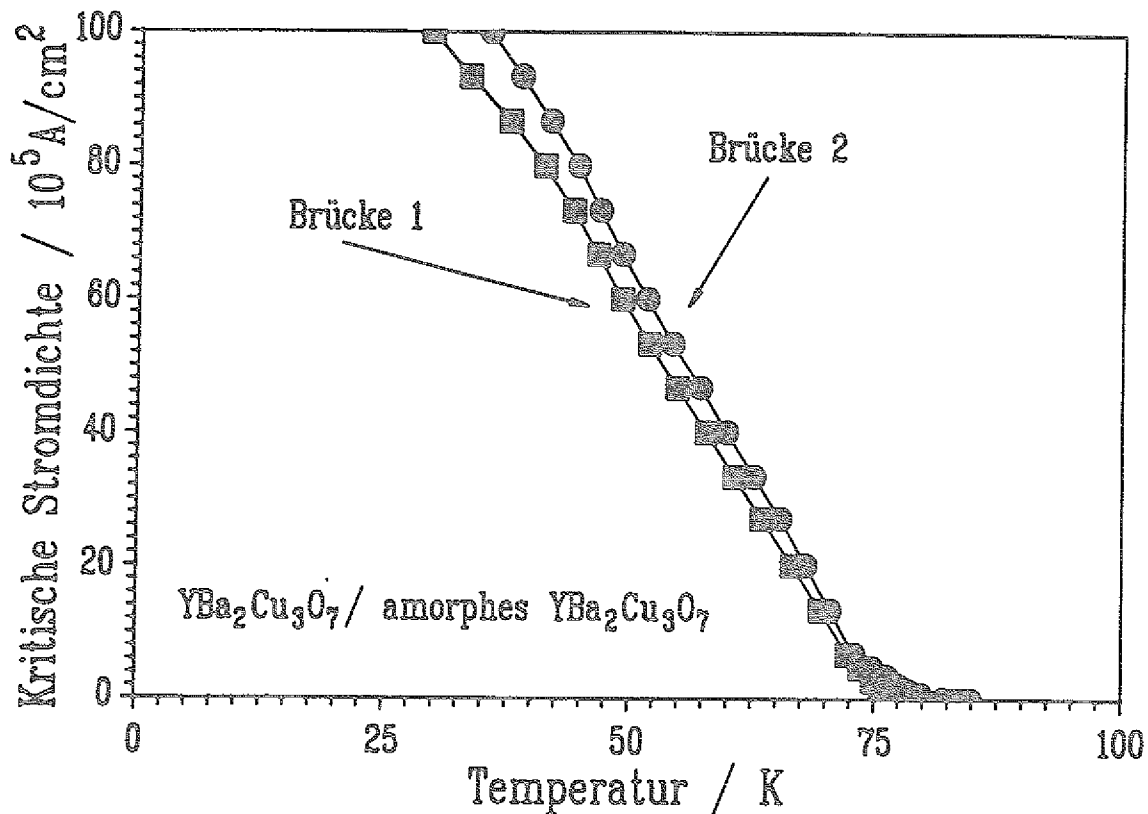
Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei den dünnen Filmen dieser Untersuchung (Figur [27]). Die Messungen an dem 12 nm dicken Film zeigen, daß 9 K unterhalb der Sprungtemperatur unter Einfluß eines Magnetfeldes von 4 Tesla nur noch ein Abfall um den Faktor 1.3 festzustellen ist. Selbst bei 75 K ändert sich die kritische Stromdichte nur um den Faktor 10, was deutlich besser ist als bei den dicken Filmen. Auch die anderen dünnen Filme zeigen bei Anlegen des Magnetfeldes parallel zur Schichtoberfläche nur noch eine Änderung um den Faktor 2, also weniger als eine Größenordnung, wenn man bei Temperaturen von  $T=0.8 \cdot T_c(R=0)$  misst. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Flußschläuche an den vorhandenen Grenzflächen des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sehr effektiv festgehalten werden.

## 7. Der Einfluß von Deckschichten auf die supraleitenden Eigenschaften dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Filme

Um den Einfluß von Deckschichten auf die supraleitenden Eigenschaften zu untersuchen, wurden 30 nm dicke  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme hergestellt und mit verschiedenen Materialien bedeckt. Diese Materialien waren amorphes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{CaF}_2$ , Silber und Gold. Wie in Kapitel 5.1. beschrieben, wurden die Filme entweder in der selben Sputteranlage mit der Deckschicht (amorphes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) versehen oder der Film wurde durch einen sehr schnellen Transfer aus der Sputteranlage in eine Aufdampfanlage (eine Zeitdauer von typischerweise 1 bis 2 Minuten) in dieser möglichst schnell montiert. Der schnelle Transfer ist notwendig, um den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit kurz zu halten, damit die Schichten ihre supraleitenden Eigenschaften nicht verändern, bevor die Deckschicht aufgebracht ist. In der Aufdampfanlage wurden dann die entsprechenden Materialien als Deckschichten aufgedampft. Als Vergleichswert der verschiedenen Schichten wurde die Übergangstemperatur und die kritischen Stromdichte der Filme genommen. Dabei waren bei diesen Experimenten Substrate vorhanden, die eine bessere Qualität besaßen als die aus den bis hierhin vorgestellten Experimenten. Deshalb lieferten die hier untersuchten Brückenpaare vergleichbare Ergebnisse.

### 7.1. Amorphes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als Deckschicht

Als Standarddeckschicht wurde amorphes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  gewählt, da bei dieser Deckschicht, wie oben beschrieben, kein negativer Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften des einkristallinen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmes festgestellt werden konnte. Die amorphe Schicht besitzt im allgemeinen eine Dicke von etwa 50 nm. In Figur [28] ist der Verlauf der kritischen Stromdichte gegen die Temperatur einer mit amorphem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  abgedeckten Schicht eingezeichnet. Man erkennt deutlich, daß die beiden Brücken wegen der besseren Substratqualität keine großen Unterschiede im Verhalten aufweisen.  $T_C(R=0)$  betrug bei beiden Brücken 86 K und die kritische Stromdichte  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  bei 71 K.



Figur [28] Kritische Stromdichte von zwei Brücken einer 30 nm dicken Schicht, die mit 50 nm amorphem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  abgedeckt ist.

### 7.2. Einkristallines $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als Deckschicht

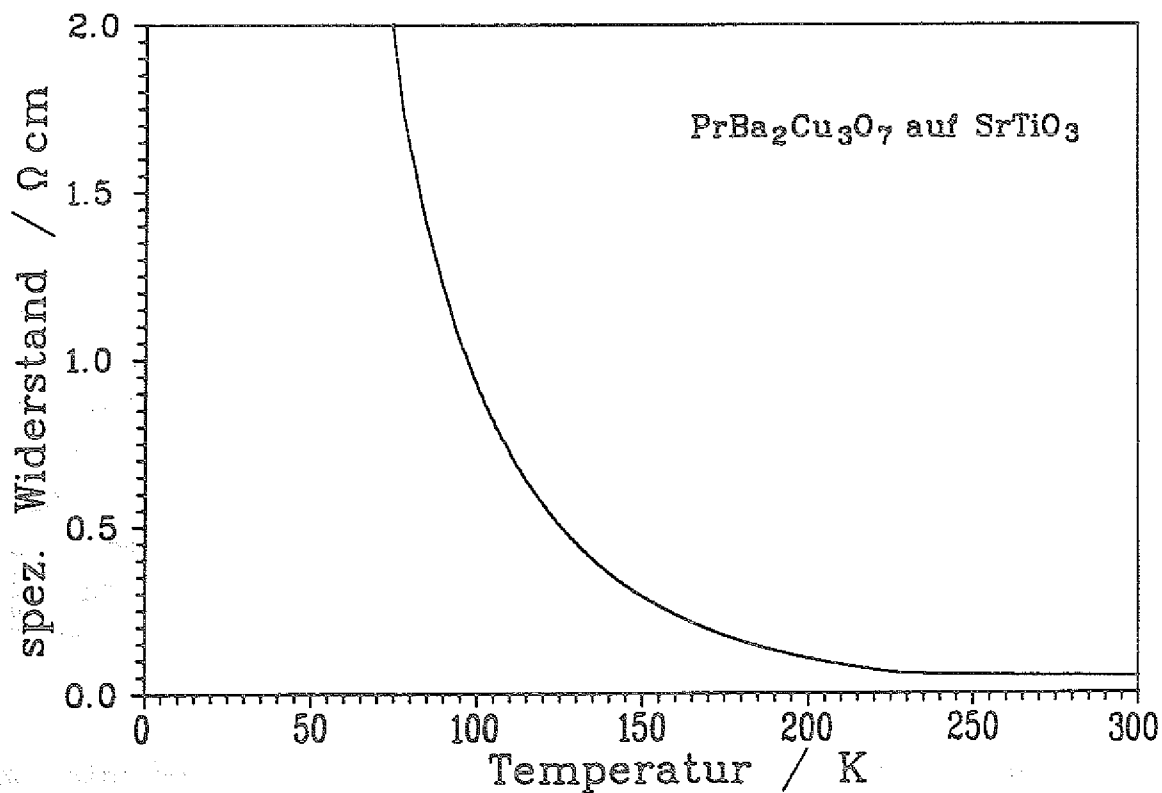
Hier muß zunächst auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften des  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  eingegangen werden.  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist neben  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (RE = Ce, Tb) eine Verbindung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Materialklasse, die halbleitendes Verhalten und keinen Übergang zur Supraleitung zeigt. Sie besitzt die gleichen strukturellen Eigenschaften wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , das heißt sowohl ähnliche Gitterparameter als auch Lagenwachstum /65, 66/. Weiterhin ist günstig, daß  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  beim Herstellungsprozeß mit Sauerstoff abgesättigt wird und so der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht keinen Sauerstoff entziehen kann.

Zur Herstellung einer  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Deckschicht war es notwendig, das Target zu wechseln, da keine Apparatur vorhanden ist, bei der in einer Sputterkammer beide Targets montiert sind. Dies geschah auf zwei Arten. Entweder fand ein schneller Transfer zwischen zwei vorhandenen Sputterkammern statt, wobei zunächst die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Schicht hergestellt wurde, das Substrat dann ausgebaut und innerhalb von einer Minute in der zweiten Kammer eingebaut wurde. Die zweite Möglichkeit war, in der selben Anlage das Target auszutauschen. Dabei wurde die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht, während der Targetwechsel stattfand, auf  $300^\circ\text{C}$  in fließendem Sauerstoff gehalten, um eine Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit auszuschließen.

Auf Grund der strukturellen Eigenschaften besteht die Möglichkeit,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  als isolierende Zwischenschicht für supraleitende Bauelemente zu verwenden. Die Herstellungsparameter sind, wie in Tabelle [1] schon eingetragen, die gleichen wie für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Da bei  $700^\circ\text{C}$  bei vielen Substrattypen Diffusion einsetzt, muß also zunächst geklärt werden, ob eine Diffusion zwischen der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - und der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht vorhanden ist und die supraleitenden Eigenschaften stört.

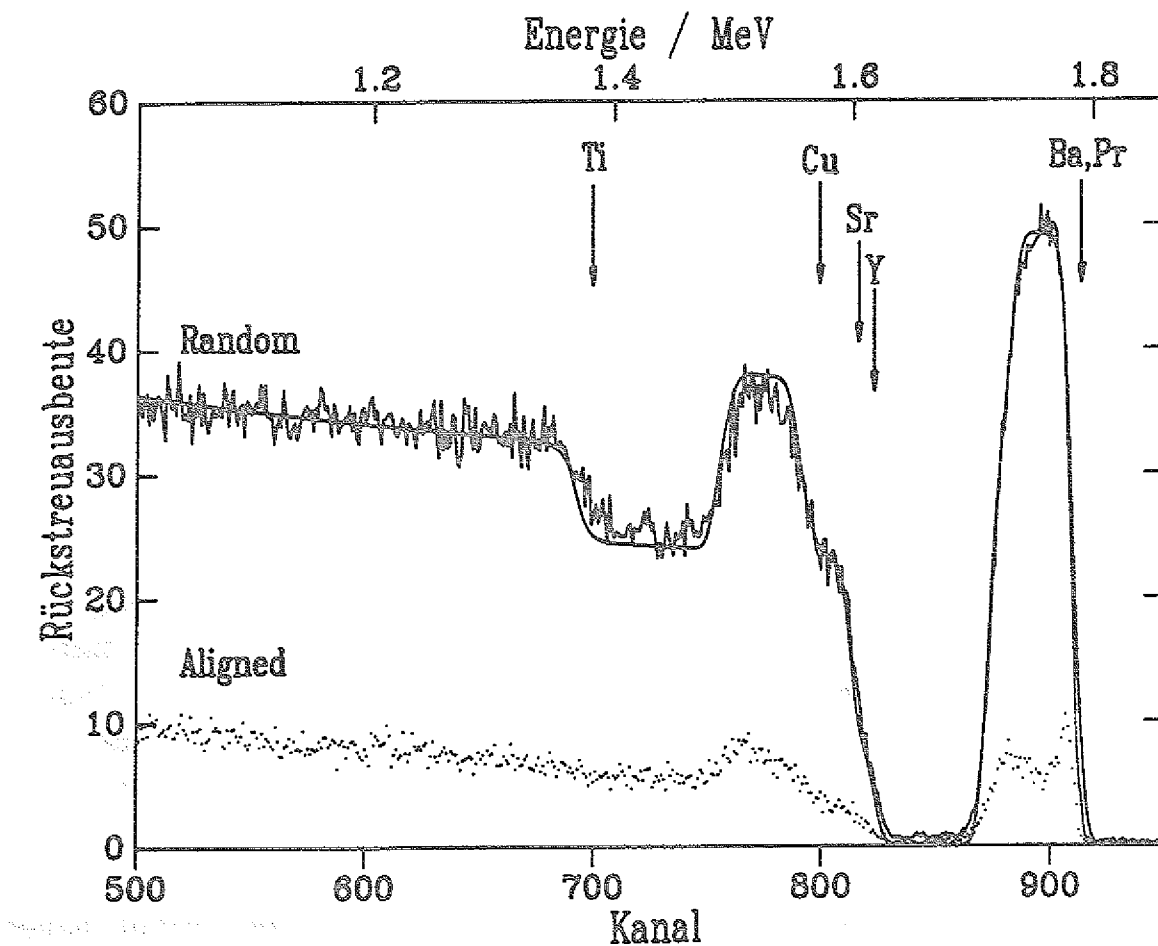
Der Widerstandsverlauf einer reinen  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht ist in Fi-



Figur [29] Widerstandsverlauf einer 100 nm dicken  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht.

gur [29] zu sehen. Das halbleitende Verhalten des Films ist klar zu erkennen. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ist um den Faktor 100 höher als der von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Bei Stickstofftemperatur beträgt dieser etwa  $1.5 \Omega\text{cm}$ .

Untersuchungen mit RBS und Channeling wurden an einem Schichtsystem aus einem 15 nm dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Film unter einer 50 nm dicken  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht durchgeführt. Um die Schichtdicke der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht zu bestimmen, war auf dem Substrat bei der Herstellung der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht eine Hälfte mit einer  $\text{MgO}$ -Maske abgedeckt. Die RBS-Messung dieser Seite ergibt eine Schichtdicke von 15 nm für die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht, die als Simulationsparameter in der Auswertung der Doppelschicht eingesetzt wird. Diese Messung (RBS und Channeling) sind in Figur [30] zu sehen. Sie ergaben einen sehr guten Wert für  $\chi_{\min}$  am Pr-Ba-Signal von 10%, wenn der

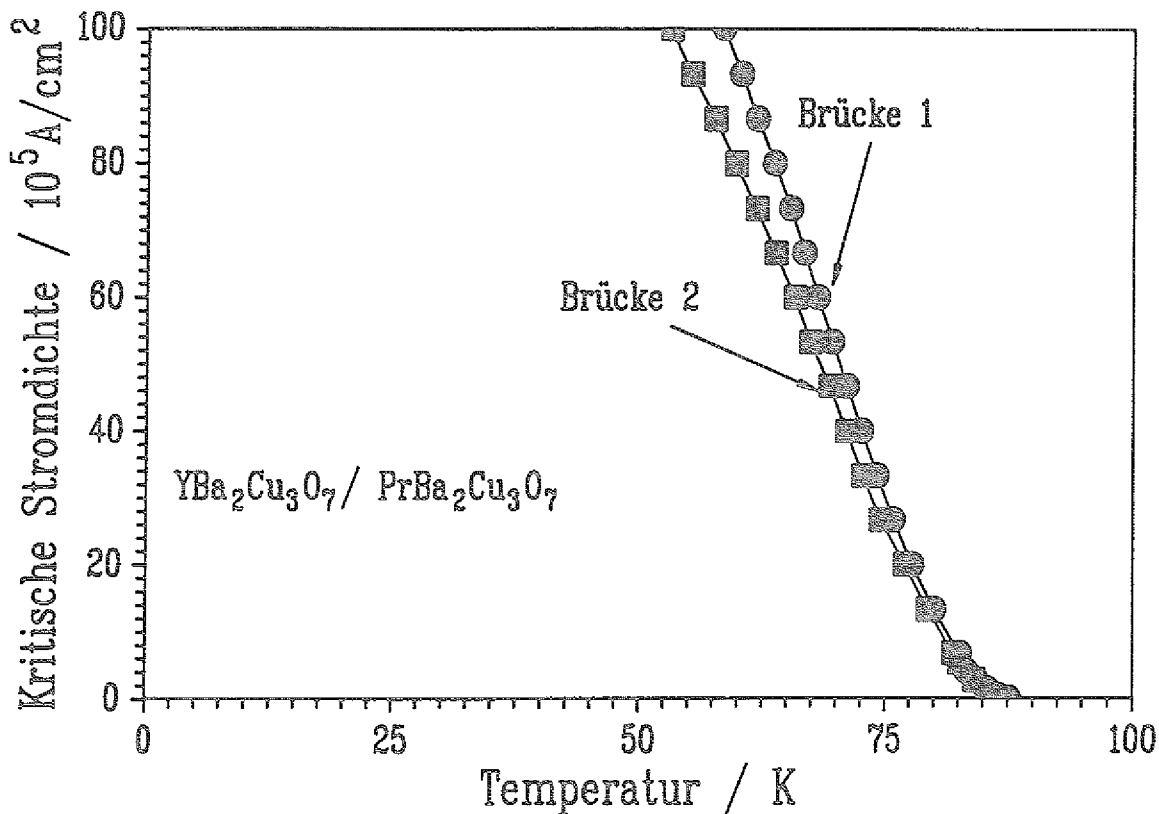


Figur [30] RBS- und Channeling-Spektrum eines Schichtpaketes 15 nm  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  / 50 nm  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{SrTiO}_3$ .

Helium-Strahl senkrecht zur Substratoberfläche einfällt /67/. Das bedeutet, daß die  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht sehr gut c-achsentexturiert auf dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  aufgewachsen ist. Man sieht innerhalb der Auflösung von RBS keine Diffusion von Pr in die untenliegende  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht. Die Flanke des Pr-Signales fällt genauso schnell ab wie die der eingezeichneten Simulation. Die Stöchiometrie des Filmes ist im Rahmen der Messgenauigkeit von RBS  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Auch bei Channeling-Messungen in [011]-Richtung zeigte sich eine Erniedrigung der Rückstreuerausbeute. Ein  $\chi_{\min}$  von 30% am Praseodym-Barium-Signal und Channeling im  $\text{SrTiO}_3$  deuten deutlich auf epitaktisches Wachstum des  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hin.

Auch TEM-Messungen liefern das Ergebnis, daß innerhalb der Messgenauigkeit keine Diffusion zwischen den beiden Schichten stattfindet (Figur [37]). Es ist zu sehen, daß die  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht sehr gut kristallin aufwächst. Zwar existieren einige Bereiche (Figur [38]), in denen die c-Achse um  $90^\circ$  gekippt ist. Dieser Umstand kann aber darauf zurückgeführt werden, daß sich die Gitterparameter a und b nur gering von c/3 des  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  unterscheiden /65/ und deshalb drei um  $90^\circ$  verkippte Einheitszellen eine unverkippte ersetzen können. Aber auch die geringe Substratqualität wird, wie weiter unten diskutiert wird, hier mit hineinspielen. Der Kontrast an der Grenzfläche zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist auf einer Skala von etwa 1 nm scharf. EDX-Analysen in der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht und in der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht zeigen kein Signal des jeweils anderen Elementes. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann also eine Diffusion der beiden Schichten ineinander ausgeschlossen werden. Hiermit ist also gezeigt, daß ein halbleitendes Material existiert, das die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht nicht zerstört und mit dieser eine scharfe Grenzfläche bildet. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J.M.Triscone et al. /68/. Sie stellten Multischichtsysteme aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  her und haben aus Messungen mit Röntgenmethoden aus vorhandenen Überstrukturreflexen geschlossen, daß in einem Multilayersystem mit Einzelschichtdicken von 2.4 nm nahezu keine Diffusion aufgetreten ist.

Die kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur eines 30 nm dicken Filmes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  unter einer 60 nm dicken  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht ist in Figur [31] dargestellt. Der Film ist komplett supraleitend bei 88 K, und bei 77 K trägt er eine kritische Strom-

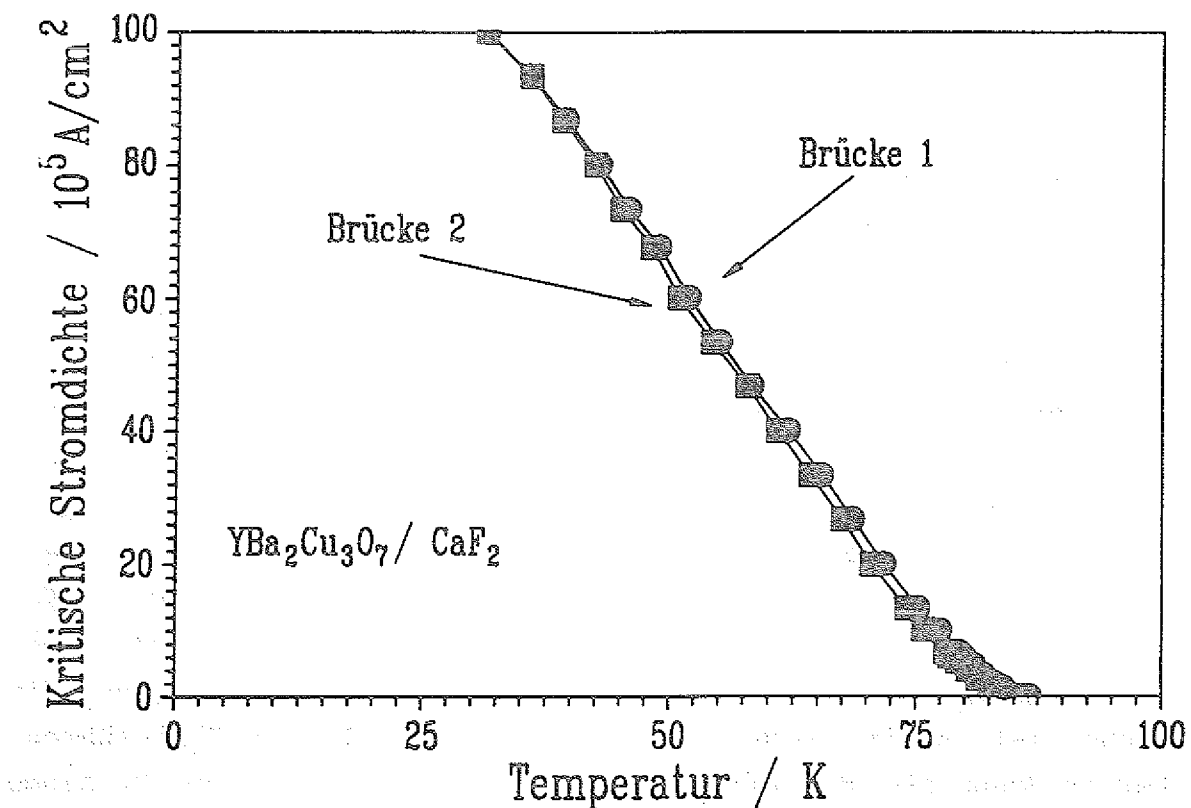


Figur [31] Kritische Stromdichte von zwei Brücken einer 30 nm dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht, die mit  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  abgedeckt war.

dichte von  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ . Messungen an einem 15 nm dicken Film zeigten eine um den Faktor 2 schlechtere kritische Stromdichte der Doppelschicht als eine nicht abgedeckte Brücke aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf dem selben Substrat. Auf dieser Probe war die Übergangstemperatur der nicht abgedeckten Schicht niedriger als die der abgedeckten Teilschicht (An diesem Film wurden auch die RBS-Messungen durchgeführt (Figur [30])). Falls Diffusion von Pr in die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht vorhanden ist, muß die Konzentration der Pr-Atome niedriger sein als 5% bezogen auf die Y-Atome, denn bei dieser Konzentration ist das  $T_C$  von  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf etwa 86 K erniedrigt /65, 66/. Diese Erniedrigung der Übergangstemperatur tritt aber auch bei einem nicht mit  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bedeckten 15 nm dicken Film auf und ist somit nicht auf die Deckschicht zurückzuführen. Weiterhin kann ein Einfluß der magnetischen Momente der Pr-Atome auf die supraleitenden Eigenschaften ausgeschlossen werden. Die  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Deckschicht hat also keinerlei negativen Einfluß auf die Eigenschaften von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

### 7.3. $\text{CaF}_2$ als Deckschicht

Durch XPS-Messungen konnte gezeigt werden, daß  $\text{CaF}_2$ , anders als viele Materialien, keinen Einfluß auf die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche zum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hat /69/. Zum Beispiel entziehen /70/ Indium oder Blei durch Oxidation an dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Sauerstoff. Mit  $\text{CaF}_2$  ist es weiterhin möglich, auf Silizium eine epitaktische Schicht herzustellen. Kann man die Substrattemperatur für die Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  soweit erniedrigen, daß eine Reaktion zwischen  $\text{CaF}_2$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ausgeschlossen werden kann, so ist es möglich, auf Silizium mit einer  $\text{CaF}_2$ -Zwischenschicht  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  epitaktisch aufwachsen zu lassen. Weiterhin ist es günstig, geringe Anteile an Fluor der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht zuzusetzen, da dadurch die kritische Stromdichte erhöht werden kann /71/. Deswegen und weil  $\text{CaF}_2$  leicht aufzudampfen ist und in der Halbleiterindustrie viel Verwendung findet, wurde es als Passivierungsmaterial getestet. In Figur [32] ist die kritische Stromdichte von zwei Brücken, die mit  $\text{CaF}_2$  abgedeckt waren, gegen die Temperatur aufge-



Figur [32] Kritische Stromdichte von zwei Brücken auf einer 30 nm dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht, die mit  $\text{CaF}_2$  abgedeckt war.

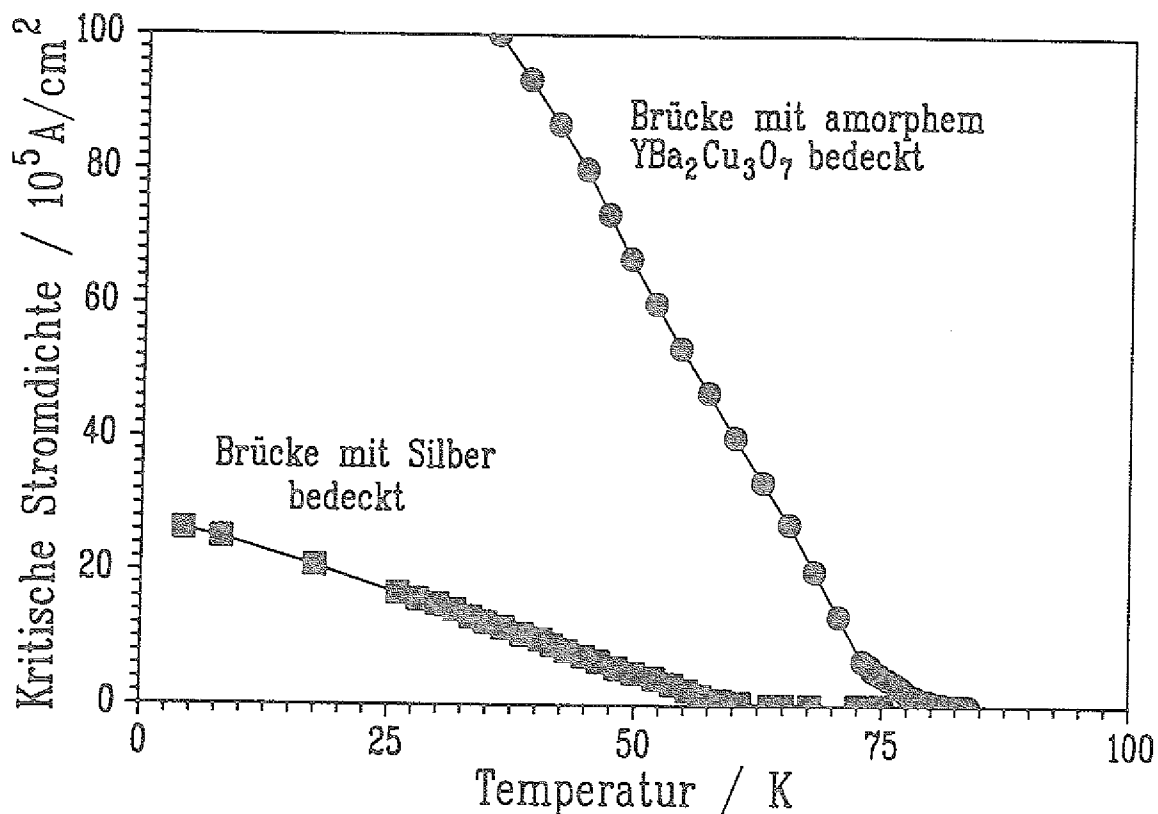
tragen. Auch hier ist kein großer Unterschied zu den mit amorphem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  abgedeckten Schichten (Figur [28]) zu erkennen.  $T_c(R=0)$  liegt bei 85 K und die kritische Stromdichte bei 77 K beträgt  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ . Die drei Deckschichten liefern also vergleichbare Ergebnisse bezogen auf  $I_c$  und  $T_c$ . Eine Alterung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schichten unter den drei vorgestellten Deckschichten fand innerhalb mehrerer Monate nicht statt.

#### 7.4. Silber als Deckschicht

Silber und Gold sind gängige Kontaktiermaterialien, die sich problemlos verdampfen lassen. Es konnte gezeigt werden, daß mit Silber und Gold niederohmige Kontakte hergestellt werden können [72, 73]. Diese Kontakte werden aufgedampft oder aufgesputtert und dann bei 400 oder 500 °C in Sauerstoff mit der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht getempert. Dadurch ergeben sich Kontaktwiderstände von  $10^{-10} \text{ } \Omega\text{cm}$ . Weiterhin konnten Akoh et al. [73] zeigen, daß Gold in direktem Kontakt mit dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  supraleitend wird, was auf den Proximityeffekt zurückzuführen ist [56, 75]. Die Übergangstemperatur des Goldes ist niedriger als die des Supraleiters. Für einige Systeme wie z.B. Silber auf Blei konnten Bergmann et al. den Proximityeffekt [76, 77] nachweisen. Dieser setzt allerdings sofort ein und ist nicht zeitabhängig.

In der vorliegenden Untersuchung wurden alle Proben mit Silber- oder Goldkontakten versehen, auf die dann die Federkontakte aufgesetzt wurden. Da der Aufdampfvorgang bei Raumtemperatur abläuft und kein Tempervorgang bei 400 °C angeschlossen wird, erwartet man keinen negativen Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften auf Grund von Diffusion von Silber in die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht. Mit einer EDX-Analyse an einem Schichtsystem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$ , an dem eine Querschliffpräparation durchgeführt wurde, konnte innerhalb der Messgenauigkeit kein Silber in der darunterliegenden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht nachgewiesen werden.

Es stellte sich jedoch heraus, daß Silber die supraleitenden Eigenschaften der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten verschlechtert. Bei zwei mit Silber bedeckten Brücken war zwar ein Übergang zur Supraleitung zu erkennen, die Schichtpakete wurden aber nicht komplett supraleitend. Selbst bei 4 K blieb ein Spannungsabfall über die Brücke



Figur [33] Kritische Stromdichte von einem 30 nm dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Film, der mit Silber abgedeckt war.

übrig. Eine weitere Brücke zeigte kein so drastisches Verhalten (Figur [33]). Der Einsatzpunkt bei sehr niedrigen Messströmen ( $1 \mu\text{A}$ ) lag bei etwa 80 K und die kritische Stromdichte blieb bis 60 K unterhalb von  $1 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ . Bei 4 K erreichte der Film eine Stromtragfähigkeit von  $2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ , die deutlich niedriger liegt als diejenige der Filme, die mit den anderen Materialien abgedeckt waren. Die Messungen an dieser Brücke zwei Wochen später zeigten, daß der Übergang zur Supraleitung komplett verschwunden war. Der nicht mit Silber bedeckte Teil der Probe zeigte jedoch ein unverändertes  $T_c(R=0)$ .

Auf Grund dieser unerwarteten Messergebnisse wurden weitere Versuche durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurden 30 nm dicke unstrukturierte  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filme mit einem 2 mm breiten und 10 mm langen Silbersteg bedampft und dann mit einer  $\text{CaF}_2$  Schicht passiviert. Das Silber trennte dabei zwei unbedeckte Bereiche  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  voneinander ab. So konnte auf einer Probe gleichzeitig das Verhalten von nicht mit Silber bedecktem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und das des

Schichtpaketes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$  gemessen werden. Das Zeitverhalten des Widerstandes und der Übergangstemperatur dieser Schichten wurde dann untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß mit zunehmender Zeit die Übergangstemperatur des Schichtpaketes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$  niedriger wurde und der Schichtwiderstand anstieg. Nach einer Woche war bei einem Film die Übergangstemperatur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$  von 85 K auf 20 K abgefallen. Zwischen den Messungen wurden die Schichten der normalen Laboratmosphäre ausgesetzt. Ob die Erniedrigung der Übergangstemperatur auf eine Alterung der gesamten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht zurückzuführen ist, wurde ebenfalls gemessen. Dabei zeigten die nicht mit Silber bedeckte  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht keinen nennenswerten Abfall der Übergangstemperatur. Die Ursache für die Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften konnte noch nicht entgültig geklärt werden. Der Proximityeffekt kann ausgeschlossen werden, da dieser nicht zeitabhängig ist. Möglich wäre, daß das  $\text{CaF}_2$  auf dem Silber Risse bekommt und dadurch ermöglicht, daß die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt. Dann beginnt wieder der oben beschriebene Alterungsprozeß. Dies konnte allerdings bei den Schichten, die nur mit  $\text{CaF}_2$  abgedeckt waren, nicht beobachtet werden. Da Silber eine Löslichkeit für Sauerstoff besitzt, kann man sich als weitere Möglichkeit vorstellen, daß der Sauerstoff aus der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht in die Silberschicht hineindiffundiert. Dieser Sauerstoffverlust der Schicht führt dann zu einer Erniedrigung in der Übergangstemperatur. Untersuchungen an dickeren  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen ( $d$  etwa 100 nm) zeigten kein Absinken der Übergangstemperatur. Im Zusammenhang mit diesen Messungen an 30 nm dicken Filmen kann man verstehen, daß die Brücke  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$  eine niedrigere kritische Stromdichte hat als die der anderen Schichtsysteme.

Dampft man statt Silber Gold auf die Schicht auf und untersucht dieses Schichtsystem auf die gleiche Weise, so ergibt sich kein Unterschied in der Übergangstemperatur zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Au}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Dies ist mit der Interpretation der Ergebnisse für Silber durch Sauerstoffdiffusion in Übereinstimmung, da Sauerstoff in Gold unlöslich ist.

Insgesamt kann man schließen, daß die Deckschichten aus amorphem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , einkristallinem  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{CaF}_2$  vergleichbare Ergebnisse liefern. Sie stören die supraleitenden Eigenschaften des

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmes nicht, da eine Diffusion zwischen den Deckschichten und der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht nicht stattfindet. Außerdem schützen sie den Film vor Luftfeuchtigkeit und können so als Passivierungsschicht verwendet werden. Silber zeigt ein ganz anderes Verhalten, ist aber als Kontaktiermaterial sehr gut zu verwenden, da bei Schichtdicken größer als 100 nm kein Alterungseffekt im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt werden konnte. Der Mechanismus, der für die Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten verantwortlich ist, muß noch weiter untersucht werden.

## 8. Versuch der Herstellung eines SIS-Josephsonkontaktes

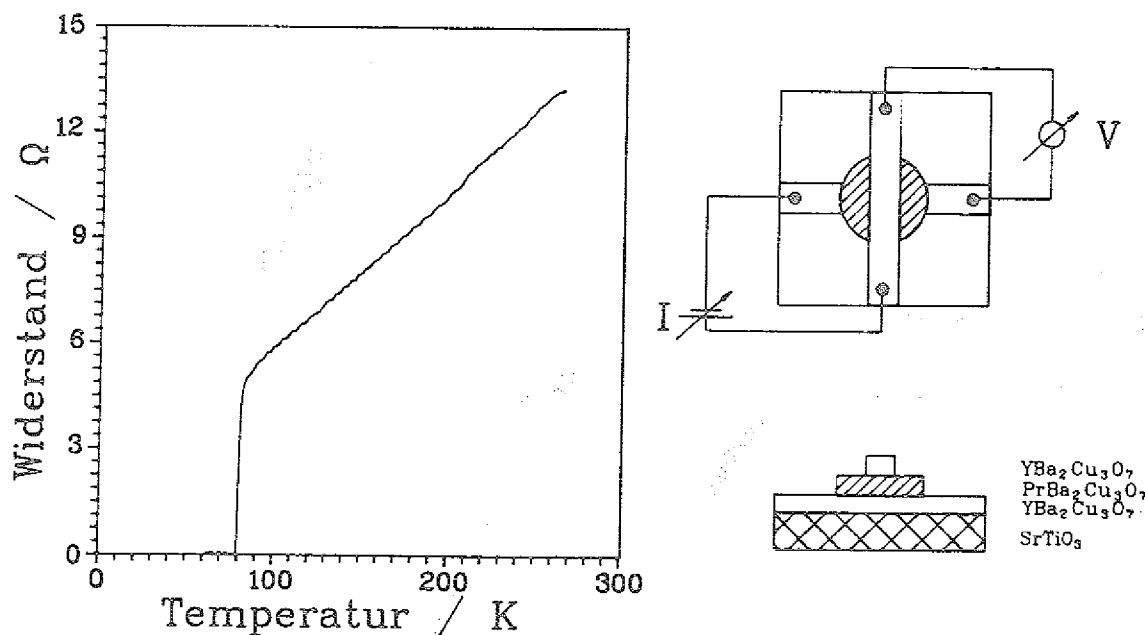
In der Literatur sind mehrere Versuche bekannt, Supraleiter-Isolator-Supraleiter (SIS) oder Supraleiter-Normalleiter-Supraleiter (SNS) Tunnelkontakte mit Hoch- $T_c$ -Filmen herzustellen. Es wurden dabei hauptsächlich Niob oder Blei als Gegenelektrode verwendet /78, 79, 80/, um den notwendigen Hochttemperaturschritt ( $T=700-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bei der Herstellung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Gegenelektrode zu vermeiden. Es ist aber von großer Bedeutung, daß beide Elektroden aus Hoch- $T_c$ -Material bestehen, um diesen Kontakt bei Stickstofftemperatur betreiben zu können. Die Versuche, beide Elektroden aus Hoch- $T_c$ -Material herzustellen, führte auf die Suche nach geeigneten Zwischenschichten. Diese Zwischenschichten sollten möglichst ein epitaktisches Weiterwachsen der oberen Hoch- $T_c$ -Filme ermöglichen. Eine polykristalline Deckschicht ist nicht wünschenswert, da in dieser bereits weak links vorhanden sind. Man kann dann nicht mehr unterscheiden, ob man die Tunnelbarriere mißt oder die weak links in der polykristallinen Deckschicht.

Shiota et al. /81/ stellten einen Versuch vor, die untere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht durch Ätzen mit  $\text{CF}_4$  in einer dünnen Deckschicht in einen Isolator umzuwandeln. Dann brachten sie erneut eine  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht auf. Die Übergangstemperatur dieses Kontaktes betrug aber nur 50 K.

Weiter wurde versucht, eine dünne MgO-Schicht auf die erste  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht aufzudampfen. Hierbei stellen sich aber die folgenden Probleme ein. Erstens ist es nicht einfach, eine epitaktische Schicht aus MgO auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  herzustellen. Zweitens stellt es sich als Schwierigkeit heraus, eine sehr dünne Schicht MgO (einige nm) flächendeckend, also ohne Inselwachstum, aufwachsen zu lassen. Zum dritten ist bekannt /37/, daß die ersten 6 nm  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf MgO Einkristallen sehr stark gestört aufwachsen und nicht bzw. sehr schlecht supraleitend sind. In der Arbeit von Tonouchi et al. /82/ hat das gesamte Schichtpaket  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{MgO}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  nur eine Übergangstemperatur von 50 K. Als wesentlicher Nachteil stellt sich dabei heraus, daß ein Nachtempersschritt notwendig ist.

Ein weiterer Versuch wurde von M.Nemoto et al /83/ vorgestellt. Sie versuchten, aus der sogenannten grünen Phase des  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , nämlich  $\text{Er}_2\text{BaCuO}_5$ , eine Zwischenschicht herzustellen. Eine Bewertung dieser Versuche ist nicht möglich, da die bei diesen Untersuchungen verwendeten Filme bei  $850^\circ\text{C}$  nachgetempert werden mußten. Sie geben eine Schichtdicke von 60 nm an, in der Diffusion zwischen  $\text{Er}_2\text{BaCuO}_5$  und  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  stattgefunden hat. Diese Schichtdicke wurde mit SIMS gemessen und ist viel zu groß für eine Tunnelbarriere. Als weiterer nachteiliger Punkt muß angeführt werden, daß die meisten Filme, die nachgetempert werden müssen, eine sehr raue Oberfläche besitzen. Dieser Umstand kann nicht toleriert werden, wenn eine 1-2 nm dicke Isolatorschicht aufgedampft werden soll. Diese dünne Schicht ist dann sicherlich nicht flächendeckend, so daß ein supraleitender Kurzschluß nicht ausgeschlossen werden kann. Das ist für eine reproduzierbare Herstellung solcher Kontakte natürlich untragbar.

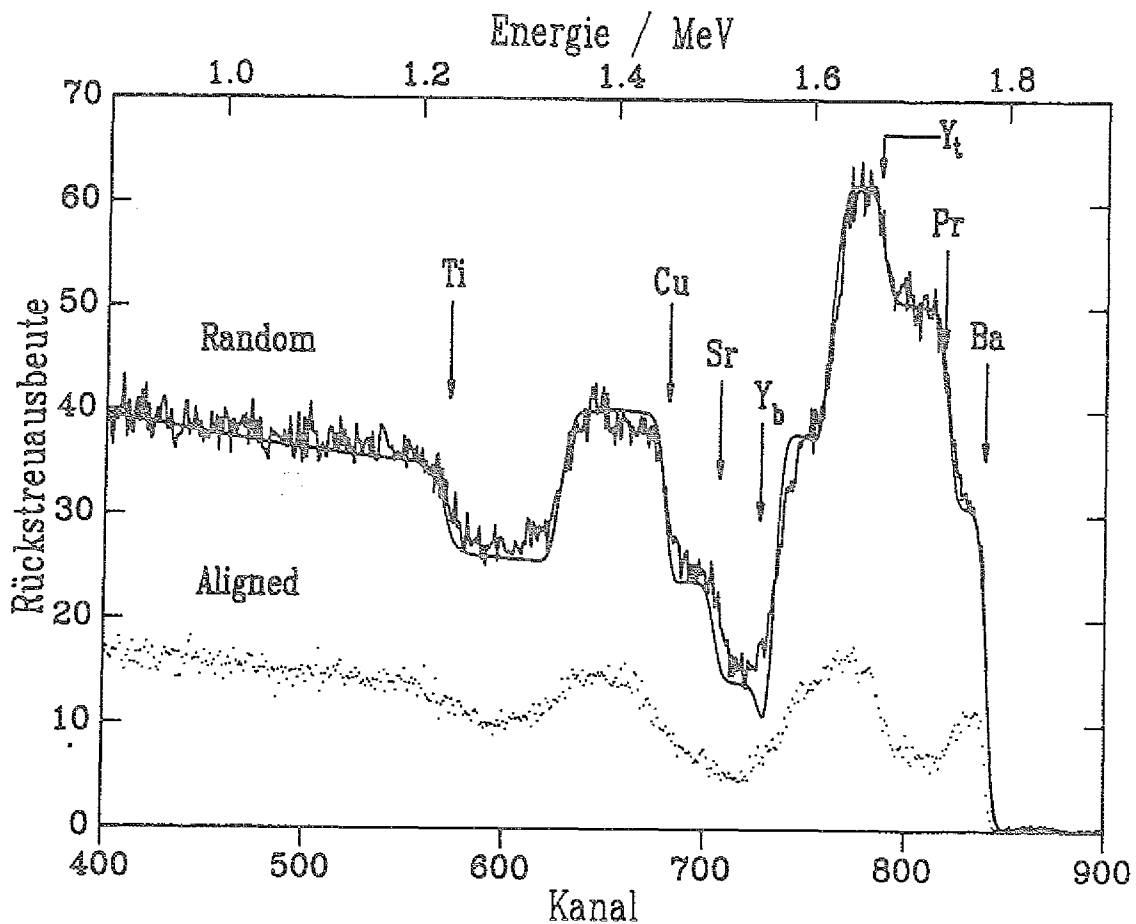
Mit den in dieser Arbeit geschilderten Ergebnissen sollte es im Prinzip möglich sein, mit  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und den nahezu ausscheidungs-freien  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten einen Tunnelkontakt herzustellen. Dieser Versuch wurde auch unternommen. Dabei wurde eine Präparationsmethode für die Herstellung des Josephsonkontaktes verwendet, die bei isolierenden Zwischenschichten üblich ist und ausgezeichnet funktioniert /84/. Die Form des Kontaktes ist in Figur [34] eingezeichnet. Zunächst wurde eine 100 nm dicke  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht auf  $\text{SrTiO}_3$  aufgesputtert. Dabei wurden Teile des Substrates mit einer Blende aus  $\text{MgO}$  (100) abgedeckt, so daß nur ein etwa 2 mm breiter Steg aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  aufwuchs. Dann wurde durch eine Lochblende (Durchmesser ca. 5 mm aus  $\text{MgO}$  (100))  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  aufgesputtert und der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Film teilweise bedeckt. Danach wurde durch die Schlitzblende über den Bereich, der mit beiden Schichten bedeckt war, wiederum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  aufgesputtert (Dicke etwa 100 nm). Die Schichtdicke des  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  wurde in verschiedenen Versuchen zwischen 10 nm und 200 nm variiert, um die beiden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schichten elektrisch voneinander zu isolieren. Der Widerstandsverlauf eines solchen Schichtpaketes ist in Figur [34] zu sehen. Dabei betrug die Zwischenschichtdicke 100 nm. Man erkennt, daß das gesamte Schichtsystem bei etwa 80 K supraleitend wird. Es ist bei einem Meßstrom von 1 mA kein Restwiderstand der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht zu erkennen.



Figur [34] Widerstandsverlauf eines Schichtpaketes aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Man erkennt deutlich das metallische Verhalten im normalleitenden Bereich. Außerdem ist eine Schemazeichnung der Probengeometrie und der Strom-Spannungskontaktierung eingezeichnet.

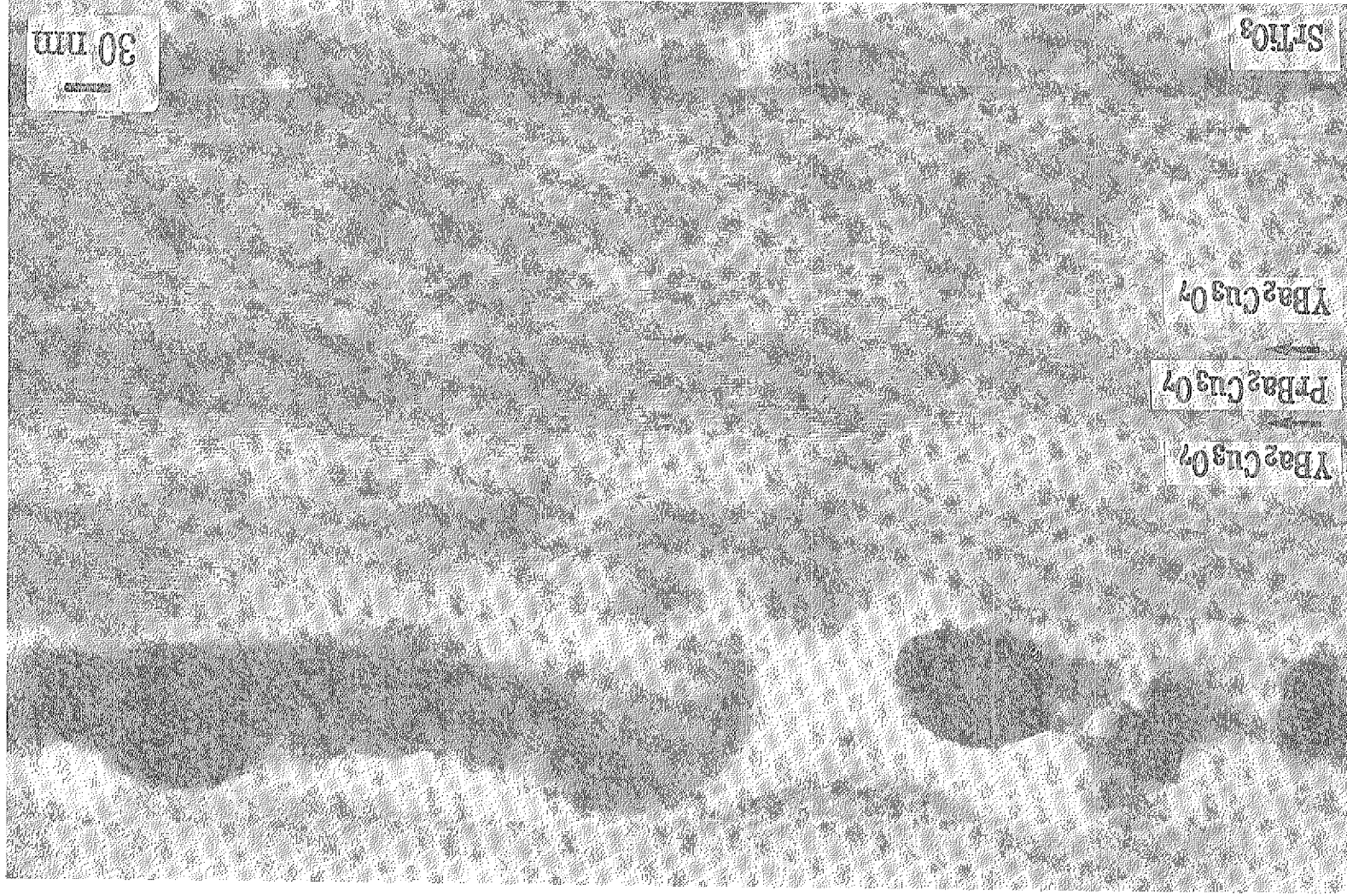
Mit RBS-Messungen und TEM-Aufnahmen kann man wiederum zeigen, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Diffusion zwischen den Schichten auftritt, und daß die obere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht auch einkristallin und epitaktisch auf der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht weiterwächst.

In Figur [35] ist die RBS-Messung an einem Dreifachschichtpaket zu sehen. Vergleicht man das RBS-Spektrum mit der ebenfalls eingezeichneten Simulation mit  $d(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)=60 \text{ nm}/d(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)=150 \text{ nm}/d(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)=60 \text{ nm}$ , so sieht man wiederum, daß Simulation und Experiment hervorragend übereinstimmen. Daraus folgt, daß keine Diffusion stattgefunden hat. Das Verschwimmen der rückseitigen Flanke vom Randomspektrum liegt daran, daß in dickeren Schichten die Schichtdickenauflösung von RBS ungenauer ist. Betrachtet man das Channeling-Spektrum am Pr-Ba-Signal, so erhält man ein  $\chi_{\text{min}}$  von 10%. Wiederum kann man schließen, daß das gesamte Schichtpaket epitaktisch aufwächst.

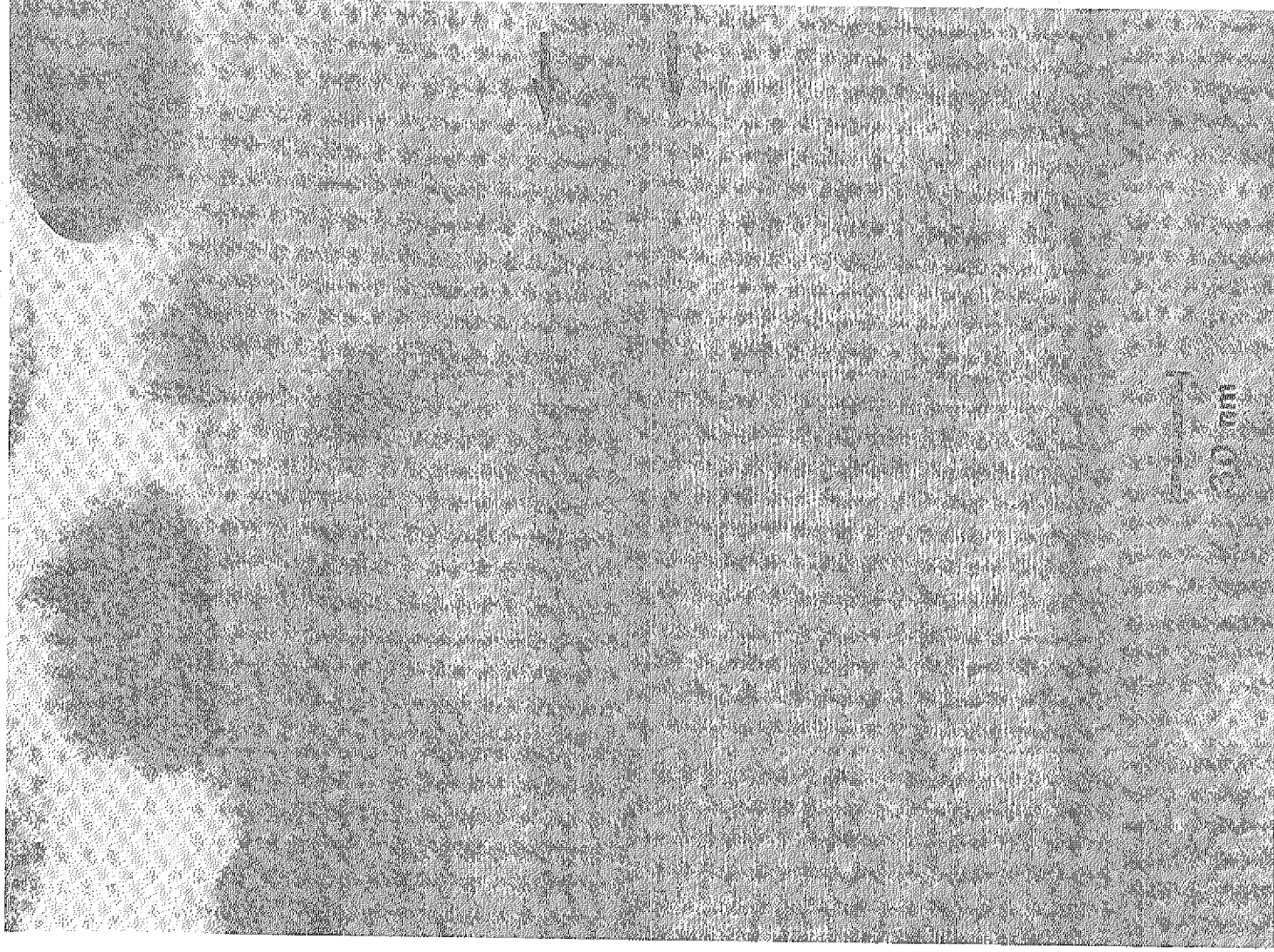


Figur [35] RBS- und Channeling-Spektrum eines Schichtpaketes aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bei senkrechtem Einfall des Heliumstrahles bezogen auf die Filmoberfläche.

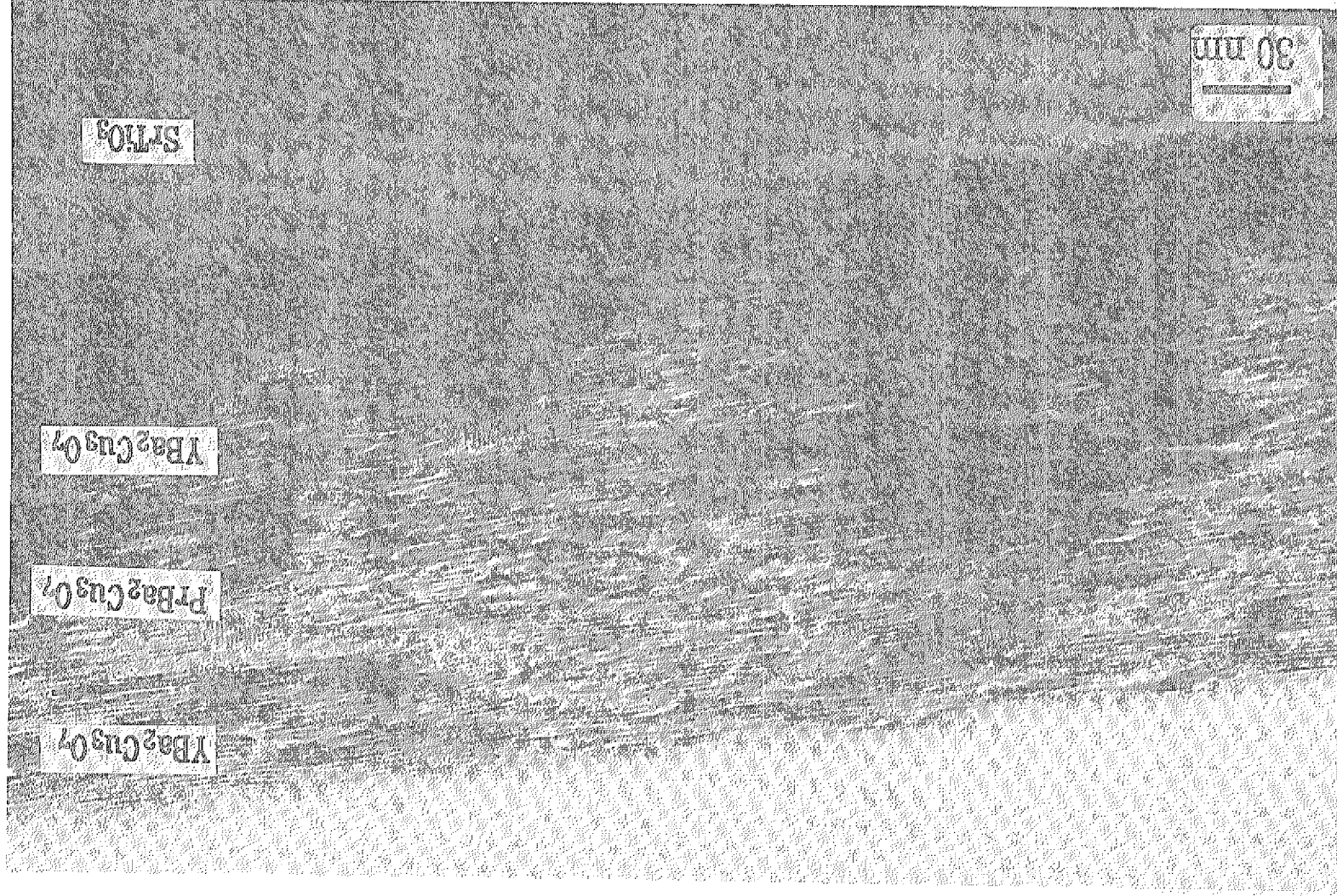
In einer Querschliffpräparation ist ein weiteres Schichtpaket zu sehen (Figur [36]). Die untere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht wächst sehr gut einkristallin auf dem  $\text{SrTiO}_3$  auf. Allerdings ist die Defektdichte in dem Film sehr hoch. Dies erkennt man an den Kontrastunterschieden innerhalb der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht. Die Grenzfläche zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist in Figur [36] durch Pfeile markiert. Dabei wurde ihre Lage durch die bekannte Schichtdicke der unteren  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht und durch den Kontrastunterschied zwischen den beiden Schichten bestimmt. Die 30 nm dicke  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht ist homogen, zeigt keine Löcher und ist sehr gut kristallin aufgewachsen. Dies wurde an mehreren Stellen gemessen. Mit einer EDX-Analyse an den einzelnen Schichten ist keine Diffusion zwischen den Lagen festzustellen. In Figur [37] ist ein Ausschnitt aus Figur [36]



Figur [36] HRTEM-Aufnahme von einer Querschliffspräparation eines Schichtsystems  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf einem guten Substrat.



Figur [37] Vergrößerung eines Ausschnitts aus Figur [36]. Die Grenzflächen sind mit Pfeilen markiert.



Figur [38] HRTEM-Aufnahme von einer Querschliffspräparation eines Schichtsystems  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf einem schlechten Substrat.

abgebildet. Es ist auch hier wieder zu sehen, daß alle drei Schichten epitaktisch aufwachsen und die Grenzflächen scharf sind.

Im Gegensatz dazu ist in Figur [38] ein Schichtsystem auf einem schlechten Substrat dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist auch hier keine Diffusion festzustellen. Die Schichtqualität ist bei weitem nicht so gut wie die in Figur [36]. Es gibt viele Bereiche insbesondere in der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht, die eine Verkipfung der c-Achse um  $90^\circ$  zeigen.

Im folgenden wird eine Analyse durchgeführt, ob sich ein Tunnelkontakt mit der in Figur [34] dargestellten Geometrie bei einer Barrierenfläche von  $4 \text{ mm}^2$  realisieren läßt. Der Tunnelwiderstand ist normalerweise umgekehrt proportional zur Tunnelfläche. Weiterhin hängt der Widerstand exponentiell von der Barrierenhöhe und der Dicke der Barriere ab. In unserem Fall wird die Leitfähigkeit bei der Messung weniger durch den Tunneleffekt bestimmt, da die Dicke der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Zwischenschicht mit 100 nm sehr groß ist, sondern vielmehr bestimmt die endliche Leitfähigkeit der halbleitenden  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Zwischenschicht das elektrische Verhalten der Dreifachschicht. Dieser Anteil wird unten abgeschätzt. Zusätzlich können noch Schottkybarrieren oder ein Sauerstoffverlust an der Grenzfläche zwischen Barrierenschicht und Supraleiterfilm einen Einfluß auf das Widerstandsverhalten besitzen. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn man Blei oder Indium als Deckelektrode für ein Tunnelexperiment verwendet. Blei zum Beispiel entzieht der Oberfläche der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht Sauerstoff [70,79,80]. Auf Grund des Sauerstoffverlustes in der Grenzfläche bildet sich eine sauerstoffverarmte Schicht. Dies hat eine Reduzierung der Energielücke an der Grenzfläche zur Folge. Weiterhin führt die Bildung von isolierendem  $\text{PbO}$  zu einem hochohmigen Kontakt [70].

Wie oben erwähnt wurde, ist der spezifische Widerstand der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht ( $\rho = 1.5 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) bei 77 K um den Faktor 15000 größer als der der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme ( $\rho = 100 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ ) bei 100 K. Die Geometrie bei der Messung ist so gewählt, daß die Bahnwiderstände der Elektroden bis hin zur Dreifachschicht nicht in Erscheinung treten sollten. Es handelt sich bei dem oben gezeigten Schichtpaket um eine Reihenschaltung von Widerständen. Diese ergeben sich im ungünstigsten Fall einmal aus den Bahnwiderständen der

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schichten über und unter dem Kontakt und dem Flächenwiderstand der PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Zwischenschicht. Rechnet man nun die Widerstände der einzelnen Komponenten aus, so ergeben sich folgende Werte:

Dimension der YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht :

|                         |                                                |
|-------------------------|------------------------------------------------|
| Länge                   | $l \approx 0.2 \text{ cm}$                     |
| Breite                  | $b \approx 0.2 \text{ cm}$                     |
| Schichtdicke            | $d \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$         |
| spezifischer Widerstand | $\rho \approx 100 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ |

Daraus resultiert ein Widerstand von

$$R_Y \approx \frac{\rho \cdot l}{b \cdot d} = 10 \text{ } \Omega.$$

Dieser Wert muß verdoppelt werden, da es sich um zwei Elektroden handelt (also  $R_Y = 20 \text{ } \Omega$ ).

Dimension der PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht :

|                         |                                             |
|-------------------------|---------------------------------------------|
| Länge                   | $l \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$      |
| Breite                  | $b \approx 0.2 \text{ cm}$                  |
| Schichtdicke            | $d \approx 0.2 \text{ cm}$                  |
| spezifischer Widerstand | $\rho \approx 1.5 \text{ } \Omega\text{cm}$ |

Daraus resultiert ein Widerstand von

$$R_{Pr} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega.$$

Im normalleitenden Zustand hat die PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht keinen Einfluß auf den Widerstandsverlauf. Da der gemessene Raumtemperaturwiderstand des Kontaktes 14  $\Omega$  beträgt (Figur [34]), läßt sich der Widerstand der PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht wegen des Spannungsabfalles in den Elektroden über und unter der Barriere nicht nachweisen. Dies ist in Einklang mit der Messung, die keine halbleitende Widerstandsabhängigkeit mit der Temperatur zeigt. Es ist noch ein erheblicher Anteil der Bahn- oder Kontaktwiderstände der YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schichten vorhanden. Dies erkennt man auch deutlich an dem rein metallischen Verhalten des Widerstandes oberhalb von 100 K. Im supraleitenden Zustand sieht man im Rahmen der Meßgenauigkeit auch keinen Effekt. Nimmt man den üblichen Meßstrom von 1 mA, so fällt an der PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht eine Spannung in der Größenordnung von 0.4  $\mu\text{V}$  ab, die aber nicht mehr mit der vorhandenen Meßapparatur nachgewiesen werden kann. In Kapitel 3. wurde schon angegeben, daß bei den Messungen der kritischen Stromdichte ein Spannungsabfall

von 10  $\mu\text{V}$  als Maß genommen wurde. Diese Größenordnung muß auch in solch einem Experiment erreicht werden. Um eine relevante Änderung im Spannungsabfall über die Fläche zu erhalten und damit die Möglichkeit, einen Tunnelkontakt zu messen, ist die einzige Möglichkeit, die Kontaktfläche der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht zu verändern. Erniedrigt man diese Fläche von 4  $\text{mm}^2$  auf eine Fläche von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , so erhält man bei 1 mA Meßstrom einen Widerstand von 50  $\Omega$ , der nicht mehr durch die Eigenschaften der Deckelektroden verdeckt wird.

Aus den niedrigen Widerständen (14  $\Omega$ ) über die Fläche des Kontaktes kann man schließen, daß der elektrische Kontakt zwischen der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht und den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmen weitgehend ohmisch ist. Falls  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  eine Schottkybarriere ausbildet, so ist diese sehr niedrig und mit dem hier verwendeten großflächigen Kontakt nicht zu festzustellen.

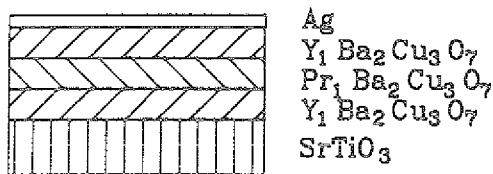
Weiterhin kann man ausschließen, daß ein supraleitender Kurzschluß in der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht vorhanden ist. Betrachtet man die verschiedenen TEM-Aufnahmen der Dreifachschichten, so findet man selbst bei einer Dicke von 30 nm keine Löcher in der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht. Auch in Figur [38] ist klar zu sehen, daß die  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht auch bei der schlechteren Kristallqualität keine Löcher aufweist.

Mit der im vorliegenden Experiment verwendeten Maskentechnik, bei der der Kontakt während des Herstellungsprozesses strukturiert wird, ist ein Fläche von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  nicht zu präparieren. Erstens kann man keine Masken mit einer Genauigkeit von einigen  $\mu\text{m}$  aus MgO fertigen. Zweitens müßte man die vorhandenen Masken in der Sputteranlage auf etwa ein Mikrometer genau auf dem Substrat positionieren, was unmöglich ist.

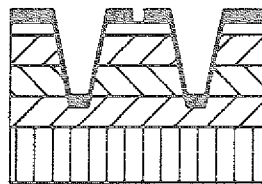
Einen Ausweg bietet eventuell die Strukturierung mit einer SIMS-Apparatur (SIMS=secondary ion mass spectroscopy). Hierbei wird mit einem feinen Sauerstoffionenstrahl (Durchmesser einige  $\mu\text{m}$ ) das Schichtpaket bis auf die untere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht weggesputtert. Es wird dabei ausgenutzt, daß man den Ionenstrahl unter einem Mikroskop sehr genau positionieren kann und daß eine gleichzeitige Analysemöglichkeit zur Verfügung steht. Mit SIMS kann man durch

die Möglichkeit der Elementanalyse während des Sputtervorganges detektieren, wann der Ionenstrahl die  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht durchsputtert hat, und erkennt, wann die untere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht anfängt. Außerdem kann man messen, ob das Strahlprofil des Ionenstrahls homogen ist. Es lassen sich auf diese Weise entsprechend kleine Flächen aus einem Dreischichtpaket herauspräparieren. Diese Strukturierungsmethode ist schematisch in Figur [39] dargestellt. Zunächst wird die Dreifachschicht mit Silber abgedeckt und in die SIMS eingebaut (1.Schritt). Nun wird eine Fläche herauspräpariert, wobei bis auf die untere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Schicht das Schichtpaket abgeätzt wird (2.Schritt). (Bis zu diesem Punkt ist das Verfahren schon angewendet und es hat gut funktioniert.) Im 3.Schritt wird diese Struktur mit  $\text{CaF}_2$  überdampft, um die untere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht bis auf den inselförmigen Kontakt in der Mitte elektrisch von den anderen Schichten zu isolieren. Im 4.Schritt wird dann der mittlere Teil des Schichtpaketes wiederum mit einem Ionenstrahl

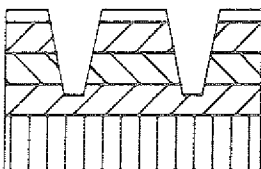
1.Schritt : Dreifachschicht  
abgedeckt mit Silber



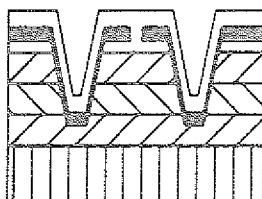
4.Schritt : Kontaktieren der  
isolierten Teilschicht



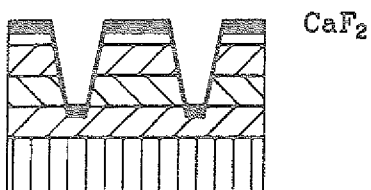
2.Schritt : Ätzen mit SIMS  
bis in die untere  
Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Schicht



5.Schritt : Aufdampfen einer  
Silber-Schicht



3.Schritt : Aufdampfen einer  
CaF<sub>2</sub> Schicht



Figur [39] Schematische Darstellung der Strukturierung mit der SIMS-Anlage.

freigeätzt, so daß das Silber als Kontaktiermaterial freiliegt. Im 5. Schritt wird eine Deckelektrode aus Silber aufgedampft, um das ansonsten elektrisch isolierte Schichtpaket zu kontaktieren. Auf diese Weise kann im Prinzip ein Tunnelkontakt hergestellt werden. Hier stellen sich dann allerdings wiederum Probleme ein. Die so hergestellten Strukturen zeigen natürlich keine rechtwinkligen Kanten. Weiterhin gibt es Schatteneffekte beim Aufdampfen des  $\text{CaF}_2$ , was eine inhomogene Schichtdicke des  $\text{CaF}_2$  an diesen Kanten zur Folge hat. Daraus resultiert, daß die Isolation der oberen Silberschicht zu den anderen Schichten fehlerhaft sein kann. Weiterhin ist es eine Frage, wie der 4. Schritt durchgeführt wird. Mit geladenen Teilchen wie bei SIMS kann man keinen Isolator abspalten, da Aufladungseffekte einen Sputtervorgang verhindert. Hier muß man dann eventuell auf Neutralteilchen ausweichen.

Eine andere Möglichkeit, die am ehesten für eine technische Anwendung in Frage kommt, bietet die Photolithographie verbunden mit einer lift off Technik und Ätzverfahren. Aber auf diesem Gebiet muß erst Erfahrung gewonnen werden, bis man bei den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filmen so feine Strukturen herstellen kann wie z.B. bei Nb oder NbN, die noch unveränderte supraleitende Eigenschaften nach dem Strukturieren zeigen.

C.T.Rogers et al. /85/ haben ebenfalls  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten verwendet, um einen Josephsonkontakt herzustellen. Aber auch in dieser Untersuchung betrug die Übergangstemperatur des Kontaktes nur 50 K. Dieser kann also ebenfalls nicht bei 77 K eingesetzt werden. Weiterhin ist nicht gesichert, ob es sich wirklich um einen Josephsonkontakt handelt. Oszillationen in der I-U Kennlinie bei Mikrowelleneinstrahlung sind zwar ein Indiz dafür, aber genauso können diese Oszillationen durch supraleitende Kurzschlüsse in der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht verursacht werden, die durch Löcher in dieser Schicht entstanden sind. Die Schichten von C.T.Rogers wurden mit Laserablation hergestellt, und diese Filme haben typischerweise kugelförmige Ausscheidungen an der Oberfläche, die solche supraleitenden Kurzschlüsse bewirken können.

In dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, daß mit  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ein System zur Verfügung steht, in dem Schichten epitaktisch und einkristallin aufeinander aufwachsen. Die Über-

gangstemperatur der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten ist nicht erniedrigt. Innerhalb der Meßgenauigkeit der Nachweismethoden konnte keine Diffusion zwischen den einzelnen Schichten nachgewiesen werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß bis zu Dicken von 30 nm keine Löcher der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Zwischenschicht vorhanden sind, die einen supraleitenden Kurzschluß verursachen könnten. Insgesamt besteht mit diesem Schichtsystem die Möglichkeit, Tunnelkontakte herzustellen, sofern die Probleme der Strukturierung gelöst sind.

## 9. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von verschiedenen Grenzflächen, Schicht-Substrat und Schicht-Deckschicht, auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Filme zu untersuchen. Weiterhin sollten Versuche zur Herstellung eines supraleitenden Bauelementes durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Sputtermethode entwickelt, mit der es gelungen ist, einkristalline, epitaktische Filme aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{SrTiO}_3$  herzustellen. Die Präparation dieser Schichten wurde mit einem DC-Sputterverfahren durchgeführt, dessen Besonderheit der hohe Sputterdruck von 1-6 mbar reinem Sauerstoff ist. Diese Filme nehmen während des Abkühlvorganges von Prozeßtemperatur bis Raumtemperatur, der etwa 3 Minuten dauert, so viel Sauerstoff auf, daß sie sehr gute supraleitenden Eigenschaften zeigen. Die Schichtdickenvariation, die die  $1\text{ cm}^2$  großen Filme zeigen, beträgt weniger als 5 %. Die Fläche, die homogen besputtert werden kann ist nur von der Größe des Targets und des Substratheizers abhängig und könnte somit bei Bedarf vergrößert werden. Bis zu Schichtdicken von 10 nm zeigen die Filme bei Raumtemperatur einen konstanten spezifischen Widerstand von  $300\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ . Die Übergangstemperatur ist bis zu einer Dicke von 15 nm nicht erniedrigt und ist größer als 88 K. Ein 5 nm dicker Film wurde noch bei 50 K komplett supraleitend.

Die Oberflächenrauigkeit ist bei Verwendung eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Targets sehr gering, und es sind keine Ausscheidungen auf der Oberfläche zu erkennen. RBS- und Channeling-Messungen liefern ein Minimum Yield von 5.5% bei senkrechtem Einfall des Helium-Strahles bezogen auf die Substratoberfläche. TEM-Messungen konnten zeigen, daß auf guten  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten ein perfektes Wachstum der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht möglich ist. Außerdem zeigten diese Messungen,

daß die Substratqualität ein entscheidender Faktor für gutes Filmwachstum ist.

Messungen der kritischen Stromdichten wurden sowohl im Nullfeld als auch im Magnetfeld gemessen. Sie liefern das Ergebnis, daß Filme mit einer Schichtdicke von 100 nm bei 77 K mehr als  $1 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> im Nullfeld tragen können. Selbst ein 12 nm dicker Film erreichte diesen Wert bei 68 K. Im Magnetfeld ergibt sich eine unterschiedliche Variation der kritischen Stromdichte, je nachdem wie man das Magnetfeld bezüglich der Substratoberfläche anlegt. Steht das Feld senkrecht zur Schichtoberfläche, so ist die Abnahme der kritischen Stromdichte größer als bei paralleler Orientierung. Hier fällt die kritische Stromdichte bei einem Magnetfeld von 4 Tesla und bei einer Temperatur von  $T = 0.95 \cdot T_C$  um drei Größenordnungen ab. Steht das Feld parallel zur Schichtoberfläche, so zeigen dicke und dünne Filme unterschiedliches Verhalten. Der Abfall der kritischen Stromdichte ist nicht so stark wie beim Feld senkrecht zur Schichtoberfläche. Ein dünner Film der Schichtdicke 12 nm zeigte bei  $T = 0.95 \cdot T_C$  und einem Magnetfeld von 4 Tesla nur noch eine Abnahme um den Faktor 2. Bei dickeren Filmen nimmt  $I_C$  stärker ab, und bei  $T = 0.9 \cdot T_C$  erniedrigt sich die kritische Stromdichte um eine Größenordnung.

Der Einfluß von Deckschichten wurde an 30 nm bzw. 15 nm dicken YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Filmen untersucht. Hier stellte sich heraus, daß amorphes YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> und CaF<sub>2</sub> die abgedeckte Schicht nicht beeinträchtigen. Die Werte der kritischen Stromdichte und die Übergangstemperaturen waren bei den drei Schichtsystemen vergleichbar. Diese drei Materialien verhindern auch dauerhaft den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, der schlecht für die supraleitenden Eigenschaften der Filme ist.

Silber als Deckschicht erniedrigt die Übergangstemperatur und die kritische Stromdichte drastisch. Worauf diese Erniedrigung zurückgeführt werden kann, ist noch nicht völlig geklärt. Der Proximityeffekt als Ursache kann ausgeschlossen werden, da die Veränderung der beiden Größen zeitabhängig ist. Wahrscheinlich ist eine Diffusion von Sauerstoff aus der dünnen YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht in die Silberschicht dafür verantwortlich.

Die Messungen an  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ergeben, daß beide Materialien epitaktisch aufeinander aufwachsen und keine meßbare Diffusion zwischen beiden Schichten stattfindet. Hiermit steht ein halbleitendes Material zur Verfügung, um supraleitende Bauelemente wie zum Beispiel Josephsonkontakte herzustellen. Auch bei einem Dreifachschichtsystem konnte gezeigt werden, daß die zweite  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  epitaktisch auf  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  aufwächst. Ein Schichtpaket aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  als Prototyp für ein supraleitendes Bauteil zeigte eine Übergangstemperatur von 80 K, was höher ist als bei allen anderen Kontakten, die bis jetzt in der Literatur publiziert wurden. Die Messungen haben gezeigt, daß die Kontaktwiderstände zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sehr niedrig sind.

Mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist ein vielversprechendes System gefunden, mit dem sich supraleitende Bauelemente realisieren lassen. Die Probleme der Strukturierung der Kontakte sind sicherlich lösbar, aber hier muß noch viel Erfahrung gewonnen werden.

10. Literaturliste

- /1/ J.G.Bednorz, K.A.Müller, Z. Phys B64, (1986) 189-193
- /2/ M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.T.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (9), 908, (1987)
- /3/ P.Haldar, K.Chen, B.Maheswaran, A.Roig-Janicki, N.K.Jaggi, R.S.Markiewicz, B.C.Giessen, Science 241, 1198, (1988)
- /4/ L.Gao, Z.J.Huang, R.L.Meng, P.H.Hor, J.Bechtold, Y.Y.Sun, C.W.Chu, Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, Nature 332, 623, (1988)
- /5/ S.R.Ovshinsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.DeMaggio, G.A.Van de Leeden, Phys. Rev. Lett. 58 (24), 2579, (1987)
- /6/ D.Djurek, M.Prestor, S.Knezovic, D.Drobac, O.Milat, N.Brnicevic, K.Furic, Z.Medunic, T.Vukelja, E.Babic, Physica B148, 196, (1987)
- /7/ S.Ikegawa, T.Honda, H.Ikeda, A.Maeda, S.Uchida, K.Uchnokura, S.Tanaka, J. of Appl. Phys. 65 (7), 2787, (1989)
- /8/ H.D.Jostarndt, M.Galffy, A.Freimuth, D.Wohlleben, Solid State Comm. 69 (9), 911, (1989)
- /9/ J.M.Rowell, 2nd Workshop on High-Temperature Superconducting Electron Devices, Hokkaido, Japan, 1 (1989)
- /10/ A.Umezawa, G.W.Cabtree, J.Z.Liu, Physica C 153-155, 1461, (1988)
- /11/ R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak, D.Werder, Phys, Rev. B36, 5731, (1987)
- /12/ Kartennr. 38-1433, Powder Diffraction File, International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, USA (1988)
- /13/ R.B.Laibowitz, R.H.Koch, P.Chaudari, R.J.Gambino, Physica B148, 182, (1987)
- /14/ Y.Bando, T.Terashima, K.Jijima, K.Yamamoto, K.Hirita, H.Mazaki, Ext. Abst. 5th FED HiTcSc-ED Workshop (Miyagi, Japan), 11, (1988)

- /15/ J.Kwo, T.C.Hsieh, R.M.Fleming, M.Hong, S.H.Liou,  
B.A.Davidson, L.C.Feldman, Phys. Rev. B36 (7), 4039, (1987)
- /16/ D.G.Schlom, J.N.Eckstein, E.S.Hellman, S.K.Streiffer,  
J.S.Haris, Jr., M.R.Beasley, C.Webb, K.E.von Dessoneck,  
F.Turner, Appl. Phys. Lett. 53 (17), 1660, (1988)
- /17/ U.Poppe, J.Schubert, R.R.Arons, W.Evers, C.H.Freiburg,  
W.Reichert, K.Schmidt, W.Sybertz, K.Urban, Solid State Comm.  
66 (6), 661, (1988)
- /18/ X.X.Xi, H.C.Li, J.Geerk, G.Linker, O.Meyer, B.Obst, F.Ratzel,  
R.Smithey, F.Weschenfelder, Physica C 153-155, 794, (1988)
- /19/ J.Fröhlingsdorf, W.Zander, B.Stritzker, Solid State Comm. 67  
(10), 965-966, (1988)
- /20/ B.Roas, G.Endres, L.Schultz, Appl. Phys. Lett. 53 (16), 1557,  
(1989)
- /21/ T.Venkatesan, X.D.Wu, B.Dutta, A.Inam, M.S.Hedge, D.M.Hwang,  
C.C.Chang, L.Nazar, B.Wilkens, Appl. Phys. Lett. 54 (6), 581  
(1989)
- /22/ D.T.Shaw, S.Witanachi, H.S.Kwok, Ext. Abst. 5th FED HiTcSc-ED  
Workshop (Miyagi, Japan), 25, (1988)
- /23/ L.S.Hung, S.T.Lee, G.H.Braunstein, J.A.Agostinelli, Appl.  
Phys. Lett. 66 (1), 463, (1989)
- /24/ T.Hirai, H.Yamane, H.Kurosawa, K.Watanabe, N.Kobayashi,  
H.Iwasaki, Y.Muto, Proceedings of the International  
Superconductivity Electronics Conference (ISEC 1989), Tokyo,  
Japan, 425, (1989)
- /25/ X.X.Xi, J.Geerk, G.Linker, Q.Li, O.Meyer, Appl. Phys. Lett. 54  
(23), 2367, (1989)
- /26/ A.Höhler, D.Guggi, H.Neeb, C.Heiden, Appl. Phys. Lett. 54  
(11), 1066, (1989)
- /27/ J.J.Cuomo, R.J.Gambino, J.M.E.Harper, J.D.Kuptsis, IBM J.  
Res. Develop. 17, 580, (1977)
- /28/ J.Gao, B.Häuser, H.Rogalla, submitted to Appl. Phys. Lett.

- /29/ J.Schubert, P.Prieto, U.Poppe, International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques, 9, Genf, Schweiz, (1989)
- /30/ H.Tamura, A.Yoshida, S.Morohashi, S.Hasuo, Appl.Phys.Lett. 52 (25), 2183, (1989)
- /31/ T.Aida, A.Tsukamoro, K.Imagawa, T.Fukazawa, S.Saitoh, K.Shindo, K.Takagi, K.Miyauchi, Jpn. J. of Appl. Phys. 28 (4), L635, (1989)
- /32/ R.Bormann, J.Nölting, Appl. Phys. Lett. 54 (21), 310, (1989)
- /33/ P.Meuffels, B.Rupp, E.Pörschke, Physica C 156, 441, (1988)
- /34/ T.I.Selinder, G.Larsson, U.Helmersson, P.Olsson, J.E.Sundgren, Appl. Phys. Lett. 52 (22), 1907, (1988)
- /35/ Kartenr. 35-734, Powder Diffraction File, International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, USA (1988)
- /36/ Kartenr. 4-0829, Powder Diffraction File, International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, USA (1988)
- /37/ Q.Li, O.Meyer, X.X.Xi, J.Geerk, G.Linker, Appl. Phys. Lett. 55 (3), 310, (1989)
- /38/ W.K.Chu, J.W.Mayer, M.A.Nicholet, "Backscattering spectrometry", (Academic Press, NY, 1978)
- /39/ RUMP ist ein Programm von Larry Doolittle, Cornell University, Ithaca, N.Y.
- /40/ L.J.van der Pauw, Philips Technical Review, 20 (8), 220, (1958/1959)
- /41/ N.G.Stoffel, P.A.Morris, W.A.Bonner, B.J.Wilkens, Phys. Rev. B37 (4), 2297, (1988)
- /42/ B.Dam, G.M.Stollman, P.Berghuis, S.Q.Guo, C.F.J.Flipse, J.G.Lensink, R.P.Griessen, Proc. American Vacuum Society, Atlanta, GA, (1988)
- /43/ Y.Enomoto, M.Suzuki, M.Oda, T.Murakami, Physica B148, 408, (1987)
- /44/ G.Linker, X.X.Xi, O.Meyer, Q.Li, J.Geerk, Solid State Comm. 69 (3), 249, (1989)

- /45/ J.Schubert, U.Poppe, W.Sybertz, Journal of Less Common Metals 151, 277, (1989)
- /46/ M.F.Yan, R.L.Barns, H.M.O'Bryan,Jr., P.K.Gallagher, R.C.Sherwood, S.Jin, Appl. Phys. Lett. 51 (7), 532, (1987)
- /47/ J.Dominec, L.Smrcka, P.Vasek, S.Geurten, O.Smrckova, D.Sykorova, B.Hajek, Solid State Comm. 65 (5), 373, (1988)
- /48/ T.Terashima, Y.Bando, K.Iijima, K.Yamamoto, K.Hirata, Appl. Phys. Lett. 53 (22), 2232, (1988)
- /49/ L.G.Aslamazov, A.I.Larkin, Phys. Lett. 26A (6), 238, (1968)
- /50/ D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart, F.K.LeGoues, Appl. Phys. Lett. 61 (2), 219, (1988)
- /51/ F.E.Luborsky, R.F.Kwasnick, K.Borst, M.F.Garbauskas, E.L.Hall, M.J.Curran, Appl. Phys. Lett. 64 (11), 6388, (1988)
- /52/ B.Roas, B.Hensel, G.Saemann-Ischenko, L.Schultz, Appl. Phys. Lett. 54 (11), 1051, (1989)
- /53/ H.Itozaki, K.Higaki, K.Harada, S.Tanaka, S.Yazu, K.Tada, Proceedings of the International Superconductivity Electronics Conference (ISEC 1989), Tokyo, Japan, 415, (1989)
- /54/ R.Gross, K.Hipler, J.Mannhart, R.P.Huebener, P.Chaudhari, D.Dimos, C.C.Tsuei, J.Schubert, U.Poppe, eingereicht bei Appl. Phys. Lett.
- /55/ R.P.Huebener, R.Gross, J.Bosch, Z. Phys B70, 425, (1988)
- /56/ W.Buckel, "Supraleitung" 2.Aufl., Physik Verlag Weinheim, (1977)
- /57/ R.P.Huebener, "Magnetic Flux Structures in Superconductors", Solid-State Sciences 6, Springer-Verlag Berlin (1979)
- /58/ P.Fischer, H.W.Neumüller, B.Roas, H.F.Braun, G.Saeman-Ischenko, eingereicht bei Solid State Communication
- /59/ S.Thierfeld, private Mitteilung
- /60/ C.P.Bean, Phys. Rev. Lett. 8 (6), 250, (1962)

- /61/ M.Tachiki, S.Takahashi, Solid State Comm. 70 (3), 291, (1989)
- /62/ H.Rogalla, Private Mitteilung
- /63/ J.D.Hettinger, A.G.Swanson, W.J.Skocpol, J.S.Brooks,  
J.M.Graybeal, P.M.Mankiewicz, R.E.Howard, B.L.Straughn,  
E.G.Burkhardt, Phys. Rev. Lett. 62 (17), 2044, (1989)
- /64/ P.H.Kes, P.Berghuis, S.Q.Guo, B.Dam, G.M.Stollman, Journal of  
Less Common Metals 151, 325, (1989)
- /65/ U.Neukirch, C.T.Simmons, P.Sladecek, C.Laubchat, O.Strebel,  
G.Kaindl, D.D.Sarma, Europhys. Lett., 5 (6), 567, (1988)
- /66/ L.Soderholm, K.Zhang, D.G.Hinks, M.A.Beno, J.D.Jorgensen,  
C.U.Segre, I.K.Schuller, Nature 328, 604, (1987)
- /67/ U.Poppe, P.Prieto, J.Schubert, H.Soltner, K.Urban, C.Buchal,  
Solid State Comm. 71 (7), 569, (1989)
- /68/ J.M.Triscone, M.G.Karkut, L.Antognazza, O.Brunner, O.Fischer,  
Phys. Rev. Lett. 63 , 106, (1989)
- /69/ D.M.Hill, H.M.Meyer III, J.H.Weaver, D.L.Nelson, Appl. Phys.  
Lett. 53 (17), 1657, (1988)
- /70/ K.Mizushima, M.Sagoi, T.Miura, J.Yoshida, Jpn. J. of Appl.  
Phys. 27 (8), L1489, (1988)
- /71/ Y.Harakura, F.Sumiyoshi, T.Ogushi, Appl. Phys. Lett. 52 (18),  
1528, (1988)
- /72/ A.Abeln, M.Hauck, G.Wahl, VDI-Bericht, 733 (1989)
- /73/ J.W.Ekin, T.M.Larson, N.F.Bergren, A.J.Nelson,  
A.B.Schwartzlander, L.L.Kazmerski, A.J.Panson,  
B.A.Blankenship, Appl. Phys. Lett. 52 (21), 1819, (1988)
- /74/ H.Akoh, T.Kasahara, K.Yamano, S.Takada, Proceedings of the  
International Superconductivity Electronics Conference (ISEC  
1989), Tokyo, Japan, 525, (1989)
- /75/ P.G.de Gennes, Reviews of Modern Physics, 225, (1964)
- /76/ G.Bergmann, Z. Phys. 187, 395, (1965)
- /77/ G.v.Minnigerode, Z. Phys. 192, 379, (1966)

- /78/ H.Akoh, F.Shinoki, M.Takahashi, S.Takada, Jpn. J. of Appl. Phys. 27 (4), L519, (1988)
- /79/ J.Geerk, X.X.Xi, G.Linker, Z. Phys. B73, 329, (1988)
- /80/ M.A.M.Gijs, D.Scholten, Th.van Rooy, R.IJsselstejn, Solid State Comm. 71 (11), 995, (1989)
- /81/ T.Shiota, K.Takechi, Y.Takai, H.Hayakawa, eingereicht bei Proc. ISS (1988)
- /82/ M.Tonouchi, Y.Yoshizako, M.Iyori, T.Kobayashi, Proceedings of the International Superconductivity Electronics Conference (ISEC 1989), Tokyo, Japan, 433, (1989)
- /83/ M.Nemoto, Y.Matsuta, R.Yuasa, M.Nakao, Proceedings of the International Superconductivity Electronics Conference (ISEC 1989), Tokyo, Japan, 24-27, (1989)
- /84/ E.L.Wolf, Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, The International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press (1985)
- /85/ C.T.Rogers, A.Inam, M.S.Hedge, B.Dutta, X.D.Wu, T.Venkatesan, eingereicht bei Appl. Phys. Lett.

# Veröffentlichungen während dieser Arbeit:

## Direct Production of Crystalline Superconducting Thin Films of

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  by High-Pressure Oxygen Sputtering

U.Poppe, J.Schubert, R.R.Arons, W.Evers, C.H.Freiburg,

W.Reichert, K.Schmidt, W.Sybertz, K.Urban

Solid State Communication 66 (6), 661, (1988)

## Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Thin Films at low Temperatures

U.Poppe, J.Schubert, W.Evers

Physica C153-155, 776, (1988)

## Direct Production and Properties of Sputtered Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Thin and Ultrathin Films on (100) and (110) $\text{SrTiO}_3$

J.Schubert, U.Poppe, W.Sybertz

Journal of Less Common Metals 151, 277, (1989)

## Sputtering of Y-Ba-Cu-O and Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films at high Oxygen Pressures

J.Schubert, P.Prieto, U.Poppe

International Conference on Ion and Plasma Assisted

Techniques, 9, Genf, Schweiz, (1989)

## Epitaxial Multilayers of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ as a Basis for Superconducting Electronic Devices

U.Poppe, P.Prieto, J.Schubert, H.Soltner, K.Urban, C.Buchal

Solid State Communication 71 (7), 569, (1989)

## Properties of Single Crystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Hetero- structures

J.Schubert, H.Soltner, C.J.Jia, B.Kabius, P.Prieto, U.Poppe,  
C.Buchal

erscheint in Proceedings of HT<sub>C</sub>-Vstron '89 Conference, Polen  
(1989), World Scientific Publishing Co., Singapur

# Danksagung:

Herrn Prof. Dr. W. Zinn danke ich herzlich, daß er mir an seinem Institut die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat und durch viele Diskussionen zu deren Erfolg beigetragen hat.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. U. Poppe für seine freundliche Betreuung, seine Hilfsbereitschaft und die vielen wissenschaftlichen Anregungen und Diskussionen bedanken.

Herrn H. Soltner und Herrn Dr. P. Prieto danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen, die mir sehr hilfreich waren.

Herrn Dr. B. Kabius und Herrn C. L. Jia danke ich für die Erstellung der HTEM-Aufnahmen und die damit verbundenen Diskussionen.

Den Herren K. Schmidt, K. Radermacher, K. Kohlhof, Dr. C. Buchal danke ich für die Durchführung der RBS- und Channeling-Messungen.

Den Herren S. Thierfeld und Dr. R. Arons danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Bei Frau W. Sybertz und Frau G. Waßenhoven möchte ich mich für die Herstellung der SEM-Aufnahmen und der Fotoarbeiten bedanken.

Herrn Evers danke ich für die technische Betreuung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Urban danke ich für die vielen Diskussionen und Ratschläge, die mir eine große Hilfe waren.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Mikrostrukturforschung und des Institutes für Magnetismus und Tieftemperaturforschung für die nette Arbeitsatmosphäre bedanken.

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function  $f(x)$  defined by the equation  $f(x) = \int_0^x f(t) dt$ . It is shown that  $f(x)$  is a constant function, and its value is determined by the initial condition  $f(0) = 1$ .

2. In the second part, we consider the problem of finding the maximum value of the function  $f(x)$  on the interval  $[0, 1]$ . It is shown that the maximum value is attained at  $x = 0$  and is equal to 1.

3. The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function  $f(x)$  defined by the equation  $f(x) = \int_0^x f(t) dt$ . It is shown that  $f(x)$  is a constant function, and its value is determined by the initial condition  $f(0) = 1$ .

4. In the fourth part, we consider the problem of finding the maximum value of the function  $f(x)$  on the interval  $[0, 1]$ . It is shown that the maximum value is attained at  $x = 0$  and is equal to 1.

5. The fifth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function  $f(x)$  defined by the equation  $f(x) = \int_0^x f(t) dt$ . It is shown that  $f(x)$  is a constant function, and its value is determined by the initial condition  $f(0) = 1$ .

6. In the sixth part, we consider the problem of finding the maximum value of the function  $f(x)$  on the interval  $[0, 1]$ . It is shown that the maximum value is attained at  $x = 0$  and is equal to 1.

7. The seventh part of the paper is devoted to the study of the properties of the function  $f(x)$  defined by the equation  $f(x) = \int_0^x f(t) dt$ . It is shown that  $f(x)$  is a constant function, and its value is determined by the initial condition  $f(0) = 1$ .

8. In the eighth part, we consider the problem of finding the maximum value of the function  $f(x)$  on the interval  $[0, 1]$ . It is shown that the maximum value is attained at  $x = 0$  and is equal to 1.

9. The ninth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function  $f(x)$  defined by the equation  $f(x) = \int_0^x f(t) dt$ . It is shown that  $f(x)$  is a constant function, and its value is determined by the initial condition  $f(0) = 1$ .

10. In the tenth part, we consider the problem of finding the maximum value of the function  $f(x)$  on the interval  $[0, 1]$ . It is shown that the maximum value is attained at  $x = 0$  and is equal to 1.