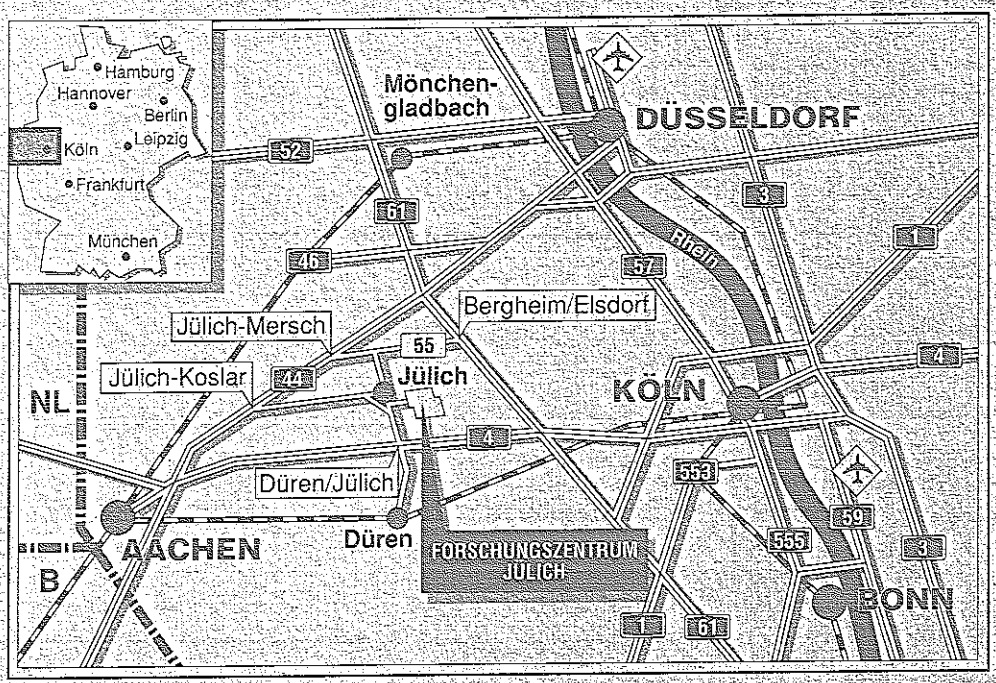
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Festkörperforschung

Untersuchung heteroepitaktischer Schichten des Hochtemperatur-supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit verschiedenen Isolatormaterialien, hergestellt durch Sauerstoff-Hochdrucksputtern

Helmut Soltner



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2918
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2918
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon : 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchung heteroepitaktischer Schichten des Hochtemperatur-supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit verschiedenen Isolatormaterialien, hergestellt durch Sauerstoff-Hochdrucksputtern

Helmut Soltner

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung

Zur Realisierung von passiven und aktiven elektronischen Bauelementen auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern ist es notwendig, epitaktische Heterostrukturen dieser Materialien in Verbindung mit anderen, nichtsupraleitenden Materialien herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb erstmalig das bisher für die Herstellung von Schichten des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bzw. von halbleitenden Schichten mit perowskitartiger Struktur verwendete DC-Hochdrucksputterverfahren in reinem Sauerstoff auf isolierende Materialien erweitert, um damit Heterostrukturen z.B. zur Herstellung von Tunnelkontakten zu realisieren. Dabei zeigte es sich, daß die üblichen Sputterparameter wie Druck und Abstand von Target und Substrat nach einer Modifikation des Sputterkopfes im wesentlichen beibehalten werden können, was eine *In-Situ*-Herstellung von Heterostrukturen aus supraleitenden und nichtsupraleitenden Schichten erleichtert. Die Schichten wurden *in situ* mit Kontaktierungsmaterialien bedampft bzw. durch aufgelegte mechanische Masken mit Hilfe einer Ionenkanone bis hinunter zu 5 μm Breite strukturiert. Durch photolithographische Verfahren konnten *ex situ* Strukturen bis hinunter zu 2 μm Breite hergestellt werden. Es wurden die verschiedensten Isolatormaterialien wie $CaNdAlO_4$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, CeO_2, Y_2O_3, $BaZrO_3$ und YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) bzw. halbleitende Materialien wie $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $Nd_{2-x}(Ce,Sr)_xCuO_4$ für den Einsatz in Heterostrukturen mit supraleitenden Schichten getestet und durch elektrische und magnetische Messungen, Röntgenbeugung, Rutherford-Rückstreuung bzw. *Channeling* und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, das in Heterostrukturen aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und dem halbleitenden $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ die Interdiffusion von Y und Pr vernachlässigbar ist. Diese Tatsache ermöglicht die Realisierung von kryoelektronischen Bauelementen mit Hilfe dieser beiden Materialien. Für die Isolatormaterialien $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, CeO_2 und Y_2O_3 konnten ebenfalls in bezug auf die Kristallstruktur scharfe Grenzflächen in Heterostrukturen mit dem Supraleiter nachgewiesen werden.

Die für das Hochdrucksputterverfahren neu erschlossene Materialklasse der Isolatoren wurde für mehrere Zwecke nutzbar gemacht:

CeO_2 wurde als Pufferschicht für die Deposition von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf $(1\bar{1}02)$-Saphir aufgebracht. Für die hierauf deponierten supraleitenden Schichten wurden kritische Stromdichten von über 10^6 Acm^{-2} bei 77 K gemessen. Die Mikrowellen-Oberflächenwiderstände dieser Schichten waren bei 77 K ähnlich gering wie die der bisher von uns auf $LaAlO_3$ und $NdGaO_3$ hergestellten Filme. Auf MgO-Substraten konnten zum ersten Mal durch die Verwendung einer Pufferschicht aus $BaZrO_3$,

YSZ und CeO_2 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten hergestellt werden, deren Mikrowellen-Oberflächenwiderstände unterhalb von 20 K einen weiteren exponentiellen Abfall zeigten.

Durch die Deposition von etwa 160 nm dicken $SrTiO_3$-Schichten zwischen zwei sich überkreuzende Supraleiterstreifen konnten diese vollständig voneinander elektrisch isoliert werden. Dieses Ergebnis ist sehr wichtig für die spätere Herstellung von supraleitenden elektronischen Schaltungen.

Neben der Verbesserung der Qualität von c-Achsen-orientierten Einzelschichten wurden bei niedrigen Substrattemperaturen (110)-orientierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf (110)-Substraten hergestellt und mit den schon erwähnten Methoden charakterisiert sowie bezüglich ihrer supraleitenden Eigenschaften optimiert. Hierauf aufbauend wurden Heterostrukturen des Supraleiters mit $SrTiO_3$ und $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ in dieser Orientierung hergestellt. Die Epitaxie konnte dabei bis hinauf zur obersten Deckschicht aufrecht erhalten werden.

Die Deposition von YSZ und CeO_2 ohne bzw. mit $BaTiO_3/SrTiO_3$-Keimschicht auf MgO-Substraten ermöglichte die kontrollierte Erzeugung von 45°-Korngrenzen in den auf diesem Schichtpaket abgeschiedenen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen. An hieraus strukturierten Brücken wurde der Nachweis für die Existenz des Josephsoneffektes durch das Auftreten von Shapirostufen bei Mikrowelleneinstrahlung erbracht. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser biepitaxialen Kontakte konnten durch eine Parallelschaltung eines idealen Josephsonkontaktes mit einem ohmschen Widerstand R_n beschrieben werden (RSJ-Verhalten). Hierbei konnten Produkte aus diesem Widerstand mit dem kritischen Strom I_c, das I_cR_n-Produkt, von bis zu 0,4 mV bei 4,2 K bestimmt werden. Eine Analyse des Temperaturverhaltens des I_cR_n-Produktes zeigte, daß sich diese Josephsonkontakte durch ein SNINS-Modell beschreiben lassen, welches von einer Paarbrechung innerhalb der normalleitenden Bereiche (N) ausgeht, die durch eine isolierende Schicht (I) voneinander getrennt werden.

Die Erfahrungen, die mit der Heteroepitaxie von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ gemacht worden waren, wurden zur Herstellung von Kantenkontakten ausgenutzt. Ähnlich wie bei den biepitaxialen Kontakten konnte das Josephsonverhalten anhand von Shapirostufen nachgewiesen werden. Weil diese Kontakte durch ein besonders schonendes Lithographieverfahren hergestellt wurden, konnten kritische Stromdichten für Kontakte mit und ohne Zwischenschicht gemessen werden, die jeweils um einen Faktor 10 höher liegen als die bisher in der Literatur beschriebenen Werte für diese Kontaktgeometrie. Die I_cR_n-Produkte der Kontakte mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Zwischenschicht liegen mit etwa 10 mV bei 4,2 K ebenfalls an der Spitze der bisher veröffentlichten Daten.

Zur genaueren Analyse der Oxidationsfähigkeit eines Sauerstoffmikrowellenplasmas wurde ein Mikrowellenherd so modifiziert, daß sich in kontrollierbarer und reproduzierbarer Weise der Sauerstoffgehalt in den für den Supraleiter wichtigen CuO-Ketten variieren ließ. Es wurde beobachtet, daß die Oxidationsfähigkeit des Sauerstoffplasmas sehr viel höher ist als die von molekularem Sauerstoff bei gleicher Temperatur. Die kritische Temperatur leicht sauerstoffdefizitärer supraleitender Filme

konnte durch die Plasmabeladung um mehrere Grad auf etwa 95 K erhöht werden. Dieses Ergebnis wurde auf der Grundlage einer speziellen Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten interpretiert.

2. Einleitung

Die Entdeckung des keramischen Supraleiters $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ mit einer Sprungtemperatur von 30 K durch Bednorz und Müller[1] im Jahre 1986 verlieh der Forschung auf dem Gebiet der Supraleitung großen Auftrieb. Zwar hatten schon ein Jahr zuvor Michel, Er-Rakho und Raveau[2] eine Verbindung dieses Systems synthetisiert, doch erst die späteren Nobelpreisträger erkannten die supraleitenden Eigenschaften dieses Oxids. War bis dahin für lange Zeit die Verbindung Nb_3Ge diejenige mit der höchsten bekannten Sprungtemperatur (23,3 K) gewesen, so fand man jetzt in rascher Folge neue supraleitende Oxide mit immer höheren Sprungtemperaturen. Wu und Mitarbeiter[3] überschritten 1987 durch die Entdeckung der supraleitenden Verbindung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit einer Sprungtemperatur von über 90 K die technisch bedeutsame Grenze von 77 K, der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs. Dieses wesentlich billigere und einfacher zu handhabende Kühlmittel konnte damit zum ersten Mal anstelle von flüssigem Helium verwendet werden. Zwar wurden noch höhere Sprungtemperaturen in den Systemen Bi-Sr-Ca-Cu-O [4] mit maximal 115 K und Tl-Ba-Ca-Cu-O [5] mit maximal 125 K gefunden; dennoch ist bis heute $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ die am meisten untersuchte Verbindung unter den sogenannten Hochtemperatursupraleitern. Die beiden Bi- und Tl-Verbindungen sind nämlich schwerer in phasenreiner Form herzustellen; im Falle der Thalliumverbindung ist die hohe Toxizität dieses Materials[6] zusätzlich von Nachteil.

Kurz nach ihrer Entdeckung wurden die neuen supraleitenden Materialien vorwiegend durch Sinterverfahren hergestellt, um Drähte und Spulen zu realisieren. Später richtete sich das Interesse immer mehr auf epitaktische dünne Filme, denn die vielen Körner polykristalliner Proben sind wegen der extrem kurzen und anisotropen Kohärenzlänge der Supraleiter nur über supraleitende Schwachstellen (weak links) miteinander gekoppelt, die die maximale Stromtragfähigkeit stark herabsetzen und ihre Einsetzbarkeit zur Herstellung von Josephsonkontakten für die Realisierung von elektronischen Anwendungen, wie z.B. SQUIDs, einschränken. Diese hochempfindlichen Magnetfeldsensoren, die mit den nunmehr klassischen Supraleitern wie Niob oder Nb_3Sn bereits realisiert wurden, können im medizinischen Bereich zur Messung von biomagnetischen Signalen eingesetzt werden[7]. Josephson-Kontakte könnten in Mischern und deren Netzwerke (arrays) für Hochfrequenzgeneratoren bei sehr hohen Frequenzen Verwendung finden. Weitere Möglichkeiten des Einsatzes dieser Materialien sind Bauelemente mit verstärkenden Eigenschaften wie die sogenannten *Flux-Flow*-Transistoren[8] und Feldeffekt-Transitoren[9].

Große Vorteile könnten sich für die neuen supraleitenden Keramiken bei Anwendungen in der Hochfrequenztechnik ergeben, da der Oberflächenwiderstand, der für die elektrischen Verluste in Mikrowellenbauelementen verantwortlich ist, sehr klein ist[10]. Daher ist eine baldige kommerzielle

Anwendung für sogenannte passive Bauelemente (wie schnelle Signalleitungen, Filter, Antennen und Verzögerungsleitungen) auch in der Mikrowellentechnik zu erwarten[11 12].

Die Hochtemperatursupraleiter sind schon durch eine Vielzahl von Depositionstechniken wie z.B. Laserablation[13 14 15 16], Molekularstrahlepitaxie[17] und Sputtermethoden[18 19 20 21] in Form dünner Filme hergestellt worden. Im Hinblick auf die spätere technologische Anwendung wird hierbei besonders die Verwendung geeigneter Substratmaterialien wie zum Beispiel Silizium oder Saphir notwendig, dies ist jedoch nur über die Deposition von Pufferschichten möglich, denn diese beiden Materialien reagieren chemisch mit den Hochtemperatursupraleitern. Für die Realisierung von aktiven elektronischen Bauelementen wie SQUIDs oder Tunnelelementen wird eine Mehrlagentechnik benötigt, die es gestattet, mehrere unterschiedliche Schichten aus Hochtemperatursupraleitern und geeigneten Halbleitern bzw. Isolatoren epitaktisch aufeinander aufzuwachsen.

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe eines dafür aufgebauten Sputtersystems Einzelschichten und heteroepitaktische Schichten verschiedener kristallographischer Orientierung herzustellen und anschließend mit einer Reihe von Methoden zu charakterisieren. Hierdurch konnte sowohl die Qualität der Einzelschichten der Supraleiter verbessert, als auch die Auswahl der Substratmaterialien durch Deposition von Pufferschichten vergrößert werden. Die neugeschaffene Möglichkeit zur Heteroepitaxie von Supraleitern und Isolatoren bzw. halbleitenden Materialien wurde zur Herstellung von zwei Arten von Josephson-Kontakten ausgenutzt.

3. Physikalische Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Das klassische Verständnis der elektronischen Grundlagen der Supraleitung leitet sich aus der BCS-Theorie ab, die von Bardeen, Cooper und Schrieffer[22] Ende der fünfziger Jahre aufgestellt wurde. Danach wird der widerstandslose Stromtransport eines Festkörpers im supraleitenden Zustand von miteinander über Phononen wechselwirkenden Elektronenpaaren, den Cooperpaaren, getragen. Die klassischen Supraleiter lassen sich mit Hilfe dieser Theorie gut beschreiben. Tsai *et al.*[23] konnten auch bei den Hochtemperatursupraleitern die Existenz von Cooperpaaren nachweisen; ob aber die attraktive Wechselwirkung über Phononen oder andere Quasiteilchen geschieht, ist bisher noch nicht eindeutig geklärt[24] [25].

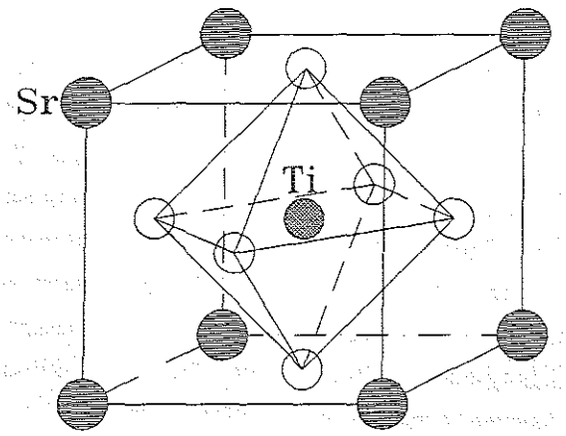


Abb.1 Einheitszelle von $SrTiO_3$

Bis zur Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter waren nur wenige supraleitende Oxide bekannt, eines davon war dotiertes $SrTiO_3$ mit einer maximalen Übergangstemperatur von 1,2 K [26]. Andere oxidische Supraleiter sind $Li_{1+x}Ti_{2x}O_4$ [27] und $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ [28] mit Sprungtemperaturen um 13 K. Die Kristallstruktur von $SrTiO_3$ ist in Abb.1 dargestellt; es handelt sich hierbei um ein Perowskitgitter, also einer kubischen Einheitszelle mit Strontiumatomen in den Ecken des Kubus und einem Titanatom in der Mitte, welches von einem Oktaeder aus Sauerstoffatomen umgeben ist.

Die neuentdeckten oxidischen Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von mehr als 30 K besitzen eine enge Verwandtschaft mit dieser Struktur, denn sie besitzen ebenfalls Oktaeder aus Sauerstoffatomen, wobei das Zentralatom jedoch nicht Ti sondern Cu ist. Die zweidimensionale periodische Anordnung dieser Oktaeder führt zur Ausbildung von CuO_2-Ebenen. Dies soll anhand der

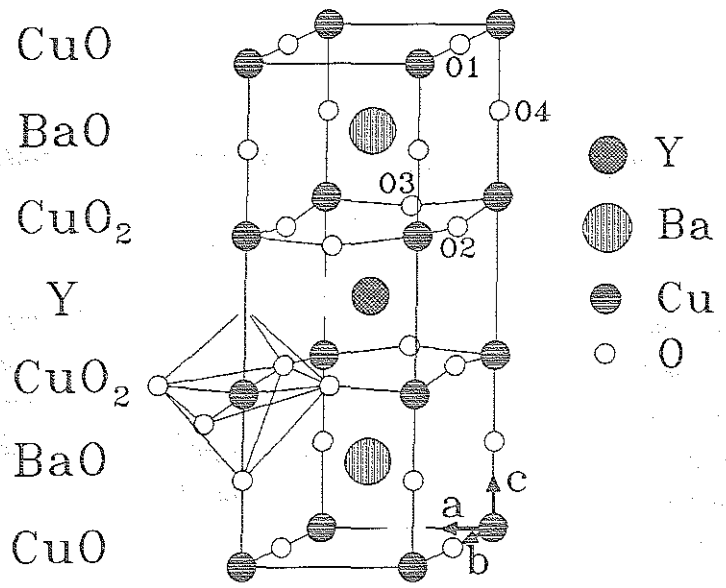


Abb.2 Einheitszelle von $YBa_2Cu_3O_7$. Die Lagenabfolge ist auf der linken Seite wiedergegeben. Die CuO-Ketten definieren die b-Achse. Die nicht besetzten Plätze zwischen zwei Cu-Atomen sind Sauerstoffleerstellen.

in Abb.2 dargestellten Einheitszelle des im weiteren behandelten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ verdeutlicht werden. In dieser Verbindung werden zwei benachbarte CuO_2-Ebenen jeweils durch eine Lage von Yttriumatomen getrennt. In c-Achsen-Richtung wird jeweils eine BaO-Ebene angefügt. Die Einheitszelle wird entlang der c-Achse durch die Kupferoxidketten abgeschlossen, die die Richtung der b-Achse definieren. Bei Raumtemperatur betragen die Gitterparameter a = 0,38185 nm, b = 0,38856 nm und c = 1,168 nm[29]; die Struktur ist orthorhombisch und wird durch die Raumgruppe P_{mmm} beschrieben. Die Sauerstoffatome in den Ketten lassen sich entfernen und wirken als Dotieratome, die den Ladungshaushalt in den CuO_2-Ebenen beeinflussen. Da der Suprastrom im wesentlichen von diesen Ebenen getragen wird, haben diese Atome direkten Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften des Materials. Sie können schon bei Raumtemperatur Platzwechsel mit den Leerstellen entlang der a-Achsen-Richtung vornehmen, und insbesondere bei höheren Temperaturen aus der Probe diffundieren und damit zum halbleitenden Material der Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_6$ führen.

Abb.3 zeigt die Übergangstemperatur T_c und die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Sauerstoffstöchiometrie[30]. Die Verbindung weist ein maximales T_c von 93 K im vollbeladenen Zustand (x = 0) auf. In diesem Bereich, dem 90 K-Plateau wie auch im 60 K-Plateau für $0,4 < x < 0,6$ ändert sich die Sprungtemperatur nur relativ wenig mit fortschreitender Entladung. Bei x = 0,65 verliert die Verbindung ihre supraleitenden Eigenschaften und nimmt eine tetragonale Struktur an. Wegen des Aufbaus der Einheitszelle aus drei Perowskitkuben mit Sauerstoff-Fehlstellen in der Y-Ebene und der CuO-Kettenebene ist der c-Gitterparameter etwa dreimal so lang wie der Gitterparameter in a- bzw. b-Richtung. Aufgrund der Orthorhombizität durch die etwa 2 Prozent

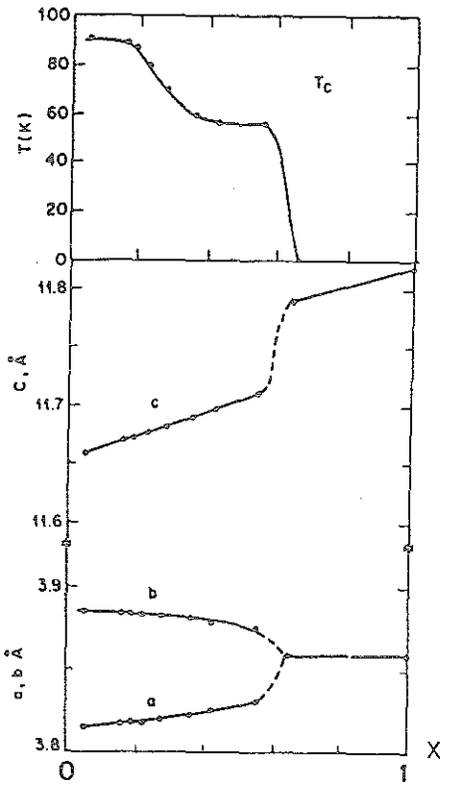


Abb.3 Übergangstemperatur und Gitterparameter von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Funktion des Sauerstoffdefizits (nach Cava *et al.*[30])

längere b-Achse sind die Einkristalle zur Verringerung ihrer inneren Spannungen im allgemeinen durch den Wechsel der a- und b-Richtung stark verzwillingt; für die dünnen Filme dieses Materials gilt das gleiche, da die meisten Substratmaterialien ein quadratisches Gitter an der Oberfläche aufweisen.

Abb.4 gibt das Phasendiagramm (Partialdruck des molekularen Sauerstoffs $p(O_2)$ vs. reziproke Temperatur) des Y-Ba-Cu-O-Systems wieder[31]. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -im folgenden nach seiner Kationenstöchiometrie auch als 123-Phase bezeichnet- ist nur in einem mittleren Druck- und Temperaturbereich stabil. Bei Überschreiten der Linien L1 bzw. L3 [32] -also bei zu hohen Temperaturen und zu niedrigen Drucken- zerfällt diese Verbindung in Y_2BaCuO_5 (der sog. grünen Phase) und in eine flüssige Phase bzw. in $YBa_3Cu_2O_7$, $BaCu_2O_2$ und O_2. Unterbrochen gezeichnet sind die Linien konstanten Sauerstoffgehalts der 123-Phase[33]; bei höheren Sauerstoffpartialdrücken wird $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit immer höherem Sauerstoffgehalt stabil. Jenseits der Linie L2 ist $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thermodynamisch instabil und wandelt sich ist in $YBa_2Cu_4O_8$ und andere Phasen um[34]; jedoch ist diese Reaktion bei tiefen Temperaturen kinetisch so stark behindert, daß der Supraleiter -zumindest was seine Kationenstöchiometrie betrifft- stabil ist. Die in dieses Diagramm noch zusätzlich eingetragenen Linien c1, c2 und a1 werden später im Zusammenhang mit der Filmherstellung diskutiert.

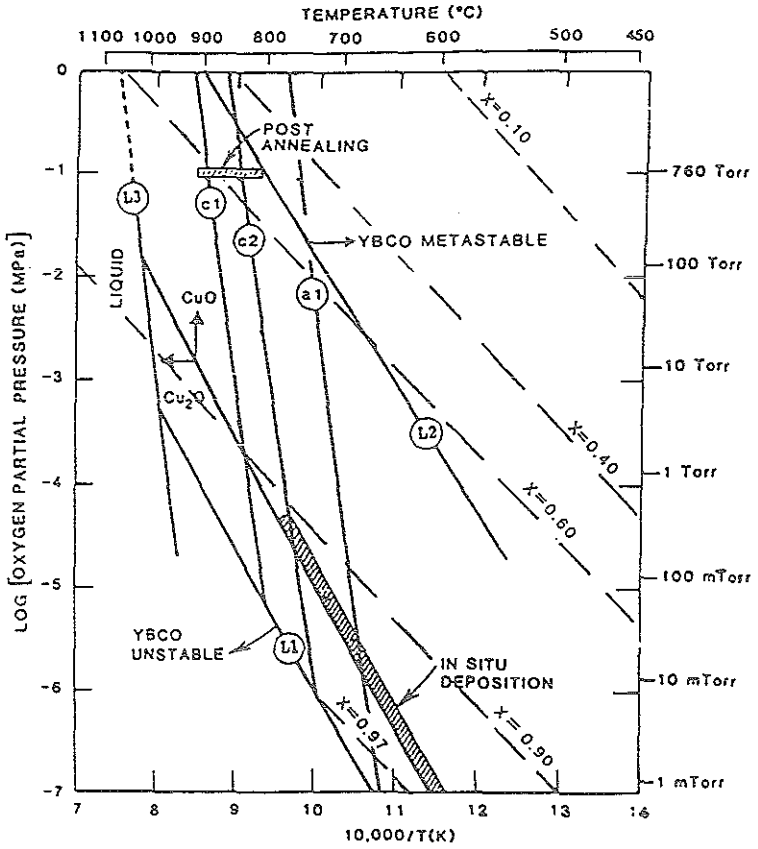


Abb.4 Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in Arrhenius-Auftragung ($lg(p(O_2))$ vs. 1/T) (nach Feenstra *et al.*[31])

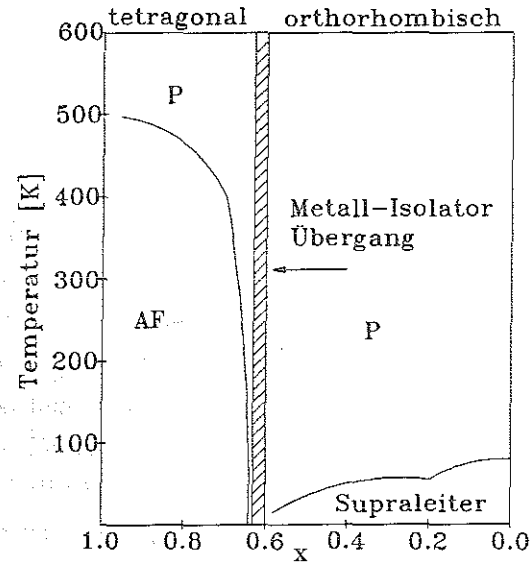


Abb.5 Gleichgewichtsphasen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Funktion des Sauerstoffdefizits x nach J.W.Lynn[35] (AF = antiferromagnetischer Bereich, P = paramagnetischer Bereich)

Abb.5 zeigt die Gleichgewichtsphasen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdefizit[35]. Bei hohen Temperaturen zeigt die Verbindung sowohl im tetragonalen wie im

orthorhombischen Zustand ein paramagnetisches Verhalten, während die tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch ist.

Das Yttrium in dieser Verbindung läßt sich chemisch durch fast alle seltenen Erden ersetzen, ohne daß die Kristallstruktur und die Übergangstemperatur sich stark ändern[36 37]. Eine Ausnahme bilden allerdings die Elemente La, Pr, Ce und Tb. Während mit den beiden letztgenannten Elementen die 123-Phase nicht herstellbar ist, zeigt $LaBa_2Cu_3O_{7-x}$ nur nach einer speziellen Temperbehandlung in N_2 ein T_c von etwa 90 K [38], und für $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ wird sogar ein halbleitendes Verhalten beobachtet[39]. Dies liegt vermutlich in der Tendenz des Pr-Atoms begründet, als vierwertiges Ion aufzutreten und mit dem zusätzlich abgegebenen Elektron die Ladungsträgerdichte in den CuO_2-

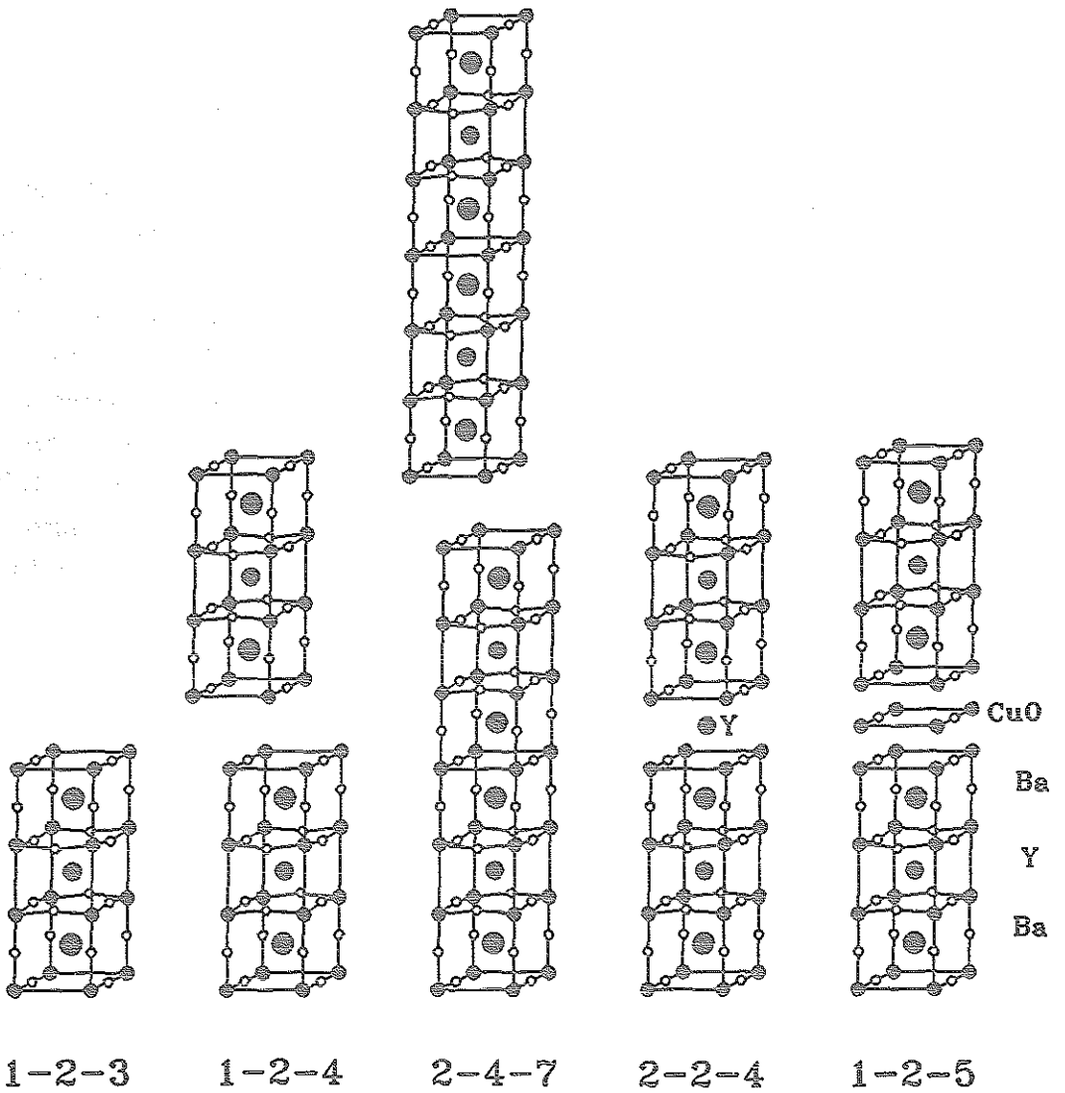


Abb.6 Einheitszellen von verschiedenenen Phasen im Y-Ba-Cu-O-System. Die Abkürzungen beziehen sich auf die Kationenstöchiometrie. (Z.B. "1-2-3" entspricht $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.)

Ebenen wieder herabzusetzen. Tatsächlich haben Norton *et al.*[40] in Dünnfilmen mit einer teilweisen Substitution des Pr durch das zweiwertige Ca ($Pr_{0,5}Ca_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-x}$) diesen Effekt kompensieren und eine Übergangstemperatur von etwa 40 K erzielen können; Massivproben mit dieser Zusammensetzung waren jedoch isolierend. Eine Übersicht der supraleitenden und normalleitenden Eigenschaften des Systems $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-x}$ gibt Radousky[41].

Die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ spiegelt die zweidimensionale Struktur dieses Oxids wieder. Die Kohärenzlänge des Supraleiters in der ab-Ebene beträgt etwa 3 nm, während sie entlang der c-Achse mit etwa 0,3 nm kleiner ist als der Abstand der CuO_2-Ebenen innerhalb einer Perowskitunterzelle[42]. Die Londonsche Eindringtiefe beträgt für ein Magnetfeld entlang der c-Richtung etwa 140 nm, entlang der ab-Ebenen jedoch etwa 450-700 nm[43]. $YBa_2Cu_3O_7$ ist ein Typ-II-Supraleiter, der schon bei kleinen Feldern von 24 mT in die Schubnikow-Phase übergeht, und dessen oberes kritisches Feld bei 88 K schon mehr als 50 T beträgt[44]. Die kritische Stromdichte in der ab-Ebene bei 4,2 K kann etwa $5 \cdot 10^7$ Acm^{-2} für dünne Filme[45] ohne äußeres Magnetfeld betragen; in perfekteren Einkristallen wird wegen der schwächeren Flußverankerung ein etwa hundertfach geringerer Wert gemessen[46].

Wegen der extrem kurzen Kohärenzlänge können nicht nur Korngrenzen die Transporteigenschaften des Supraleiters beeinflussen, sondern auch Gitterdefekte in Form von Ausscheidungen, Punktdefekten und Stapelfehlern. Im Y-Ba-Cu-O-System treten Stapelfehler bevorzugt durch die Verdoppelung der CuO-Ketten auf[47]. Zusätztlich kann dadurch noch eine Verschiebung zweier Einheitszellen mit einem Verschiebungsvektor in der Ebene zustandekommen[48]. Die Stapelfehler führen lokal zu einer geänderten Stöchiometrie. Eine periodische Anordnung dieser Stapelfehler entspricht z.B. im Fall des 1-2-4- oder des 2-4-7-Stapelfehlers einer im Massivmaterial existierenden Phase. Einige dieser Phasen sind mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie auch in dünnen Filmen nachgewiesen worden[49]. Die Einheitszellen einiger der im Y-Ba-Cu-O-System auftretenden Phasen gibt Abb.6, ausgehend von der Struktur des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, wieder. In wieweit diese Stapelfehler die supraleitenden Eigenschaften unterstützen oder vielleicht als Verankerungszentren für Flußschläuche wirken können, ist nicht eindeutig geklärt.

4. Präparation epitaktischer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten

In der Anfangszeit der Deposition von Hochtemperatursupraleitern wurden die Schichten im Dreischrittverfahren abgeschieden. Dabei wurde bei niedriger Temperatur auf einem geeigneten Substrat eine amorphe Schicht aus Yttrium, Barium und Kupfer oder von Verbindungen dieser Elemente im stöchiometrischen Verhältnis 1:2:3 aufgebracht. Die Kristallstruktur versuchte man dann *ex situ* bei höherer Temperatur durch nachträgliches Sintern kurz oberhalb der Zersetzungslinie herzustellen[50]. Die tetragonale Struktur muß dann im dritten Schritt, einem Nachtempern bei etwa 450°C und Atmosphärendruck, in die orthorhombische, supraleitende überführt werden. Bis auf wenige Ausnahmen[51] sind die so hergestellten Filme polykristallin mit mehr oder weniger starker Texturierung. Wegen der hohen Temperatur während des Nachtemperschritts kommt es im übrigen oft zu unerwünschten chemischen Reaktionen mit dem Substratmaterial, die zu einer Beeinträchtigung der supraleitenden Eigenschaften führen.

4.1 Überblick über verschiedene *In-Situ*-Herstellungsverfahren

Mit den im folgenden diskutierten Herstellungsverfahren lassen sich viel höhere Kristallqualitäten erzielen. Zwar kommt man auch hier nicht ohne den Beladungschritt bei mittleren Temperaturen und hohem Sauerstoffpartialdruck aus, doch die Deposition wird gleich bei höheren Temperaturen durchgeführt, so daß die deponierten Atome sich wegen ihrer höheren Mobilität sofort an die kristallographisch richtigen Positionen anlagern können, die letztlich vom Substrat vorgegeben sind.

Die wichtigsten *In-Situ*-Beschichtungsverfahren sind:

- *Metallorganische chemische Dampfphasenabscheidung (MOCVD)*

Metallorganische Verbindungen, die jeweils Y, Ba und Cu enthalten, werden einzeln oder gemeinsam verdampft und meist durch einen Heliumgasstrom zusammen mit Sauerstoff in einen Reaktor getragen. Dort zersetzen sie sich an der Oberfläche des an einem Suszeptor befestigten und auf 750°C - 900°C geheizten Substrates, so daß aus der Dampfphase heraus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme aufwachsen können. Bei getrennt geregelter Verdampfung kann die Stöchiometrie über die jeweiligen Verdampfungsraten eingestellt werden. Probleme bereiten oft die Zersetzungsprodukte der Trägersubstanzen, die zu Kontaminationen führen können. Trotz der Tatsache, daß es sich bei ihr um eine relativ neue Technik handelt, erreicht die MOCVD bereits Schichtqualitäten anderer Herstellungstechniken und ist als einziges Verfahren, bei dem der Partikelstrom nicht gerichtet ist, in der Lage, beliebig große und geformte Substrate -falls erhältlich- homogen epitaktisch mit

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ zu beschichten[52 53]. Auch $YBa_2Cu_4O_8$-Filme konnten mit diesem Verfahren schon erfolgreich hergestellt werden[54].

- *Flüssigphasenepitaxie (LPE)*

Diese Methode, die der Kristallzucht verwandt ist, wird u.a. großtechnisch für die Deposition von GaAs verwendet. Für die Herstellung von Schichten des Hochtemperatursupraleiters wird ein Substrat aus einer eutektischen Schmelze aus BaO und CuO, der noch geringe Mengen an Y_2O_3 zugesetzt sind, gezogen. Barilo *et al.*[55] gelang es kürzlich, mit dieser Methode Schichten hoher Qualität herzustellen. Als Substrat wurde $NdGaO_3$ verwendet, weil dessen Ausdehnungskoeffizient dem des Supraleiters am nächsten kommt. Dies ist eine Voraussetzung für die Herstellung von Schichten zwischen 1 μm und 100 μm.

- *Thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen*

Die einzelnen Komponenten Y, Ba und Cu werden simultan oder nacheinander mit Widerstandsheizungen (Knudsenzellen) oder auch mit Elektronenstrahlen verdampft und kondensieren auf dem geheizten Substrat. Die Stöchiometrie wird wieder über die einzelnen Verdampfungsraten kontrolliert. Für ausreichend hohe Aufdampfraten ist ein niedriger Restgasdruck einzustellen, daher wird der benötigte Sauerstoff möglichst in ionisierter Form lokal mit einer Düse am Substrat eingelassen, während durch differentielles Pumpen der Druck an den Verdampferquellen klein gehalten wird[56 57]. Wegen des geringen Sauerstoffpartialdrucks kann der Supraleiter schon bei sehr niedrigen Temperaturen hergestellt werden. Aus diesem Grund ist die Herstellung solcher Filme auf Silizium oder Saphir mit dieser Methode recht vielversprechend[58].

- *Laser-Ablation*

Ein gepulster Laserstrahl wird auf die Oberfläche eines $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Sinterkörpers fokussiert. Ist die Leistungsdichte des meist im UV-Bereich arbeitenden Lasers genügend hoch, wird die Oberflächenschicht in so kurzer Zeit explosionsartig verdampft, daß auch Elemente mit stark unterschiedlichen Dampfdruck stöchiometrisch abgetragen werden, zu einem geeignet angeordneten geheizten Substrat diffundieren und sich dort anlagern. Während des Prozesses befindet sich in der Kammer Sauerstoff mit einem Druck von 0,1 - 1 mbar. Bei der Laserablation handelt es sich um eine sehr schnelle Methode zur Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten. Einschließlich Ein- und Ausbau dauert die Herstellung einer etwa 100 nm dicken Schicht etwa 15 Minuten[13 14 15 16].

Eine andere Zielrichtung wird von Tabata und Kawai[59] verfolgt, die sich sehr geringer Depositionsraten und sehr geringer Substrattemperaturen bedienen, um mit Hilfe mehrerer Targets Monolagen verschiedener Materialien sequentiell -ähnlich wie bei der Molekularstahlepitaxie- abzuscheiden, und um dadurch ebenfalls thermodynamisch instabile Phasen herstellen zu können. Das von ihnen untersuchte SrCaCuO-System zeigt Anzeichen für Supraleitung bei etwa 170 K.

- *Sputtermethoden*

Durch Anlegen einer negativen Spannung an einer leitenden Scheibe des zu deponierenden Materials, dem Target, kommt es bei Drucken bis hinein in den Millibar-Bereich zur Ausbildung einer Gasentladung, dem Plasma. Als Sputtergas wird meist ein Gemisch von Argon und Sauerstoff benutzt.

Durch den Beschuß mit den positiven Gasionen mit kinetischen Energien mehrerer 100 eV wird das Target zerstäubt ("gesputtert"), die herausgeschlagenen Teilchen diffundieren zu dem von einem Ofen geheizten Substrat und lagern sich dort an. Bei Verwendung mehrerer Targets unterschiedlicher Zusammensetzung kann die Stöchiometrie des Films variiert werden. Isolierende Targetmaterialien können durch das Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung -diese Methode wird RF-Sputtern genannt- zerstäubt werden. Probleme bereitet der Sauerstoffanteil des Sputtergases, der für die Stabilität von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bei hohen Temperaturen notwendig ist, denn Sauerstoff wird sehr leicht negativ ionisiert und somit zur Anode, also auf das Substrat hin beschleunigt, wo die entstehende Schicht dadurch wieder abgetragen werden kann[60]. Dieser unerwünschte Rücksputtereffekt läßt sich durch verschiedene Modifikationen des Sputterprozesses ausschalten:

Off-Axis-Sputtern, Hohlkathodensputtern

Da die aus dem Target herausgeschlagenen Y-, Ba- und Cu- Cluster meist ungeladen sind bzw. mit dem Sauerstoff Oxide bilden, können Substrat und Kathode unter einem Winkel von 60° bzw 90° angeordnet werden ("*Off-Axis*-Sputtern"). Folge ist aber eine deutlich verminderte Depositionsrate[61 62]. Eine zylindersymmetrische Anordnung von *Off-Axis*-Targets führt zum Hohlkathodensputtern[63].

Magnetronsputtern

Durch das Anbringen von Magneten hinter dem Targetkopf wird das Plasma auf ein ringförmiges Gebiet am Target konzentriert; die negativ geladenen Ionen können dieses Gebiet nicht verlassen und somit auch nicht auf das Substrat treffen. Nachteil dieses Magnetronsputterns ist allerdings die Ausbildung einer Erosionszone in eben diesem Gebiet. Diese ungleichmäßige Beanspruchung des Targets kann die Standzeit eines Targets sehr stark herabsetzen. Typische Drucke während der Deposition liegen im Bereich von 0,1 mbar bis 1 mbar.

Hochdrucksputtern

Wenn der Prozeßdruck für das Sputtern in den Millibar-Bereich (etwa 2 mbar $< p(O_2) <$ 5 mbar) erhöht wird, so werden die negativen Sauerstoffionen auf ihrem Weg zum Substrat wegen der geringen mittleren freien Weglänge so oft gestreut, daß sie das Substrat nur noch im thermalisierten Zustand erreichen und dort keinen Rücksputtereffekt mehr bewirken können[64]. Der Vorteil dieser Methode ist die Erhaltung der planaren Geometrie mit einer relativ homogenen Beschichtung über etwa zwei Drittel des Targetdurchmessers. Wegen des hohen Drucks ist die Depositionsrate allerdings relativ gering.

4.2 Schichtpräparation durch Hochdrucksputtern

4.2.1 Aufbau der Sputteranlage

Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden nach dem von Poppe *et al.*[65] in Jülich entwickelten Hochdrucksputterverfahren mit reinem Sauerstoff (99,998%) als Sputtergas hergestellt. In den Anfängen des Hochdrucksputterns wurde zwar mit einem Gemisch aus Argon und Sauerstoff gearbeitet, um zu einer höheren Depositionsrate zu gelangen, doch zeigte es sich, daß bei Verwendung eines stöchiometrischen 123-Targets die Filme nichtstöchiometrisch waren, insbesondere zu wenig Kupfer aufwiesen. Dies versuchte man durch einen Überschuß von Kupfer im Target zu kompensieren. Erst bei der ausschließlichen Verwendung von Sauerstoff konnte darauf verzichtet werden.

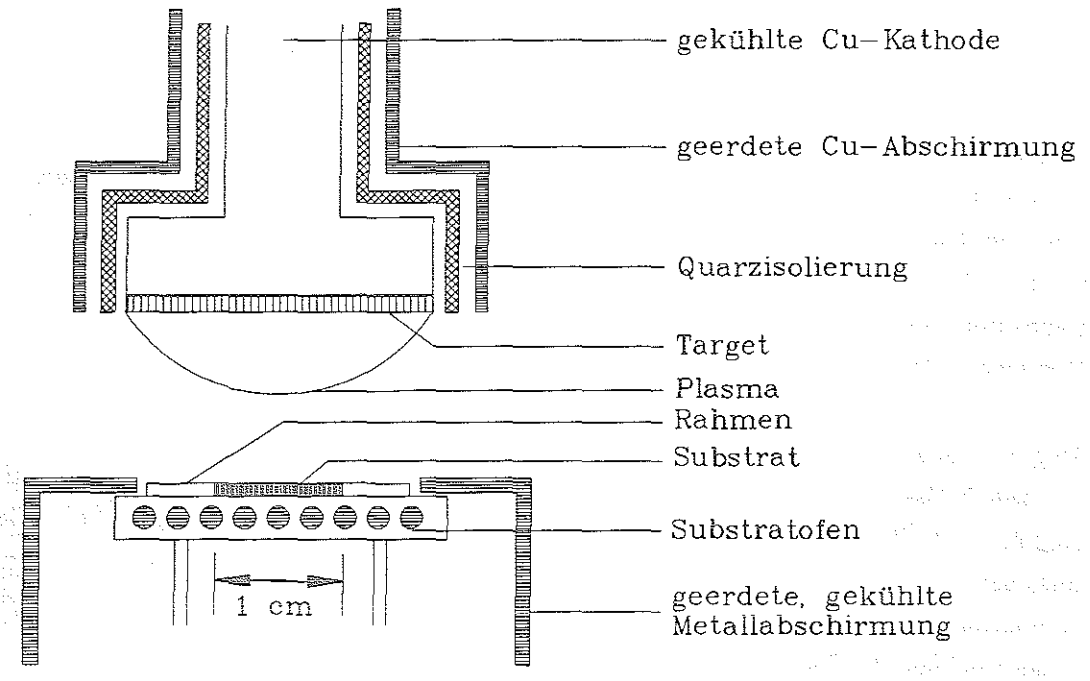


Abb.7 Schemaskizze der Hochdrucksputteranlage. Wegen der ausreichenden Thermalisierung der negativen Sauerstoffionen bei hohem Druck kann eine planare Anordnung verwendet werden.

Der schematische Aufbau der Hochdrucksputteranlage ist in Abb.7 dargestellt. Ein $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Sintertarget (Durchmesser 35 mm, 2-3 mm dick) ist mit Silberleitkleber an eine Kupferkathode angeklebt, die wiederum an eine wassergekühlte, kommerzielle Stromdurchführung aufgeschraubt ist. Hierdurch wird gewährleistet, daß die während der Deposition entstehende Wärme (Plasmaleistung etwa 40 W) abgeführt wird und nicht das Target zerstört. Alle Teile der auf

negativem Potential liegenden Elektrode sind von einer Quarzisolierung umgeben, mit Ausnahme der Targetfläche, an der sich das Plasma ausbilden soll.

Das Substrat wird von einem speziell für diesen Zweck konstruierten Ofen geheizt. Er besteht im wesentlichen aus einer Inconel-Stahlplatte mit einem Durchmesser von 36 mm, auf deren Rückseite ein Thermocoaxialheizleiter mit kalten Enden[66] mit Hilfe eines Nickelbasislotes in Form einer Spirale aufgelötet ist[67]. Zusätzlich sind zur Messung der Temperatur zwei (NiCr-Ni)-Thermoelemente mit eingelötet, von denen eines die Temperatur am Rand, das andere die in der Mitte der Heizplatte mißt. Die Temperatur wird über einen programmierbaren Temperaturregler gesteuert und kann deshalb während der Deposition auf etwa 0,1 °C konstant gehalten werden. Zusätzliche Wärmeschilde und eine wassergekühlte Abschirmung um den Ofen herum verhindern ein Aufheizen der Sputterkammer, einem kommerziellen CF100-Doppelkreuzstück, und garantieren eine Temperaturdifferenz von weniger als 5 °C zwischen der Mitte und dem Rand des Ofens. Dies ist eine Voraussetzung für die Deposition auf größeren Substraten. Der Ofen ist auf eine Schiebedurchführung montiert, um den Abstand von Substrat und Target optimal einstellen zu können.

Der Sauerstoff tritt aus dem Raum zwischen der geerdeten Cu-Abschirmung und der Quarzisolierung in die Kammer ein und wird zwischen Substratabschirmung und der Matallabschirmung abgesaugt. Sputterstrom und -spannung werden über ein stabilisiertes Hochspannungsnetzgerät (I_{max} = 500 mA, U_{max} = 600 V) geregelt[68].

Zur Erzeugung eines Grobvakuums vor dem Sputterprozess steht eine ölfreie Membranpumpe zur Verfügung, die einen Enddruck von etwa 2 mbar erreicht. Während des Betriebs wird die Kammer mit einer Absorptionspumpe abgepumpt. Diese besteht aus einem Edelstahl-Zylinder mit etwa 8 l Inhalt, der mit Zeolithkörnern gefüllt ist und in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Bei dessen Temperatur absorbieren die Zeolithkörner Gase und erzeugen auf diese Weise einen Basisdruck von bis zu 10^{-3} mbar. Die Verwendung ausschließlich ölfreier Pumpen vermeidet die Kontamination der Sputterkammer mit organischen Stoffen. Bei Ölpumpen besteht im übrigen wegen des permanenten Pumpens von Sauerstoff eine gewisse Explosionsgefahr. Diese läßt sich zwar mit Hilfe von sauerstofftauglichem Fomblinöl ausschalten, doch bedeuten die in diesem Öl vorhandenen Fluorkohlenwasserstoffe ein erhöhtes Kontaminationsrisiko für die supraleitenden Schichten[69].

Das Prinzip des Hochdrucksputterns wird wegen des relativ einfachen, kostengünstigen Aufbaus inzwischen von immer mehr Gruppen verfolgt[70 71 72 73 74 75 76 77]. Dabei besteht keine Beschränkung auf $YBa_2Cu_3O_{7-x}$; auch supraleitende Filme der Bi-2212-Phase und der Bi-2223-Phase konnten mit diesem Verfahren erfolgreich hergestellt werden[77 78].

Für die Herstellung heteroepitaktischer Schichten wurde das Hochdrucksputterverfahren auch auf halbleitende und erstmals auch auf isolierende Materialien übertragen. Lassen sich die in dieser Arbeit verwendeten halbleitenden Materialien wie $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$ und $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ noch mit dem bis hierher beschriebenen DC-Sputterverfahren abscheiden, so

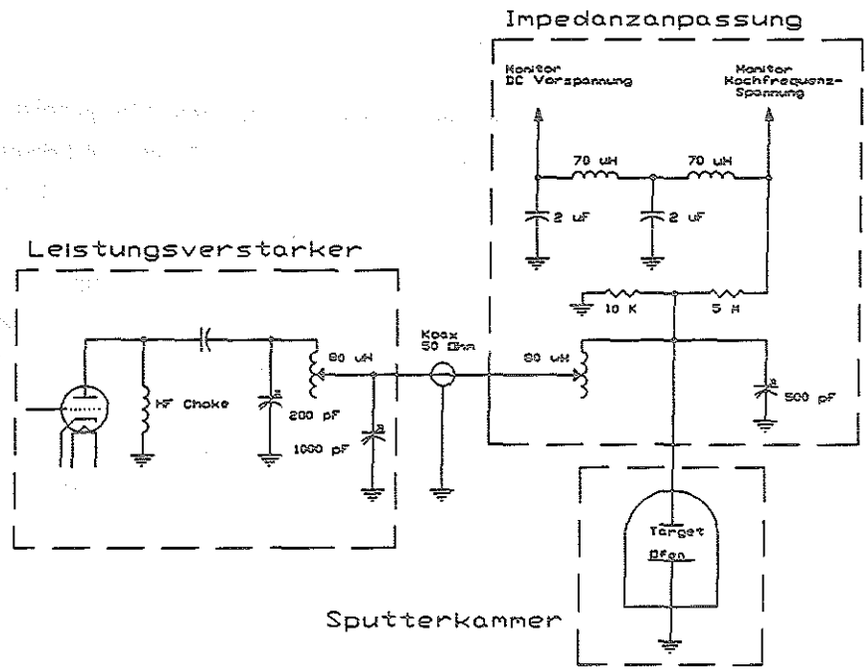


Abb.8 Schematischer Schaltplan zum Aufbau der RF-Sputteranlage

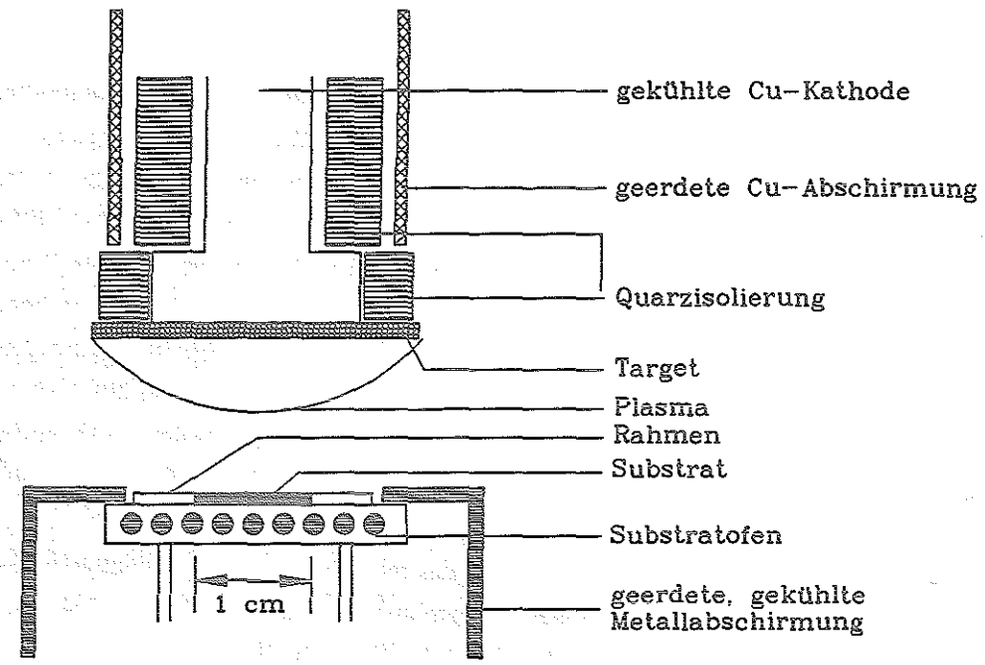


Abb.9 Schemaskizze des RF-Sputterkopfes. Die Isolierung des Targets mußte im Gegensatz zum DC-Betrieb (Abb. 7) hinter das Target verlegt werden.

versagt die Methode natürlich wie alle Gleichstromsputtermethoden bei den in Kapitel 7 vorgestellten Isolatoren. Für diese Materialien wurde die Sputteranlage zusätzlich zum Betrieb mit Hochfrequenz ausgerüstet. Die schematische Darstellung des RF-Sputterprinzips ist in Abb.8 dargestellt. Der an den

Hochfrequenzsender angeschlossene Verstärker liefert eine Leistung von 1000 Watt bei 7 MHz, diese wird dann über eine *Matchbox*, die zur Impedanzanpassung dient, an die oben erwähnten Stromdurchführungen des Targets gelegt. Bei der Implementierung dieser Technik ergaben sich allerdings Schwierigkeiten wegen des hohen Drucks in der Sputterkammer. Zwar lassen sich elektrisch leitende Targets mit der konventionellen Targetkonfiguration sputtern, doch bildet sich das Hochfrequenzplasma bei isolierenden Targets auch und gerade in kleinen Zwischenräumen zwischen dem Target und der Quarzabschirmung aus. Diese Gefährdung für das Target wurde durch eine Modifikation des Sputterkopfes (siehe Abb.9) ausgeschaltet. Bei dieser Konfiguration ist der Übergang vom Target auf die Quarzabschirmung auf den Raum hinter dem Target verlagert. Dem Ofen als Gegenelektrode wird also nur die Targetfläche entgegengehalten, und auch bei den für das DC-Sputtern üblichen hohen Drucken bildet sich das Plasma nur an der Target-Vorderfläche aus.

Wurden die heteroepitaktischen Schichten in der Anfangszeit in der in Abb.7 beschriebenen Anlage durch Targetwechsel nach jeder Einzelschichtdeposition hergestellt, so gestattet die während dieser Arbeit fertiggestellte Dreikopfsputteranlage die sukzessive *In-Situ*-Deposition von drei Materialien ohne zwischenzeitliche Belüftung bzw. Brechen der Sauerstoffatmosphäre in der Kammer. Die Abb.10 zeigt die Vorderansicht dieser Anlage. Der Ofen ist in dieser Kammer auf einer Transferstange montiert (T1). Er kann zur Schichtdeposition unter eins der drei in Reihe stehenden Targets (siehe Abb.11) geschoben werden. Im Gegensatz zur Einkopfanlage (Abb.7) mußten dabei die Zuführungen für Strom, Gasabsaugung und Wasser für die Ofenabschirmung so flexibel gestaltet werden, daß sie die häufige Hin- und Herbewegung des Ofens zwischen den Targets schadlos überstehen. Ein Vorteil dieser Anlage besteht darin, daß während des Vorputterns eines Targets kein *Shutter* benötigt wird, der eine Kontamination des Targets bewirken könnte; der Ofen mit dem auf ihm liegenden Substrat wird einfach unter ein nicht betriebenes Target oder in eine Zwischenstellung positioniert. Die durch den hohen Druck bedingte sehr lokale Deposition der Materialien unterhalb des Targets gewährleistet, daß an entfernteren Stellen keine unerwünschte Abscheidung stattfindet. Jedes der drei Targets kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Hochfrequenz betrieben werden. Eine gegenseitige negative Beeinflussung der Plasmen während des gemeinsamen Betriebs konnte nicht beobachtet werden.

Das oben erwähnte Prinzip der Führung des Gasstromes wurde von der Einkopfsputteranlage auf diese Apparatur übertragen. Durch heliumdichte Steckkupplungen mit angeklebten VA-Kapillaren kann der Sauerstoff wahlweise an einem der Targets vorbeigeführt und dann entsprechend am Ofen abgesaugt werden.

Die Anlage wurde noch um eine thermische Aufdampfanlage und eine Ionenkanone erweitert, die in Abb.12 wiedergegeben ist.

Die Aufdampfanlage (A) ermöglicht das Aufbringen von Kontaktierungsmaterialien wie Silber oder Gold bzw. das Aufdampfen von Passivierungsschichten wie CaF_2. Hierzu können wahlweise drei Aufdampfquellen angesprochen werden. Die Schichtdickenmessung geschieht mit einem

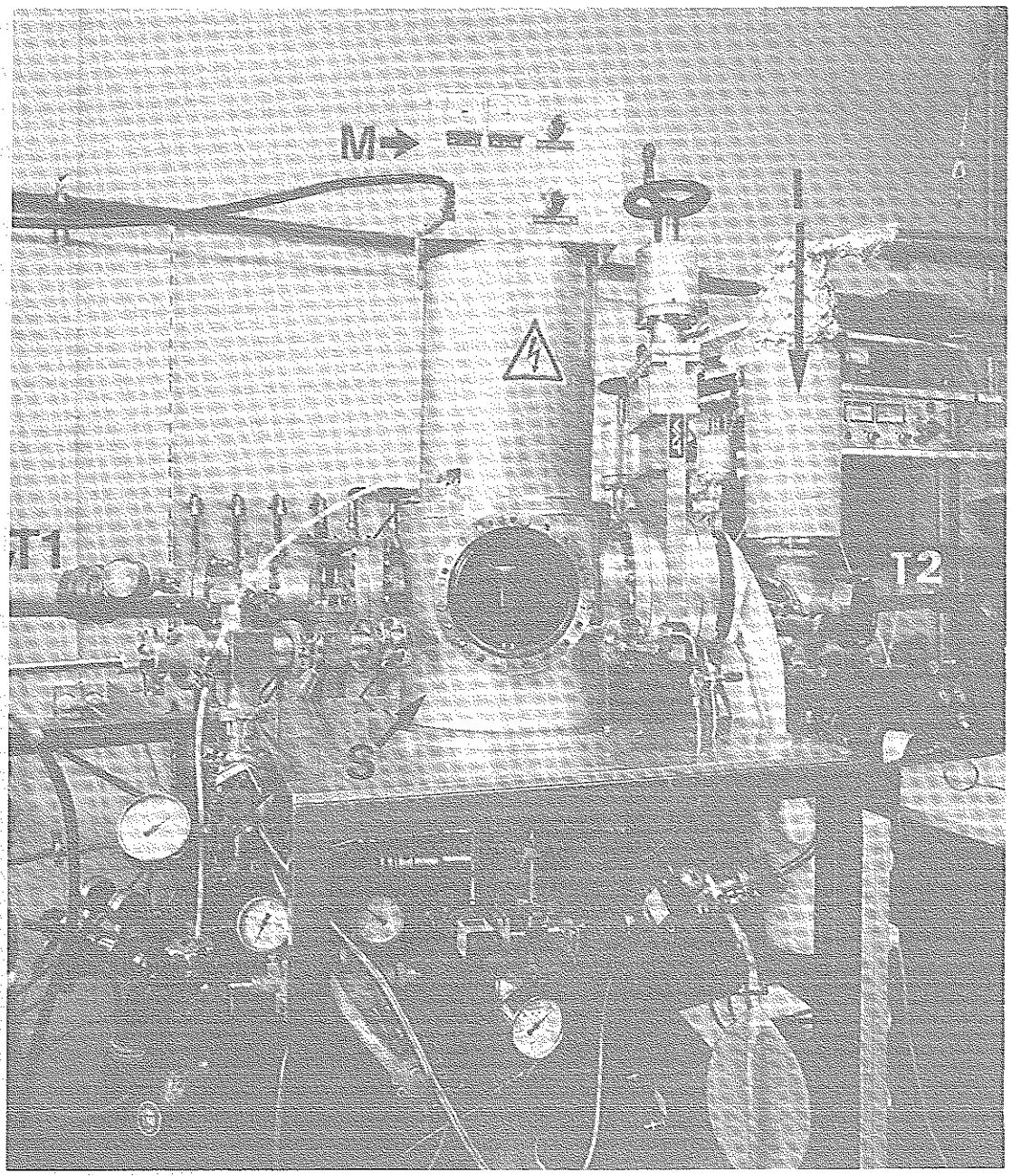


Abb.10 Vorderansicht der Dreikopfsputteranlage (S - Sputterkammer; M - *Matchbox*; I - Ionenkanone; T1, T2 -Transferstangen)

Schwingquarzmonitor. Der Basisdruck von 10^{-6} mbar der Anlage wird von einer Turbomolekularpumpe aufrecht erhalten. Die Probe wird während des Aufdampfens von einem wassergekühlten Halter auf niedriger Temperatur gehalten, um ein Ausgasen des Sauerstoffs aus der Probe, das bei höherer Temperatur geschieht, zu vermeiden.

Die rechte Kammer in Abb.12 ist mit einer Ionenkanone (I) ausgestattet, die die Ionenstrahlstrukturierung der Proben ermöglicht. Es handelt sich hierbei um eine Hochfrequenzquelle ohne Filament[79], so daß neben Argon auch Sauerstoff zur Strukturierung benutzt werden kann. Der

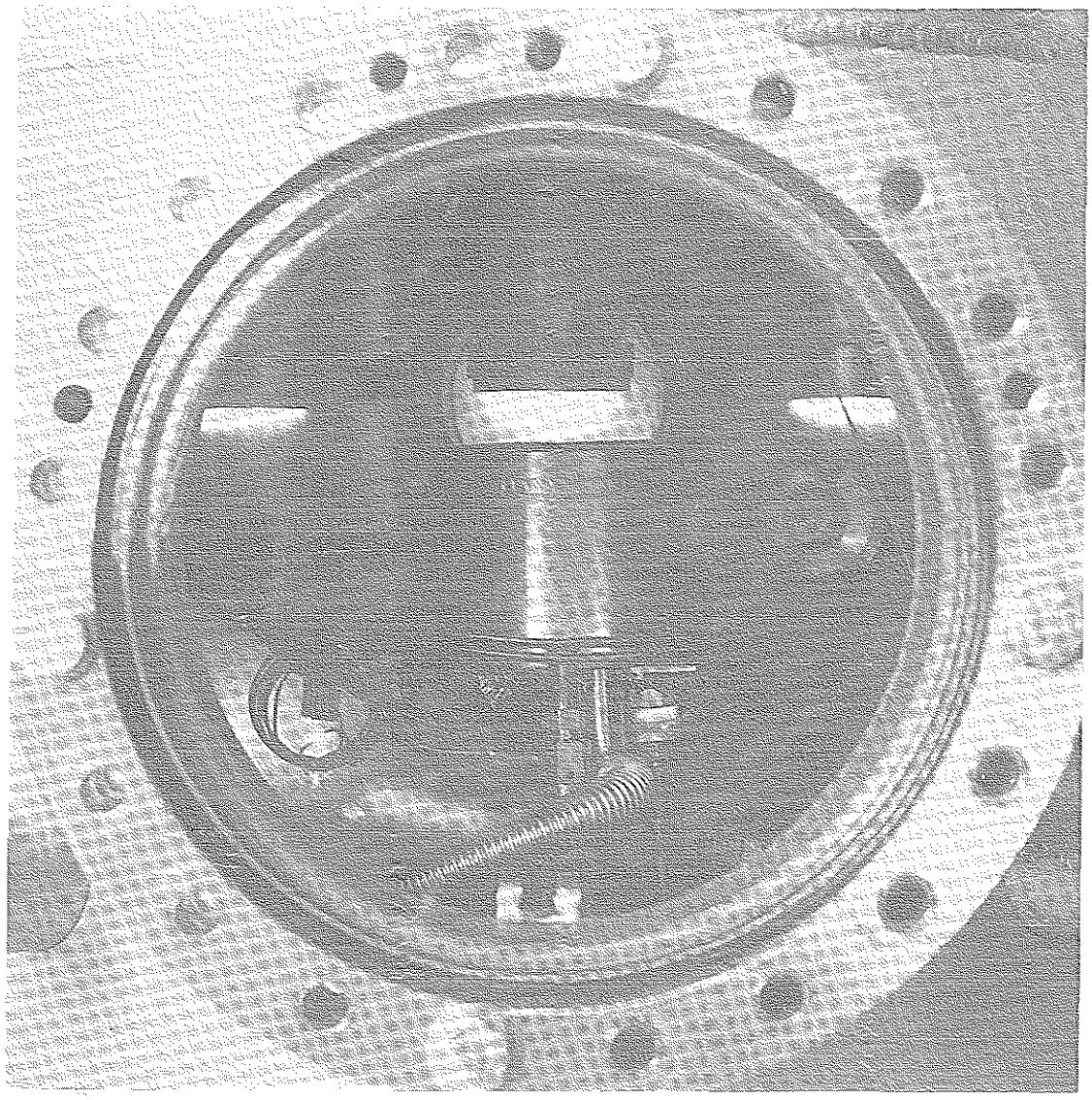


Abb.11 Die drei Sputtertargets gleichzeitig im Betrieb. Das mittlere wird mit Hochfrequenz betrieben, die beiden äußeren mit Gleichspannung.

zugehörige Generator liefert eine Frequenz von 2 MHz. Der optimale Strahldurchmesser beträgt bei $2 \cdot 10^{-4}$ mbar etwa 50 mm, bei höheren Drucken verbreitert sich der Strahl, bei geringerem Druck stehen zu wenig Ionen zur Beschleunigung zur Verfügung, beides setzt die Ätzrate herab. Die Strahlstromdichte beträgt 0,6 $mAcm^{-2}$ bei einer Beschleunigungsspannung von 600 V. Die Abtragraten für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ betragen bei Verwendung von Argon als Sputtergas 110 nm h^{-1}. Der Probenhalter ist ebenfalls wassergekühlt; eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder ein Unterbrechen des Ionenätzens zur Begrenzung der Probentemperatur ist wegen des geringen Strahlstroms nicht notwendig. Die Kammer kann mit einer eigenen Turbopumpe auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar abgepumpt werden. Zur Belüftung der Kammer läßt sich diese jedoch mit einem Vakuumschieber abkoppeln. Das Vorvakuum der beiden Turbopumpen wird von einer gemeinsamen, mit Fomblinöl beschickten Drehschieberpumpe erzeugt. Die Verwendung dieses Öls schließt ein Explosionsrisiko beim Betrieb

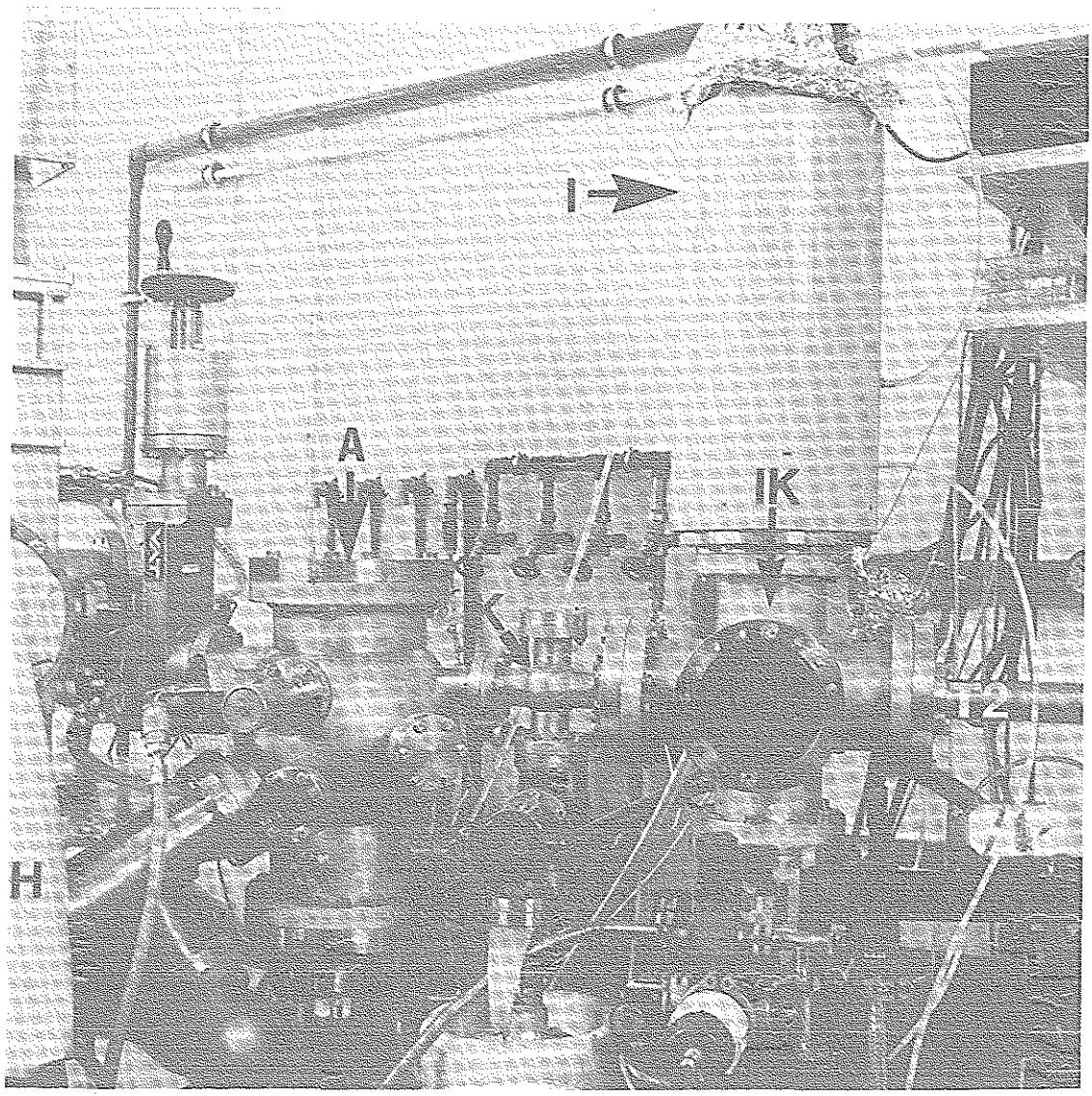


Abb.12 Thermische Aufdampfanlage (A) und Ionenkanone (I) mit der dazugehörigen Kammer (IK). Der Probentransfer geschieht durch die Transferstange T2.

der Ionenkanone mit Sauerstoff aus. Eine Kontamination der Kammern mit Öl durch die Turbopumpen hindurch ist bei deren ordnungsgemäßen Betrieb nicht zu erwarten.

Die Strukturen zum Aufdampfen und zum Ionenätzen werden in einfachen Fällen durch Schattenmasken aus Titan hergestellt. Für kompliziertere und feinere Ätzstrukturen werden photolithographisch entwickelte Lackstrukturen auf dem Film hergestellt.

Die Aufdampfkammer und die Strukturierungskammer sind über ein CF35-Kreuzstück miteinander verbunden und werden von einer gemeinsamen Transferstange (T2 in Abb.12) mit einem Probenhalter für vier 1·1 cm^2 große Substrate bedient. Dieser Probenhalter und damit auch die

Substrate werden in jeder der beiden Kammern separat von einem wassergekühlten Halter auf niedrige Temperaturen gehalten.

Zur Zwischenkontrolle des Aufdampfergebnisses bzw. der Ionenstrukturierung ist das Kreuzstück mit einem Schauglas verschlossen. Nach der Belüftung der beiden Kammern läßt sich hier auch die Be- und Entladung des Probenhalters mit Proben durchführen, die separat bedampft oder geätzt werden sollen.

Ein Vorteil dieser beiden Kammern und der Sputterkammer besteht in der Möglichkeit, gerade hergestellte Schichten ohne Kontakt mit der Laboratmosphäre in die Aufdampfkammer bzw. Strukturierungskammer zu transferieren und umgekehrt, bedampfte bzw. strukturierte Proben in der Sputterkammer weiter zu verarbeiten. Dazu werden alle drei Kammern über die gemeinsamen Pumpleitungen mit reinem Sauerstoff bis auf Atmosphärendruck geflutet. Durch einen separat von der Innenseite her evakuierbaren und mit Sauerstoff belüftbaren, dichten Handschuh (H in Abb.12), der im Normalbetrieb mit einem Vakuumschieber von der Sputterkammer abgetrennt ist, lassen sich nun Proben vom Sputterofen über die Transferstange in die oben beschriebene Doppelkammer oder in die umgekehrte Richtung transferieren. Hierzu müssen in der Sputterkammer entsprechende Pinzetten bereit liegen, unter Umständen auch Titanmasken zum Aufdampfen oder Ionenätzen. Nach dem Transfer werden der Handschuh und die Doppelkammer durch die Vakuumschieber wieder von der Sputterkammer abgetrennt und die Proben weiterverarbeitet. Die fertigen Proben werden entweder durch Abnehmen des Target-Blinddeckels an der Sputterkammer oder am CF 35 T-Stück (K in Abb.12) der Doppelkammer entnommen.

4.2.2 Targetherstellung

Kriterium für die Qualität eines Targets ist neben einer exakten Stöchiometrie und einer hohen Dichte ein homogen mit niedriger Spannung brennendes Plasma. Wegen der planaren Sputteranordnung können Targets relativ einfach selbst hergestellt werden.

Zur Herstellung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Targets werden Y_2O_3, $BaCO_3$ und CuO in stöchiometrischen Verhältnis gemischt und bei 900°C calciniert. Die so hergestellte Sinterprobe in einem Mörser zerkleinert und das entstandene Pulver wird in eine Form mit einem Durchmesser von etwa 40 mm gepreßt. Der Preßling schrumpft während des etwa 48stündigen Sinterns in einem Sauerstoff-Flußofen bei 920°C um etwa 10%, entsprechend einer relativen Dichte von etwa 90%. Nach der Sauerstoffbeladung (12 Stunden bei 450°C) wird die Scheibe beidseitig poliert und auf einer Seite dünn mit Silberleitkleber[80] bestrichen. Die Kupferkathode wird ebenfalls auf diese Weise metallisiert; beide Teile werden bei 150°C mindestens 12 Stunden lang ausgeheizt. Die beiden Silberflächen werden danach mit Schleifpapier poliert und mit Silberleitkleber aneinandergeklebt, der dann wieder mit der gleichen Prozedur ausgehärtet wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Targets wurden entweder selbst hergestellt oder von der Firma Hitec[81] bezogen. Ein Unterschied in der Qualität der abgeschiedenen bezüglich ihrer Qualität optimierten Schichten konnte nicht festgestellt werden. Die durchschnittlichen Standzeiten solcher Targets betragen etwa 1 Jahr.

Die oben erwähnten Targets der Halbleitermaterialien wurden auf entsprechende Art und Weise selbst hergestellt. Für die Herstellung der Isolatortargets mußten zum Sintern teilweise erheblich höhere Temperaturen eingesetzt werden.

4.2.3 Auswahl geeigneter Substratmaterialien

Die Deposition von dünnen Schichten des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit hohen Sprungtemperaturen erfordert bei allen Herstellungsverfahren eine Mindesttemperatur von etwa 500°C, um eine ausreichende Mobilität der auftreffenden Atome auf der Oberfläche und damit das Zustandekommen einer epitaktischen Schichtorientierung auf dem Substrat zu gewährleisten. Wegen der in Kapitel 2 angesprochenen Zersetzung bei zu niedrigen Sauerstoffpartialdrucken ist weiterhin ein Sauerstoffpartialdruck von mindestens 10^{-5} mbar während der Deposition erforderlich, der bei Verwendung von Ozon noch um einige Größenordnungen herabgesetzt werden kann. Unter diesen Bedingungen ist das im Hinblick auf eine spätere Integration von Hochtemperatursupraleiter- und Halbleiterbauelementen zu favorisierende Substratmaterial Silizium nicht einsetzbar. Zum einen oxidiert dessen Oberfläche recht schnell, zum anderen reagieren Kupfer und Barium sehr leicht mit dem Substratmaterial und lassen eine isolierende Oberflächenschicht zurück. Weniger kritisch ist die Deposition bei der Verwendung des in der Hochfrequenztechnik häufig zum Einsatz kommenden Saphir. Doch auch hier lassen sich epitaktische Filme mit hohen kritischen Stromdichten über 10^6 Acm^{-2} nur auf oxidischen Pufferschichten aufwachsen. Die gängigen Substratmaterialien sind deshalb ebenfalls Oxideinkristalle wie $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, MgO, ZrO_2 und seit einiger Zeit auch $NdGaO_3$.

Neben der chemischen Beständigkeit gegenüber den Komponenten Y, Ba, Cu und O kommt als weitere Forderung für eine gute Epitaxie eine möglichst geringe Gitterfehlpassung zum Supraleiter hinzu. Außerdem sollen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ähnlich sein, um etwaige Rißbildung im Film und der damit verbundenen Herabsetzung der kritischen Stromdichte sowie schneller Degradation entgegenzuwirken.

Für den Einsatz dünner Schichten in der Mikrowellentechnik spielt die Auswahl des Substratmaterials im Hinblick auf eine möglichst geringe dielektrische Konstante und einem geringen Verlustwinkel eine entscheidende Rolle. Tab.1 gibt die Werte der am meisten für die Deposition von Hochtemperatursupraleitern verwendeten Substratmaterialien an[82 83 84].

Tab.1 Verschiedene einkristalline Substratmaterialien mit ihren Gitterparametern a, thermischen Ausdehnungskoeffizienten α, der Permittivität ε_r und dem Verlustwinkel tanδ bei 77 K gemessen bei der Frequenz f. Die mit "*" gekennzeichneten Werte für die Gitterparameter sind effektive Werte des Oberflächengitters dieser nicht kubischen Materialien.

Substrat	a/nm	$\alpha \cdot 10^6$/K	ε_r	tan$\delta \cdot 10^4$	f/GHz	Orientierung	Ref.
MgO	0,42	13,8	9,6	0,4-1	10-1000	(100)	90 91
$SrTiO_3$	0,3905	10,8	2200	60	10-1000	(100)(110)	
$LaAlO_3$	0,379	9	24	0,83	10	(100)(110)	
$LaGaO_3$	0,389		25	18	0,01-500		85 94
$NdGaO_3$	0,368*	11	20-25	1	10^{-5}-9		86
Si	0,543	2,4	11,4	<4		(100)	
Al_2O_3	0,348*	8	9,4/11,6	0,1		$(1\bar{1}02)$	87
YSZ	0,516*	10	25	70	10-1000	(100)	95
$CaNdAlO_4$	0,369*		19,7	6	500	(100)	88 97

MgO besitzt zwar eine ähnliche thermische Ausdehnung wie $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und gute Mikrowelleneigenschaften; doch der Gitterparameterunterschied zum Hochtemperatursupraleiter beträgt mehr als 8%, was dazu führt, daß die aufgebrachten Schichten oft Bereiche aufweisen, die in der ab-Ebene um 45° gegenüber den Rest des Films gedreht sind und somit Korngrenzen ausbilden. Dies läßt sich allerdings durch eine vorherige Hochtemperaturbehandlung der Substrate, die wahrscheinlich atomare Stufen auf dem Substrat erzeugt, unterbinden[89]. Schichten von hoher Qualität sind auf diesem Substratmaterial z.B. von Humphreys *et al.*[90] und Wördenweber *et al.*[91] hergestellt worden.

$SrTiO_3$ ist heute noch das am häufigsten benutzte Substratmaterial, da es bei Raumtemperatur unverzwillingt vorliegt und wegen seiner geringen Fehlpassung zu $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ein epitaktisches Wachstum mit hoher Qualität ermöglicht. Möglichen Anwendungen in der Mikrowellentechnik steht allerdings seine hohe Permittivität entgegen, die zu starken dissipativen Verlusten führt. Die Standardorientierungen dieses Substrats sind (100) und (110). Rogalla *et al.*[92] haben allerdings auch Untersuchungen mit (305)-orientierten Substraten durchgeführt.

$LaAlO_3$ schneidet im Vergleich zu $SrTiO_3$ mit einer Permittivität von 24 besser ab, deshalb sind die Mikrowelleneigenschaften von den mit unserer Methode hergestellten Filmen auf solchen Substraten optimiert worden[93]. Wegen eines Phasenübergangs unterhalb der Depositionstemperatur

zeigt die Oberfläche nach dem Aufheizen ein Zwillingsmuster mit gegeneinander verkippten Domänen im Abstand von einigen Mikrometern bis Millimetern. Hierbei besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Einkristallen, die nach dem Verneuille- bzw. dem Chochralski-Verfahren gezogen worden waren. Die gebräuchlichen Orientierungen diese Substrats sind (100) und (110).

Mögliche Störungen der Schicht durch Zwillingsgrenzen auf der Substratoberfläche können bei Verwendung von $NdGaO_3$ als Substratmaterial ausgeschlossen werden. Zwar durchläuft auch dieses Material einen Phasenübergang, aber erst bei höheren Temperaturen als sie bei der Schichtdeposition auftreten. Seine orthorhombische Struktur mit sehr geringer Gitterfehlpassung zum $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ machen es zu einem alternativen Material anstelle des bisher favorisierten $LaAlO_3$. Scherer *et al.*[94] berichten sogar von der Möglichkeit, unverzwillingte Schichten auf diesem Substratmaterial herzustellen. Ein potentieller Nachteil für die Mikrowellentechnik besteht allerdings in seinem im Vergleich zu anderen Materialien um zwei Größenordnungen höheren dielektrischen Verlustwinkel, der jedoch unter Umständen noch auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Vor allem in der Anfangszeit der Dünnschichtdeposition wurde YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) zur Deposition von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ verwendet[95]. Dies lag zum Teil am geringen Preis dieses Substratmaterials. Die supraleitenden Schichten wachsen vorwiegend um 45° gedreht auf dem Substrat auf, d.h. daß die Kanten zweier $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Einheitszellen entlang der Flächendiagonale der YSZ-Einheitszelle laufen. Selbst dann besteht noch eine Gitterfehlpassung von etwa 6%. Oft kommt es auch an der Grenzfläche von Supraleiter und Substrat zu einer chemischen Reaktion unter Bildung von $BaZrO_3$[96].

$CaNdAlO_4$ wurde von zuerst von Berkowski *et al.*[97] als Substratmaterial vorgeschlagen. Es besitzt eine tetragonale Struktur mit den Gitterparametern a = 0,3688 nm und c = 1,215 nm. Seine geringe Dielektrizitätskonstante macht es zu einem Kandidaten für die Schichtdeposition für Hochfrequenzanwendungen. In Kapitel 7 wird nochmals auf dieses Material im Zusammenhang mit der Heteroepitaxie eingegangen.

Eine wichtige Forderung an die Substrate besteht in der Einkristallinität des Gesamtkristalls als auch in der sehr guten Politur der Oberfläche bis hinunter in den Bereich von Monolagen, wobei selbstverständlich die Kristallinität der Oberfläche noch gewährleistet sein muß. Die Oberflächennormale muß möglichst genau mit der gewünschten kristallographischen Richtung übereinstimmen, um die Ausbildung von Stufen auf dem Substrat, die die Epitaxie stören können, zu verhindern. Abweichungen von weniger als 1° sind hierbei wünschenswert.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Filme sind im allgemeinen auf $SrTiO_3$-Substraten, aber auch auf $LaAlO_3$ und MgO hergestellt worden. Ein eigenes Kapitel befaßt sich mit der Herstellung von Filmen auf technologisch interessanten Substraten wie Silizium oder Saphir.

4.2.4 Substratvorbehandlung

Zu Testzwecken ist es nicht erforderlich, für jeden Film ein neues Substrat zu verwenden; nach der Schichtcharakterisierung läßt sich der Film in einer einprozentigen Lösung von Brom in Methanol[98] oder Äthanol entfernen, bei zusätzlich aufgebrachten Silberkontakten gegebenenfalls unterstützt durch mechanisches Polieren mit einem feuchten Poliertuch. Neue bzw. auf diese Art behandelte Substrate werden mit Aceton und danach mit destilliertem Wasser jeweils für 5 min im Ultraschallbad behandelt. $LaAlO_3$-Substrate verkratzen an der Oberfläche weniger leicht als $SrTiO_3$-Substrate, dies ist insbesondere bei Messungen der kritischen Stromdichte wichtig[99]; die wäßrige Behandlung von MgO-Substraten führt zu Schädigungen, weil MgO hygroskopisch ist und Hydroxide und Carbonate bildet, die ggf. durch eine Temperung bei 1000°C ausgetrieben werden müssen[89]. Auch bei den anderen Substraten kann eine Temperbehandlung zu einer Verbesserung der Kristallqualität führen.

4.2.5 Schichtherstellung

Das zu beschichtende Substrat wird einfach nur auf den Ofen gelegt; der Wärmekontakt zum Ofen während der Deposition geschieht über die Konvektion des Gases auf der Rückseite und durch Strahlung. Zwar läßt sich die Wärmeankopplung durch das Aufkleben des Substrates auf dem Ofen mit Leitsilber verbessern, so daß man mit einer um 50°C geringeren Ofentemperatur auskommt[100], doch ist auch ohne den Einsatz von Leitsilber die Schichtqualität sehr gut reproduzierbar und eine mögliche Kontamination der Kammer und des Films durch die organischen Lösungsmittel wird vermieden.

Eine wesentliche Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften der dünnen Filme konnte durch die Bedeckung der freien Ofenfläche um das Substrat herum mit einem Rahmen aus einer polykristallinen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Scheibe erzielt werden. Die spezifischen Widerstände der Schichten konnten durch diese Veränderung erniedrigt, die Anzahl von CuO-Ausscheidungen verringert werden. Auch durch eine Führung des Sauerstoffgasstroms am Target vorbei bei gleichzeitiger Absaugung unterhalb des Ofens kann die Anzahl der Ausscheidungen weiter herabgesetzt werden.

Vor dem Sputterprozeß wird die Kammer mit der Membranpumpe bis auf etwa 2 mbar evakuiert. Danach und während der Filmdeposition wird die oben erwähnte Zeolith-Kryopumpe eingesetzt.

Zum Zünden des Plasmas wird bei hoher Spannung am Target (etwa 400 V) der Sauerstoffdruck mit Hilfe eines Nadelventils von etwa 0,1 mbar erhöht, bis sich die Gasentladung ausbildet. Danach werden Druck und Strom auf die Prozeßwerte (I = 150 mA - 200 mA, U = 220 mV - 270 mV, p = 3,6 mbar) eingestellt. Der Sauerstofffluß wurde durch eine Eichmessung zu 150 ml/min bestimmt, bezogen auf Normaldruck.

Vor der eigentlichen Filmdeposition, zumindest aber während einer Zeit von etwa 20 Minuten, in der die Ofentemperatur auf die Prozeßtemperatur hochläuft, wird das Target vorgesputtert, um die Targetoberfläche durch den Sputterprozeß von Schmutz und Reaktionsprodukten, die sich durch den Kontakt mit der Laboratmosphäre gebildet haben könnten, zu reinigen. Dabei wird mit einer Schiebedurchführung ein Titanblech als Blende in den Raum zwischen Target und Substrat geschoben, um eine Deposition bei zu niedriger Temperatur zu verhindern, bzw. bei der Dreikopfsputteranlage wird der Ofen in eine Zwischenposition geschoben.

Die Filmdeposition beginnt mit dem Wegziehen der Blende bzw. bei der Dreikopfsputteranlage mit der Positionierung des Substrates unter das Plasma. Die Depositionsraten für die leitenden Materialien liegen für die hier verwendeten Parameter etwa zwischen 60 nm/h und 80 nm/h; für die isolierenden Materialien werden im Durchschnitt etwa 20 nm/h gemessen. Für Testzwecke, z.B für die Optimierung der Sputterparameter wurden in der Regel Schichten von etwa 1 h Sputterzeit hergestellt. Während des Sputtervorgangs wurden die Sputterparameter nicht geändert (siehe hierzu jedoch Ref.93). Zur Herstellung von heteroepitaktischen Schichten wird nach Fertigstellung einer Schicht der Ofen mit dem auf ihm liegenden Substrat einfach unter das entsprechende nächste Target positioniert. Der Sputterprozeß wird durch das Ausschalten des Plasmas oder das Einführen der Blende beendet und die Ofentemperatur wird auf etwa 550°C heruntergefahren. Die Kammer wird bei dieser Temperatur mit Sauerstoff bis auf Normaldruck geflutet, um die Supraleiterschicht, die dann etwa eine Temperatur von 450°C - 500°C aufweist, in die vollständig mit Sauerstoff beladene Phase zu überführen. Die Beladungszeit kann relativ kurz gehalten werden; nach etwa 5 min kann die Schicht auf Raumtemperatur abgekühlt und dann aus der Sputterkammer entnommen werden.

Um die Oberfläche der Schicht zu schützen, können *in situ* Passivierungsmaterialien wie CaF_2 aufgedampft oder aber auch amorphes Y-Ba-Cu-O aufgesputtert werden. Im letzten Fall erfolgt nach Abkühlen der Schicht ein erneuter Depositionsprozess in der Kammer bei ausgeschaltetem Ofen. Da jetzt das Plasma wegen der fehlenden Heizung weniger intensiv brennt, wird der Druck im Vergleich zur Deposition bei hohen Temperaturen um etwa 20% herabgesetzt, um etwa zur gleichen Depositionsrate zu gelangen. Das Plasma führt in diesem Fall zu einer Erhöhung der Ofentemperatur auf etwa 100°C.

Die Oberflächentemperatur des Substrates während der Deposition hängt neben der Ofentemperatur vom Druck, dem Sputterstrom und dem Abstand des Targets vom Substrat ab. Für unsere Sputterbedingungen ist sie anhand einer Eichmessung mit Hilfe eines auf dem Substrat liegenden, dünnen Thermoelementes ermittelt worden. Die hierbei ermittelte Temperatur liegt bei einer Ofentemperatur von 860°C - 880°C um etwa 150°C niedriger als die Ofentemperatur, im Einklang mit Abschätzungen von Vassenden *et al.*[101]. Die Temperaturerhöhung des Ofens bei konstant gehaltener Betriebsleistung durch die Reflexion der Wärmestrahlung am Target beträgt etwa 10°C; ein etwa gleich großer Betrag kommt durch die Heizung des Plasmas zustande.

4.2.6 Strukturierung

Im Verlauf dieser Arbeit wurde von uns eine Methode zur photolithographischen Strukturierung entwickelt, die es ermöglicht, Brücken bis zu einer minimalen Breite von etwa 1 μm aus einer supraleitenden Schicht herauszupräparieren, ohne ihre supraleitenden Eigenschaften stark zu schädigen. Die so hergestellten Strukturen wurden zur Messung der kritischen Stromdichte bzw. für die in Kapitel 10 beschriebenen Kantenkontakte hergestellt. Bei diesem Strukturierungsverfahren wird mit Hilfe einer Lackschleuder eine Doppellage aus Photoresist (PMMA) auf ein Substrat aufgetragen. Da es sich hierbei eigentlich um einen Elektronenstrahlresist handelt, benötigt man zur Belichtung das harte UV-Licht einer Quecksilberdampflampe. Der Nachteil der langen Belichtungszeit von etwa 15 Minuten wird dabei durch die Tatsache aufgewogen, daß das Tageslicht im Labor nicht von der Probe ferngehalten werden muß. Die Strukturen werden während des Belichtens durch auf das Substrat aufgepreßte Chrommasken definiert, die mittels eines Elektronenstrahlschreibers auf Quarzglasplatten hergestellt worden waren. Die Entwicklung des belichteten Films geschieht mit Hilfe von Methylisobutylketon. Die Auflösung dieses Verfahrens liegt bei etwa 0,5 μm. Standardstrukturen besitzen eine minimale Breite von 2 μm.

Zur Herstellung von Strukturen mit scharfen Kanten empfiehlt sich das anschließende Ionenstrahlätzen in der in Abb. 12 beschriebenen Anlage. Dabei wirken die nichtentwickelten Lackbereiche als Maske für die zu strukturierende Schicht. Zur Erzeugung von Kanten mit geringem Steigungswinkel, wie sie z.B. für die Kantenkontakte benötigt werden, wird ein naßchemisches Verfahren eingesetzt, bei dem die ungeschützten Schichtbereiche durch eine Lösung von Brom in Äthanol[102] entfernt werden, und der Lack mit Aceton aufgelöst wird. Die so hergestellten Ätzkanten besitzen einen Anstiegswinkel von etwa 5°, wie an mit der Elektronenmikroskopie untersuchten Proben hervorging. Die Unterätzung des Photolacks durch die Lösung beträgt für einen 100 nm dicken Film etwa 2 μm. Vasquez *et al.*[102] haben mit XPS nachgewiesen, daß die Schädigung des zurückbleibenden Films sich auf die unmittelbare Oberfächenschicht beschränkt. Dies und der geringe Steigungswinkel ermöglichen ein epitaktisches, korngrenzenfreies Wachstum von über die Strukturen deponierten Filmen.

Einfache Strukturen lassen sich durch Ionenstrahlätzen mit Hilfe von Titanblechen herstellen, deren mittlerer, 0,2 mm dicker Bereich durch einen computergesteuerten Fräser strukturiert wurde. Hiermit können Linien mit einer minimalen Breite von 200 μm erzeugt werden. Titan vereinigt in diesem Zusammenhang mehrere Vorteile auf sich: es ist gut mechanisch bearbeitbar, führt wegen seiner geringen Atommasse zu einer kleinen Abtragrate während des Ionenätzens und schädigt die supraleitenden Eigenschaften der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme auch bei deren erneutem Hochheizen nicht, falls doch eine geringe Menge auf die Oberfläche gelangt sein sollte. Eine Titanmaske mit eingeklebten Kohlenstoff-Fasern ermöglicht die Definition von supraleitenden Stegen mit Breiten bis hinunter zu 5 μm und mehr als 1 mm Länge.

4.2.7 Kontaktierung der Schichten

Zur Messung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe von auf den Film gepreßten Federkontakten müssen noch Kontaktierungsmaterialien auf den Film gebracht werden. In den meisten Fällen wird dazu Silber oder Gold durch eine Titanmaske hindurch thermisch auf die Probe gedampft, so daß etwa 1 mm^2 große Kontaktflächen entstehen, auf die für die Messung Federkontakte[103] gepreßt werden.

Gold wurde eine Zeit lang zur Metallisierung von Supraleiterschichten mit Hilfe des Sputterverfahrens in Sauerstoff verwendet. Das Target mit einem Durchmesser von etwa 36 mm[104] konnte wegen seiner guten Leitfähigkeit in Sauerstoff gesputtert werden, allerdings bei einer unerwartet hohen Spannung von etwa 400 V bei 100 mA und einem Druck von 3 mbar. Die bei Raumtemperatur gesputterten Filme sind schwarz und zeigen erst bei Erhitzung auf 300°C ein goldgelbes Aussehen. Die so abgeschiedenen Schichten bestehen wahrscheinlich aus Goldoxid[105], das sich erst bei Temperaturen um 150°C unter Sauerstoffabgabe in das Edelmetall umwandelt. Um die *In-Situ*-Bildung dieses Oxids zu vermeiden, mußten die Filme bei einer Ofentemperatur von mindestens 400°C abgeschieden werden. Der Übergangswiderstand zwischen Gold und einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wurde zu etwa 10^{-10} Ωcm^2 bestimmt[106]. Die niedrigsten Übergangswiderstände wurden von Ekin *et al.*[107] mit 10^{-12} Ωcm^2 mit Gold durch Nachtempern bei 600°C erreicht.

Nach der Metallisierung muß der Ofen allerdings gründlich gereinigt werden, weil sonst das dort niedergeschlagene Gold die darauffolgenden Schichten kontaminiert.

Soll die Probe nach der Messung noch einmal getempert werden, so empfiehlt sich wegen seiner geringeren lateralen Diffusion das Aufsputtern von Platin. Dies erfordert allerdings Argon als Sputtergas, weil Platin ebenfalls im Sauerstoffplasma sein Oxid bildet, das sich erst bei Temperaturen reduzieren läßt, bei denen der Supraleiter sich schon zersetzt. Auch für Gold empfiehlt sich ein Sputtern mit Argon.

5. Experimentelle Methoden zur Schichtcharakterisierung

Nach der Präparation einer Schicht kann diese mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert werden. Hierbei muß man zwischen elektrischen, magnetischen und Kristallstrukturuntersuchungen unterscheiden.

5.1 Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur

Ein einfache und schnelle Aussage über die Qualität einer c-Achsen-orientierten Schicht erhält man über die Messung des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur. Dazu werden vier äquidistant angeordnete Federkontakte (Abb.13) auf die Probe gedrückt und der Widerstand in zwei

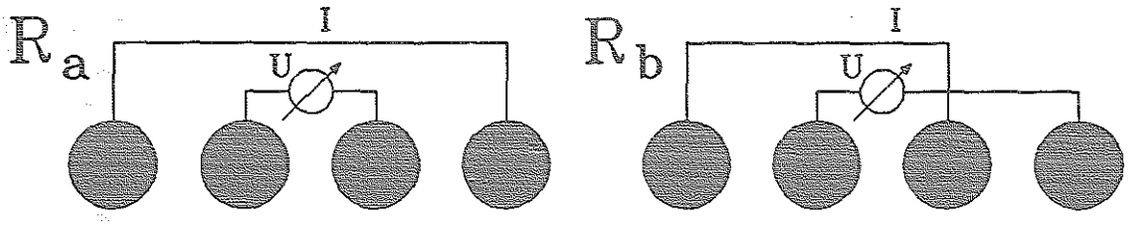


Abb.13 Die beiden Kontaktgeometrien zur Ermittelung des spezifischen Widerstands von c-Achsen-orientierten Schichten nach van der Pauw[108]

Konfigurationen gemessen. Der spezifische Widerstand ergibt sich aus den Meßwerten R_a und R_b durch folgende Gleichung[108],

$$\rho = \frac{\pi d}{2g}(R_a + R_b) \tag{1}$$

wobei d die Schichtdicke bezeichnet, und die Funktion g durch eine implizite Gleichung gegeben ist,

$$\exp(g) = 2\cosh\left(\frac{g\,R_a}{2R_b - R_a}\right) \tag{2}$$

die sich durch ein Iterationsverfahren lösen läßt.

Bei -verglichen mit dem Abstand der Federkontakte- zu geringen Probengrößen kommt es zu einer Einschränkung des Strompfades, der zu einem höheren Spannungsabfall führt und damit einen höheren spezifischen Widerstand der Probe vortäuscht. Auch ist dieses Verfahren natürlich nur bei isotropem Widerstand in der Filmebene, also bei c-Achsen-orientierten Schichten, zulässig. Zur Bestimmung der spezifischen Widerstände von Schichten mit anderer Orientierung (wie z.B. (110)- oder (103)-Orientierung) müssen diese entsprechend strukturiert werden, um dann entlang der Brücken die Widerstände zu messen.

5.2 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

Zur Messung des temperaturabhängigen spezifischen Widerstandes von c-Achsen-orientierten Schichten mit Hilfe der Vierpunktmeßmethode werden auf die Probe Silber- oder Goldkontakte aufgedampft. Mit Federkontakten elektrisch kontaktiert wird die Probe in einen Probenhalter eingebaut. Anschließend kann der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden, indem der Probenhalter in eine Kanne mit flüssigem Helium eingeführt und durch langsames Verringern der Höhe über dem Heliumspiegel abgekühlt wird. Die Temperatur wird mit einem geeichten Platinwiderstand (PT100) gemessen. Zum Temperaturabgleich ist der gesamte Meßkopf von einem Kupferbecher umgeben, so daß zwischen Abkühl- und Aufwärmkurve, hinreichend langsam gemessen, die Temperaturhysterese weniger als 0,5 K beträgt. Die anfallenden Daten wurden rechnergesteuert verarbeitet, zum Umrechnen der gemessen Widerstände in spezifische Widerstände wurde als Eichpunkt der Wert bei Raumtemperatur mit dem durch die van-der-Pauw-Methode[108] gewonnenen gleichgesetzt.

Die Messung des spezifischen Widerstandes von Proben, die einen anisotropen Widerstand in der Ebene aufweisen, wie z.B. supraleitende Filme in (103)- oder (110)-Orientierung, erfordert eine vorherige Strukturierung der Schicht in Form von supraleitenden Brücken, die in die Hauptrichtungen verlaufen. Die Strukturierung wurde mit Hilfe von Titanmasken mit der in Abschnitt 4.2.6 vorgestellten Methode durchgeführt.

5.3 Kritische Stromdichte

Die resistive Messung der kritischen Stromdichte j_c wurde an Proben durchgeführt, die photolithographisch oder mit Hilfe von Titanmasken strukturiert worden waren. Zu beachten ist hierbei, daß der kritische Strom von nicht c-Achsen-orientierten Filmen wie der spezifische Widerstand anisotrop ist. Bei der Messung wurde ein Spannungsabfall von 10 μV als signifikant für das Verschwinden der Supraleitung angesehen.

An einigen Proben wurden mit einem SQUID-Magnetometer Magnetisierungskurven aufgenommen. Aus dem Maximum der Magnetisierung kann nach dem Beanschen Modell die kritische Stromdichte bestimmt werden[109 110].

5.4 Mikrowellenoberflächenwiderstand

Nach der Londonschen Gleichung ist ein Supraleiter durch das Verschwinden des elektrischen Feldes in seinem Inneren bei konstantem Transportstrom gekennzeichnet. Trifft aber eine elektromagnetische Welle der Kreisfrequenz ω auf die Probe, so kann das zugehörige Feld nicht gleich an der Oberfläche kompensiert werden, sondern dringt bis zu einer gewissen Tiefe in die Probe ein. Im supraleitenden Zustand der Probe werden die ungepaarten Elektronen durch das elektrische Feld beschleunigt, und ihre Streuung an Defekten führt zu Leitungsverlusten und damit zu einem endlichen Wechselstromwiderstand, dessen Wert somit ein Maß für die Qualität einer Probe ist[111].

Wegen der geringen Kohärenzlänge der oxidischen Hochtemperatursupraleiter reagiert der Oberflächenwiderstand besonders stark auf Korngrenzen und andere Inhomogenitäten. Deswegen liegen die Werte für gesinterte Massivproben um mehr als eine Größenordnung höher als die für gute epitaktische Filme.

Eine gängige Methode, den Hochfrequenzwiderstand einer supraleitenden Dünnfilmprobe zu bestimmen, besteht darin, eine Wandung eines Hohlraumresonators durch diesen Film zu ersetzen und die Hochfrequenzeigenschaften des Resonators zu messen. Die Güte des Resonators ist umgekehrt proportional zur Verlustleistung P_s, in die direkt der Oberflächenwiderstand eingeht. Somit kann durch die Veränderung der Güte Q des Resonators auf den Oberflächenwiderstand $R_s(\omega,T)$ geschlossen werden, während die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz auf die Eindringtiefe $\lambda(T)$ schließen läßt. Für normalleitende Metalle ist der Oberflächenwiderstand proportional zur Wurzel aus der Kreisfrequenz (*Skin*-Effekt), während sich für Supraleiter eine quadratische Abhängigkeit ergibt:

$$R_S = \frac{1}{2}\omega^2\mu_0\sigma_1\lambda^3 \qquad (3)$$

wobei σ_1 die Leitfähigkeit angibt, die durch die ungepaarten Ladungsträger zustande kommt.

Die Oberflächenwiderstandsmessung unserer Proben wurden entweder mit einem in der Universität Wuppertal installierten Hohlraumresonator bei 87 GHz durchgeführt[112] oder später auch mit einem kreiszylindrischen dielektrischen Resonator[113], der von Klein aufgebaut wurde und der im $TE_{01\delta}$-Mode bei 18,7 GHz angeregt wird. Ein besonderes Merkmal dieser Meßmethode liegt in der zusätzlichen Fokussierung der elektromagnetischen Felder auf die Probe durch einen auf der Probe liegenden Saphireinkristall, dessen geringe Verluste hochempfindliche Messungen erlauben.

Falls die Dicke des Films im Bereich der Eindringtiefe oder darunter liegt, kann die elektromagnetische Welle nicht vollständig abgeschirmt werden, sondern dringt aus dem Resonator heraus. Dies führt zu zusätzlichen Verlusten, die eine geringere Qualität der Probe vortäuschen. Um

aber trotzdem auch Filme geringerer Schichtdicke in ihrer Qualität vergleichen zu können, kann dieser Effekt durch eine Impedanztransformation berücksichtigt werden[114].

Eine ausführliche Darstellung der Theorie des Hochfrequenzwiderstandes wird in Ref. 114 gegeben. In der Diplomarbeit von Dähne[93] wurde das Hauptaugenmerk auf die Optimierung des Oberflächenwiderstandes der mit dem Sauerstoff-Hochdrucksputtern hergestellten Schichten gelegt. Dort sind auch die hierfür verwendeten Resonatorgeometrien genauer beschrieben.

5.5 Magnetische Messungen mit dem DC-SQUID

Zur magnetischen Charakterisierung von einigen supraleitenden Schichten wurde ein kommerzielles SQUID-Magnetometer[115] eingesetzt. Die absolute Empfindlichkeit bezüglich des magnetischen Momentes beträgt etwa 10^{-7} Am^2. Der Temperaturbereich des Gerätes liegt zwischen 4,2 K und 400 K. Es stehen zwei Feldbereiche zur Verfügung: 0 - 0,1 T mit 0,01 mT Auflösung bzw. 0 - 5 T mit 1 mT Auflösung. Das Gerät und die Meßmethode sind von Thierfeldt[115] ausführlicher beschrieben worden.

Man muß zwischen einer resistiv bestimmten und einer magnetisch ermittelten oder durch Messung des Oberflächenwiderstands erhaltenen Sprungtemperatur unterscheiden. Im ersten Fall kann schon ein einzelner perkolativer Pfad innerhalb der Probe zu einem Verschwinden des Widerstandes führen. Bei den anderen Methoden kommen jedoch die Volumeneigenschaften der Probe zum Tragen, so daß Proben höherer Qualität vorzugsweise mit diesen Methoden zu charakterisieren sind.

5.6 AC-Suszeptibilität

Zur Messung der Qualität einer Probe kann ihr Abschirmvermögen gegenüber Magnetfeldern als Funktion der Temperatur gemessen werden. Dazu wird die Probe zwischen zwei koaxiale Spulen gebracht, von denen eine mit einem Wechselstrom (110 Hz) durchflossen wird. Das so erzeugte Feld von etwa 0,1 mT kann durch die andere Spule induktiv erfaßt und von einem *Lock-In*-Verstärker bezüglich Real- und Imaginärteil analysiert werden. Die Temperatur des Einsatzes der Abschirmung entspricht empirisch dem Verschwinden des elektrischen Widerstandes.

5.7 Sauerstoffplasmabeladung der Proben

Um die Auswirkungen des Sauerstoffgehaltes der Proben auf ihre supraleitenden Eigenschaften genauer zu untersuchen, wurde ein kommerziell erhältlicher Mikrowellenherd so umgebaut, daß eine abpumpbare Quarzkammer in das Innere hineinragte. In diese Kammer kann nun ein Heiztisch, auf den Proben mit Platinkontakten zur *In-Situ*-Messung des Widerstands befestigt sind, vakuumdicht in die Kammer eingeführt werden. Durch das Mikrowellenfeld im Innern des Herdes wird ein Plasma in der Kammer bei einem Sauerstoffpartialdruck von einigen Millibar erzeugt. Der Durchsatz an Sauerstoff ist vergleichbar mit dem für die Sputterkammer benutzten Werten. Die Probe selbst wird

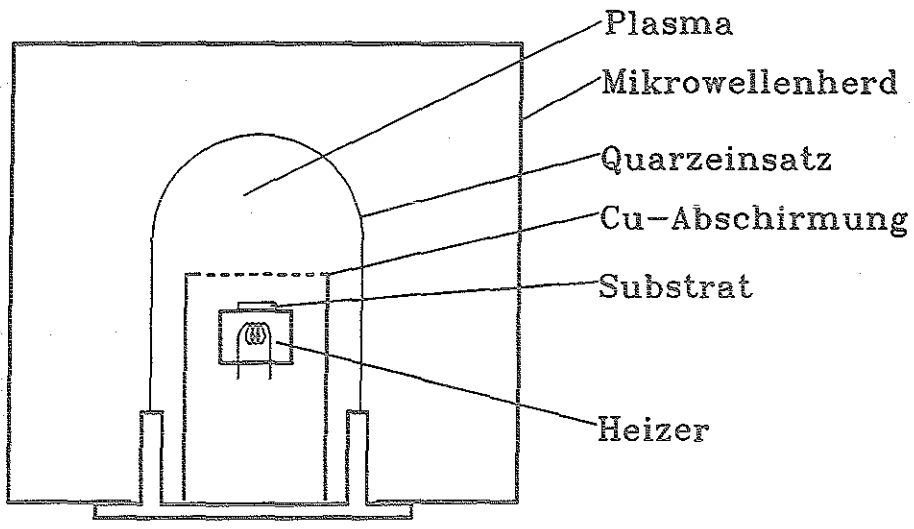


Abb.14 Schemaskizze der Plasmabeladungskammer zur Variation des Sauerstoff-Beladungszustandes einer Probe

durch ein doppeltes, wassergekühltes Kupfersieb vom eigentlichen Plasma abgeschirmt; die von ihm erzeugten Ionen können jedoch fast ungehindert zur Probe diffundieren, die durch den Heiztisch auf Temperaturen bis zu 600°C gebracht werden kann. Abb.14 gibt diesen Aufbau schematisch wieder. Durch die *In-Situ*-Messung des spezifischen Widerstands kann das Erreichen des Gleichgewichtswiderstandes kontrolliert werden. Es können zeitlich verschiedene Temperaturverläufe gefahren werden, um z.B. auch Nichtgleichgewichtszustände einzufrieren.

5.8 Schichtdickenbestimmung

Für die Bestimmung der Schichtdicke wurden zwei Methoden angewandt. Die eine besteht in der Möglichkeit, ein RBS-Spektrum (s. Abschnitt 5.11) der Schicht zu messen und mit Hilfe einer Simulation des Spektrums auf die Dicke der Schicht zu schließen. Diese Methode wird in Abschnitt 5.11 ausführlicher beschrieben. Bei der anderen Methode wird ein Teil der Probe mit Lack bedeckt und der ungeschützte Schichtbereich mit verdünnter Salzsäure o.ä. weggeätzt, und der Lack kann mit Aceton aufgelöst werden. Die so herauspräparierte Stufe im Film kann mit einem Schichtdickenmeßgerät[116] ausgemessen werden. Dabei wird eine feine Meßspitze mit kleiner Kraft auf die Schicht aufgesetzt. Während der lateralen Verschiebung der Probe wird die Höhenbewegung der Spitze aufgezeichnet. Das Auflösungsvermögen wird mit etwa 1 nm angegeben.

5.9 Oberflächencharakterisierung

Die Oberflächenqualität eines Substrats oder einer Schicht kann am einfachsten mit Hilfe eines optischen Mikroskops untersucht werden. Bei dem hier verwendeten Mikroskop kann eine bis zu tausendfache Vergrößerung eingestellt werden. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, den Kontrast

durch die Verwendung von Polarisationsfiltern zu verändern oder Dunkelfeldabbildungen durchzuführen.

Eine höhere Auflösung gewährt das Rasterelektronenmikroskop JSM 840 der Firma JEOL mit einer bis zu 30.000fachen Vergrößerung. Um eine lokale Elementanalyse durchführen zu können, ist dieses Mikroskop mit einer EDX-Option ausgerüstet.

5.10 Röntgendiffraktometrie

Aussagen über die Qualität der Epitaxie von supraleitenden oder isolierenden Schichten wurden aus der Röntgendiffraktometrie gewonnen. Dabei wurden zum einem in einer Bragg-Brentano-Geometrie in der $\theta/2\theta$-Beziehung die Reflexe von Substrat und Schicht aufgezeichnet. Hieraus lassen sich Aufschlüsse auf Fehlorientierungen der Schicht und auf Fremdphasen geben. Die Breite der Reflexe ist dabei ein Maß für die Verzerrung, also Gitterparametervariation einer Schicht. Im ω-Mode hingegen wird bei ortsfestem Detektor mit weit geöffneter Blende nur die Probe um den Winkel ω bewegt. Die bei diesem Verfahren gemessene Breite eines Reflexes spiegelt die Winkelverkippung der Netzebenen wieder, die in Reflexionsstellung stehen[117 118].

Um die gegenseitige Orientierung von Schicht und Substrat zu analysieren, wurden in einigen Fällen Φ-Messungen an asymmetrischen Reflexen jeweils von Schicht und Substrat durchgeführt. Dabei wird ein asymmetrischer Röntgenreflex gesucht und die Probe um ihre Normale um den Winkel Φ bis zu 360° gedreht. Ein Röntgenreflex wird dabei so oft erscheinen, wie durch die Kristallsymmetrie festgelegt ist. Wird dies für Schicht und Substrat durchgeführt, so kann man auf die gegenseitige Orientierung schließen und zum Beispiel Fehlorientierungen, die sich in Zwischenreflexen bemerkbar machen, untersuchen. Dieses Verfahren wurde vor allem zur Orientierungsbestimmung bei den biepitaktischen Korngrenzen verwendet[119].

5.11 Rutherford-Rückstreuung und *Channeling*-Analyse

Bei der Rutherford-Rückstreuanalyse (RBS)[120] werden He^+-Ionen von einem Tandembeschleuniger wahlweise auf kinetische Energien von 1,3, 1,4 oder 2,8 MeV gebracht und zu einem Ionenstrahl fokussiert, der beim Auftreffen auf die sich auf einem Dreiachsengoniometer befindenden Probe zu einem gewissen Teil elastisch rückgestreut wird. Die rückgestreuten Heliumionen werden von einem energiedispersiven Detektor gesammelt und liefern mit Hilfe der Auswerteelektronik das Rückstreuspektrum. Heliumionen, die auf schwere Atome in der Schicht bzw. auf Atome in der Nähe der Oberflächenschicht treffen, werden mit relativ großer Energie zurückgestreut, während Ionen, die auf leichtere oder tiefer in der Schicht liegende Atome treffen, mit verminderter Energie in den Detektor gelangen. Da der Streuquerschnitt proportional zum Quadrat der Kernladungszahl ansteigt, ergeben schwerere Elemente eine höhere Streuausbeute. Aus einer quantitativen Simulation des Rückstreuspektrums lassen sich somit Rückschlüsse über Stöchiometrie der Schicht und ihre Dicke ziehen.

Bei Schichtpaketen können aus einer Verbreiterung der Flanken geeigneter Maxima Aussagen über Interdiffusion an den Grenzflächen gemacht werden.

Die Simulation des Rückstreuspektrums mit Hilfe des Rump-Programms[121] geht allerdings von einer quasi regellosen Verteilung der Atome über dem Strahlquerschnitt aus, was man experimentell bei einkristallinen Proben dadurch realisiert, daß man den Strahl längs einer hochindizierten Richtung einfallen läßt und während der Messung die Probe dreht. Bei einer niedrig indizierten Richtung können die Heliumionen nach Passieren der obersten Atomlage durch die Kristallkanäle geführt werden und viel tiefer in den Kristall eindringen. Dies hat, je nachdem wie gut diese Kanäle ausgebildet sind -je nach Kristallqualität also-, eine mehr oder weniger starke Erniedrigung der Intensität des Rückstreuspektrums zur Folge[122]. Diese Erniedrigung für den Peak mit der höchsten Energie wird ins Verhältnis zum nicht reduzierten Wert gesetzt und als minimale Ausbeute χ_{min} (minimum yield) bezeichnet. Für einkristallines Silizium werden χ_{min} Werte von etwa 2% gemessen.

5.12 Elektronen-*Channeling*

Für die Charakterisierung der Schichtorientierung bezüglich der Substratachsen kann ein Elektronen-*Channeling*-Diagramm mit dem oben erwähnten Rasterelektronenmikroskop durchgeführt werden, dabei trifft der Elektronenstrahl unter verschiedenen Winkeln auf ein 100 μm · 100 μm großes Quadrat der Probenoberfläche; die rückgestreute Intensität hängt von der Orientierung der Kristallkanäle und von der strukturellen Qualität der Schicht ab. Proben mit hoher kristalliner Perfektion ergeben scharfe Bildkontraste mit gut ausgebildeter Feinstruktur welche die Symmetrie des Kristalls wiederspiegeln, während polykristalline Proben nur zu einer winkelunabhängigen, diffusen Rückstreuung führen.

5.13 Hochauflösende Elektronenmikroskopie

Die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HREM) ist ein wichtiges Hilfsmittel zur mikrostrukturellen Untersuchung von Festkörpern. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit Elektronen mit einer Energie von mehreren 100 keV durchstrahlt und mit Hilfe eines elektromagnetischen Linsensystems auf einem Leuchtschirm abgebildet. Die Bildentstehung im Elektronenmikroskop ist ungleich komplizierter als im optischen Mikroskop, zum einen, weil es sich bei der Transmission der Elektronen in der Probe um ein kompliziertes quantenmechanisches Problem handelt, zum anderen, weil die bis heute erhältlichen Linsensysteme noch mit sehr vielen Fehlern behaftet sind[123]. Um quantitative Aussagen über das Bild zu erhalten, ist es im allgemeinen notwendig, eine Simulation der Streuintensitäten unter Einbeziehung der Mikroskopparameter durchzuführen. Jedoch kann bei bestimmten Abbildungsbedingungen ein direkter Vergleich zwischen den abzubildenden Atomreihen und der atomaren Struktur gezogen werden[124].

Für die hochauflösende Elektronenmikroskopie wurden in den meisten Fällen Querschnittspräparationen durchgeführt. Hierzu wird eine Probe von der Seite mechanisch und später durch Ionenätzen in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Halter so lange gedünnt, bis Bereiche entstehen, die eine Dicke von nur wenigen Nanometern aufweisen und damit von Elektronen durchstrahlbar sind. Mit Hilfe dieser Technik kann die Lagenfolge des Supraleiters bzw. die Schichtenfolge einem heteroepitaktischen Schichtsystem analysiert werden. Weiterhin können Gitterdefekte wie zum Beispiel Korngrenzen und Stapelfehler abgebildet sowie die Struktur von Grenzflächen aufgelöst werden.

Für die Präparation von *Plane-View*-Proben wird die Schicht von der Substratseite kommend auf ähnliche Art präpariert. Solche Proben erlauben es, die Epitaxie von einzelnen Schichten lateral über Bereiche von mehreren Quadratmikrometern zu untersuchen.

Die hier untersuchten Proben wurden zumeist an einem Mikroskop vom Typ JEOL 4000EX, mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 400 kV und einer Auflösung im Scherzerdefokus von 0,18 nm untersucht.

5.14 Weitere Charakterisierungen

Für weitere Charakterisierungen der während dieser Arbeit hergestellten Schichten sei auf die im folgenden aufgeführte Literatur verwiesen.

Thermomagnetische (Nernsteffekt) und galvanomagnetische Effekte (Halleffekt) wurden an c-Achsen-orientierten Filmen untersucht, um dissipative Effekte durch die Flußschlauchbewegung in den Hochtemperatursupraleitern zu untersuchen[125].

C-Achsen-orientierte Schichten auf MgO-Substraten wurden mit Hilfe der Methode der inneren Reibung im Magnetfeld charakterisiert, um die Dissipation der Flußschlauchbewegung zu untersuchen[126].

6. Experimentelle Ergebnisse zur Charakterisierung von c-Achsen-orientierten Einzelschichten auf (100)-orientierten Substraten

6.1 Optimierung des Sputterverfahrens

Auf (100)-orientierten Substraten gibt es, wie Abb.15 schematisch zeigt, zwei mögliche Orientierungsmoden für die aufwachsende $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht. Zum einen können die Einheitszellen mit ihrer c-Achse parallel zur Substratoberfläche liegen, man spricht hierbei von a-Achsen-Wachstum bzw. von a-Achsen-orientierten Schichten[127]. Da die c-Achse in diesem Fall aus Symmetriegründen zwei gleichwertige Möglichkeiten hat, sich auf dem Substrat auszurichten, kommt es zur Ausbildung von Domänen mit einer Größe von etwa 100 nm, die voneinander durch Korngrenzen getrennt sind. Andererseits kann die c-Achse aber auch in Richtung der Oberflächennormale ausgerichtet sein. In diesem Fall, dem c-Achsen-Wachstum, erstrecken sich die leitenden CuO_2-Ebenen parallel zur Oberfläche der Schicht. Bei gut bezüglich des Gitterparameters angepaßten Substraten wie z.B. $SrTiO_3$ oder $LaAlO_3$ orientiert sich die a- und b-Achse des Supraleiters an den kubischen Achsen des Substrates, bei größerer Fehlpassung kann es aber auch zur Ausbildung von z.B. um 45° gedrehten Bereichen kommen.

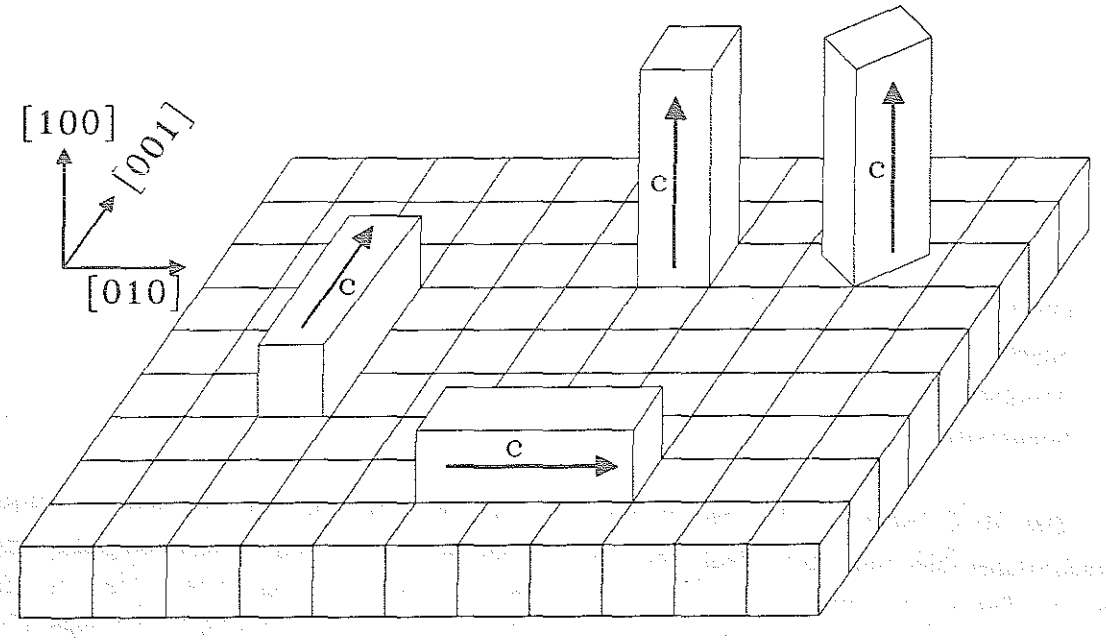


Abb.15 Mögliche Orientierungen einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (100)-orientierten Substraten.

Der Parameter, der darüber entscheidet, welche Orientierung die Schicht annimmt, ist die Substrat- bzw. Ofentemperatur. Werden c-Achsen-orientierte Filme bei relativ hohen Substrattemperaturen von etwa 750°C hergestellt, so muß für a-Achsen-orientierte Filme die Temperatur um etwa 100°C erniedrigt werden (siehe auch Diskussion in Kapitel 11.2.1). C-Achsen-orientierte Filme sind in der Literatur bisher am häufigsten untersucht worden, weil sie sich relativ einfach und in reproduzierbarer Weise mit hoher Übergangstemperatur und hoher kritischer Stromdichte herstellen lassen. Für die Herstellung von planaren Tunnelelementen -also Elementen mit übereinanderliegenden Schichten- erscheinen diese Filme jedoch wenig geeignet, weil die Kohärenzlänge entlang der c-Achse kleiner ist als die Gitterkonstante. Zwar besitzen die a-Achsen-orientierte Filme diesen Nachteil nicht, doch weisen diese Filme schlechtere supraleitende Eigenschaften auf und degradieren schneller, insbesondere bei zwischenzeitlichen photolithographischen Prozessen[128]. Für die Untersuchung supraleitender Schichten auf (100)-Substraten haben wir uns deshalb auf c-Achsen-orientierte Schichten beschränkt. Für die Herstellung von a-Achsen-orientierten Filme sei auf die Literatur verwiesen[127 129 130 131].

Nach Haase und Ruzicka[132] hängt die Qualität einer supraleitenden Schicht entscheidend von der genauen Einhaltung der optimalen Depositionstemperatur ab. Inam *et al.*[133] geben für die optimale Temperatur bei der Laserablation ein Fenster von etwa 15 K an. Außerhalb dieses Fensters verschlechtern sich die supraleitenden Eigenschaften der Schicht schnell. Für die erfolgreiche Deposition muß diese Temperatur bzw. die Parameter, die sie bestimmen, genau eingehalten werden.

Bei dem hier verwendeten Hochdrucksputterverfahren gibt es im wesentlichen vier Parameter, die die Temperatur der Substratoberfläche festlegen, und zwar Ofentemperatur, Sauerstoffdruck, Sputterstrom und den Abstand der Substratoberfläche vom Plasma bzw. Target. Der Sauerstoffdruck und der Sputterstrom bestimmen, wie weit das Plasma in den Raum ausgedehnt ist. Der Targetabstand wird daran angepaßt und etwa so eingestellt, daß die Grenze des Plasmas gerade die Substratoberfläche erreicht.

In dieser Arbeit wurde im wesentlichen ein einziger optimierter Parametersatz für die Herstellung von c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten verwendet, der nachfolgend aufgelistet ist.

Ofentemperatur	860°C-880°C
Sauerstoffdruck	3,6 mbar
Abstand Target-Substrat	12 mm
Sputterstrom	200 mA

Der 20°C breite Bereich der optimalen Ofentemperaturen kommt durch die Verwendung verschiedener Öfen mit unterschiedlicher Wärmeisolierung zustande. Für einen Ofen gibt es nur eine optimale Depositionstemperatur, falls man die übrigen Parameter konstant läßt. Diese wurde auf ±5°C optimiert und während der Deposition durch den programmierbaren Temperaturregler innerhalb eines Intervalls von weniger als 1°C stabilisiert. Die Temperaturen beziehen sich auf die

Deposition auf $SrTiO_3$ und $LaAlO_3$. Die optimale Deposition des Supraleiters auf MgO- und auf $NdGaO_3$-Substraten erfordert generell eine um etwa 20°C höhere Temperatur.

Der Sauerstoffdruck wurde auf etwa 0,1 mbar optimiert. Während der Deposition wurde darauf geachtet, daß Abweichungen des Sauerstoffdrucks von mehr als 0,05 mbar nicht auftraten.

Der optimale Abstand von Target und Substrat läßt sich grob durch die Forderung finden, daß das Plasma während der Deposition das Substrat gerade berührt, doch ist die Einstellung bei dem hier verwendeten hohen Sputterdruck recht kritisch. (Der Abstand bezieht sich auf 1 mm dicke Substrate.) Abstandsänderungen um 0,3 mm haben schon Auswirkungen auf das resistiv gemessene T_c zur Folge; deshalb mußte auch bei Verwendung von dünneren oder dickeren Substraten der zusätzliche Abstand durch Verändern der Ofenhöhe kompensiert werden. Bei Verwendung eines etwas geringeren Sputterdrucks –und damit verbunden eines geringeren Stroms– ist dieser Effekt nicht ganz so kritisch. Eine genaue Beschreibung des Optimierungsverfahrens wird von Schubert[134] und Dähne[93] gegeben.

6.2 Charakterisierung der Einzelschichten

6.2.1 Spezifischer Widerstand

Abb.16 zeigt die resistiv gemessene Übergangskurve einer 115 nm dicken Schicht auf (100)-$SrTiO_3$. Sie ist charakterisiert durch eine Übergangstemperatur von 93 K mit einer Übergangsbreite

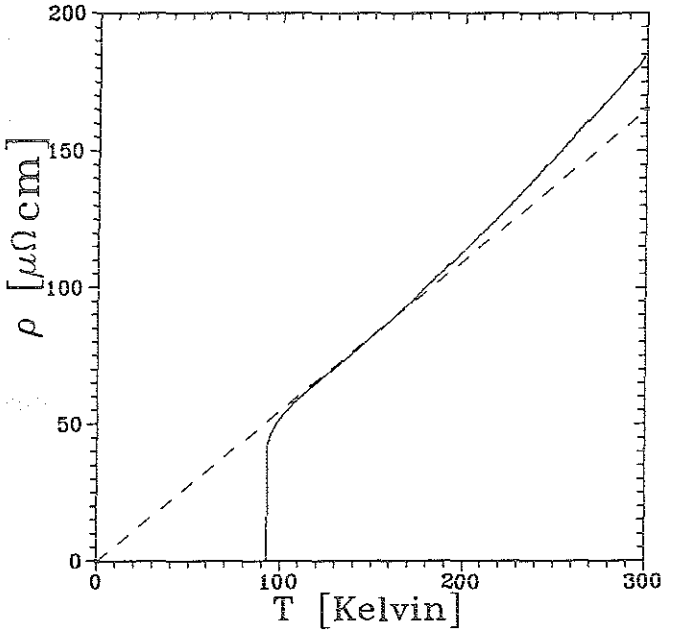


Abb.16 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands einer 115 nm dicken c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht. Die gestrichelte Tangente verdeutlicht die Nichtlinearität.

von weniger als 0,5 K und ein Restwiderstandsverhältnis R: = ρ(300 K)/ρ(100 K) von 3,6. Dieses hohe Restwiderstandsverhältnis bzw. der damit verbundene nichtlineare Widerstandsverlauf oberhalb von 100 K konnte in reproduzierbarer Weise erst durch die Verwendung der in Kapitel 4 beschriebenen Ofenabdeckung aus einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Scheibe erreicht werden. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur liegt bei 185 $\mu\Omega$cm, bei 100 K etwa bei 50 $\mu\Omega$cm. Dies sind Werte, wie sie auch für gute Einkristalle angegeben werden[135].

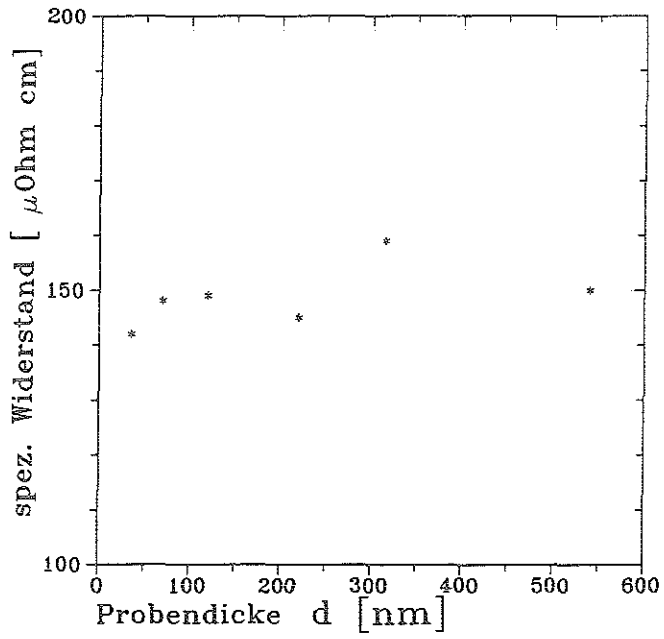


Abb.17 Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten mit Dicken zwischen 30 nm und 540 nm. Er ist in diesem Bereich unabhängig von der Schichtdicke.

Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur mehrerer Schichten unterschiedlicher Dicke ist in Abb.17 dargestellt. Er ist im Bereich von 30 nm - 540 nm weitgehend schichtdickenunabhängig und beträgt etwa 150 $\mu\Omega$cm. Erst bei Schichtdicken von mehr als 600 nm konnte eine Zunahme festgestellt werden.

6.2.2 Kritische Stromdichte

C-Achsen-orientierte Filme wurden mit den oben aufgeführten photolithographischen Methoden zur Messung der kritischen Stromdichte strukturiert. Die gemessenen Werte bei 77 K lagen im Bereich von 3 - $5 \cdot 10^6$ Acm^{-2}; bei 4,2 K wurden etwa um einen Faktor 10 höhere Werte gemessen.

6.2.3 Mikrowellenoberflächenwiderstand

Abb.18 zeigt das Beispiel einer Messung des Mikrowellenoberflächenwiderstands einer auf einem MgO-Substrat mit einer Pufferschicht aus $BaZrO_3$/YSZ/CeO_2 abgeschiedenen Schicht mit einer Dicke von etwa 180 nm. Zum Vergleich sind die Werte der bisher besten Filme unserer Gruppe auf

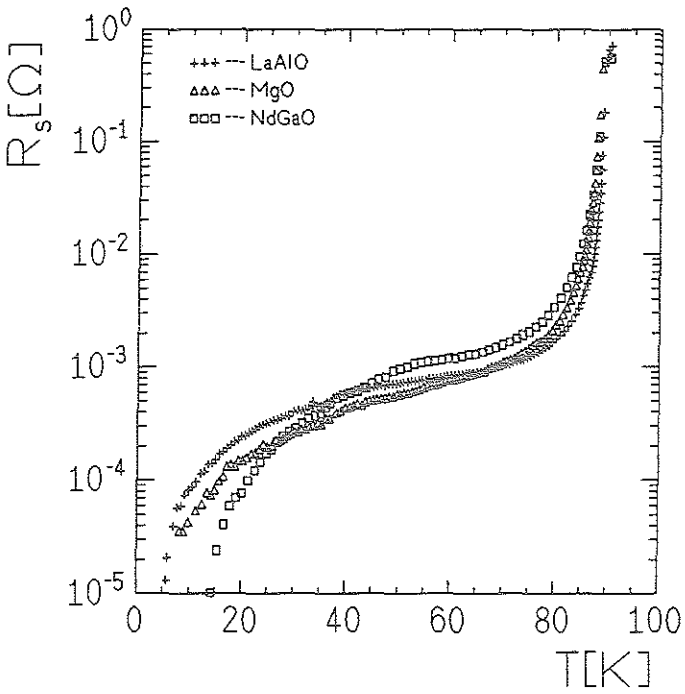


Abb.18 Mikrowellenoberflächenwiderstand bei 18.7 GHz eines c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films auf MgO und zum Vergleich die bisher besten Filme auf $NdGaO_3$ und $LaAlO_3$.

$LaAlO_3$ und $NdGaO_3$ mit eingetragen. Neben der Reduktion des Oberflächenwiderstandes der Schicht bei T_c um fast 3 Größenordnungen kommt es zu einer weiteren Reduktion im Bereich unterhalb von etwa 20 K. Der zweite Abfall des Oberflächenwiderstandes konnte im wesentlichen durch die Verwendung des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Rahmens erreicht werden, wodurch die Mikrostruktur der Filme verbessert werden konnte[136]. Die Qualität der Filme auf MgO liegt somit zwischen denen, die auf den beiden anderen Substratmaterialien hergestellt worden sind. Bei 77 K zeigt der Film auf $LaAlO_3$ den besten Wert mit 1,2 mΩ (MgO: 1,6 mΩ), zu sehr tiefen Temperaturen hin zeigt der Film auf $NdGaO_3$ den stärksten Abfall. Auf die Bedeutung der Pufferschicht wird in Kapitel 10 genauer eingegangen.

6.2.4 Magnetische Messungen mit dem DC-SQUID

An einer Reihe von Schichten mit unterschiedlicher Dicke wurden mit Hilfe des SQUID-Magnetometers Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Abb.19 zeigt eine typische Suszeptibilitätskurve bei einem äusseren Feld von $\mu_0 H_{ext}$ = 1 mT am Beispiel eines 440 nm dicken Films auf (100)-$SrTiO_3$. Das beim Aufwärmen gemessene Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur bezeichnet man als "zero field-cooled"-Kurve. Die Übergangstemperatur als Einsatzpunkt des Abfalls des Signals beträgt 91 K. Der steile Abfall der Kurve zu tiefen Temperaturen bestätigt die Einphasigkeit der Probe. Die Kristallinität dieser Probe ist charakterisiert durch einen *Minimum-Yield*-Wert von 6% in *Channeling*-Untersuchungen.

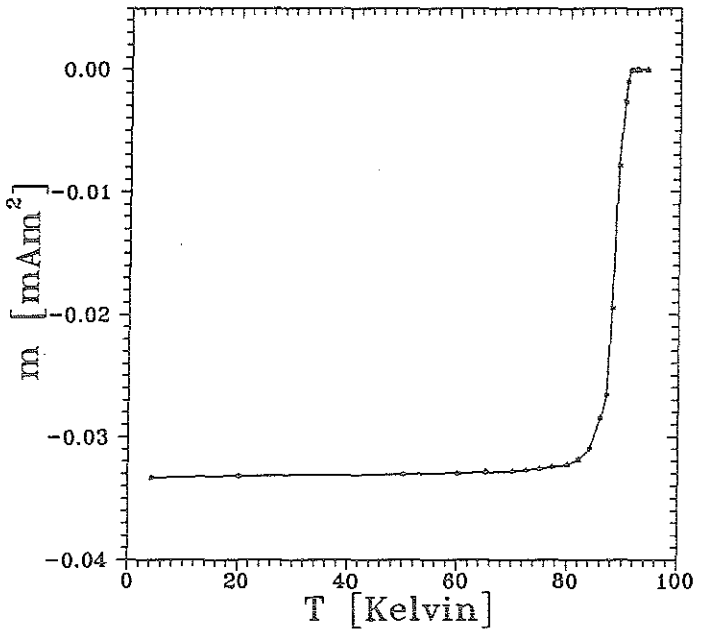


Abb.19 Magnetisches Moment als Funktion der Temperatur für eine 440 nm dicke Schicht auf (100)-$SrTiO_3$

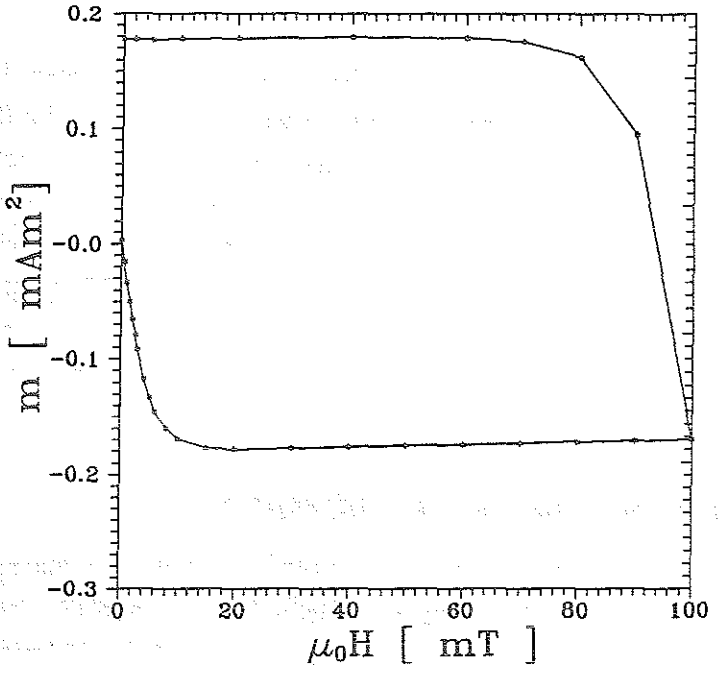


Abb.20 Magnetisierung einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht bei 4.2 K bei Erhöhung (untere Kurve) und nachfolgender Erniedrigung (obere Kurve) des externen Magnetfeldes senkrecht zur Schicht

Die Magnetisierung senkrecht zur Schicht wurde bei einer Temperatur von 4,2 K aufgenommen; das Meßergebnis ist in Abb.20 dargestellt. Ausgehend vom Nullfeld steigt der Betrag der Magnetisierung, das heißt, es dringt mehr und mehr Fluß in die Probe ein, bis zu einem Maximalwert

von -0,18 mAmm^2, der bei $\mu_0 H_{ext}$ = 20 mT erreicht wird. Das maximale magnetische Moment kann als Qualitätsmerkmal einer Schicht betrachtet werden und ist bei konstanter Qualität proportional zur Filmdicke. Hieraus läßt sich eine kritische Stromdichte von $5 \cdot 10^7$ Acm^{-2} bei dieser Temperatur abschätzen.

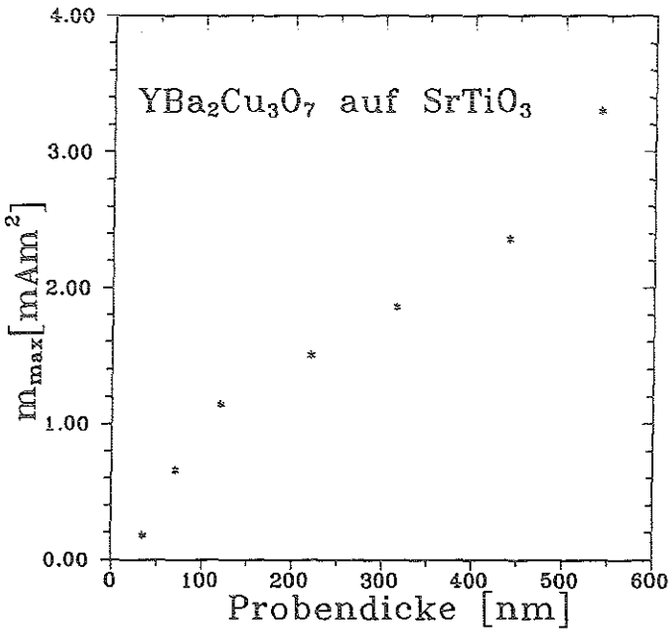


Abb.21 Maximum des magnetischen Momentes für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten mit Dicken zwischen 40 nm und 540 nm

Abb.21 zeigt die Abhängigkeit des maximalen magnetischen Momentes für eine Serie von Schichten mit Dicken zwischen 40 nm und 540 nm. Das maximale magnetische Moment steigt in diesem Bereich etwa proportional zur Probendicke an; erst bei Schichten mit noch größerer Dicke ergab sich eine relative Verschlechterung des Signals. Diese Meßwerte korrigieren die bisherigen Annahmen über das Verhalten[115] des magnetischen Momentes als Funktion der Schichtdicke, die schon bei einer Schichtdicke von etwa 150 nm von einer Sättigung ausgingen.

Für die gleichen Filme zeigt Abb.22 die Änderung des *Minimum-Yield*-Wertes der RBS-Messung als Funktion der Schichtdicke. Die Schichten geringer Dicke bis zu etwa 150 nm zeigen einen Wert von weniger als 2%, während jenseits dieser Dicke die Werte sich etwa linear auf ungefähr 9% verschlechtern. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur nach Abb. 17 zeigt jedoch ein schichtdickenunabhängiges Verhalten bis zur größten Dicke von 550 nm. Diese Ergebnisse ergänzen die Resultate, die von uns für Schichtdicken bis zu 240 nm schon veröffentlicht worden sind[136].

Um die Alterungseffekte der Schichten zu untersuchen, wurde eine 35 nm dicke Schicht kurz nach der Herstellung und nochmals nach etwa 3 Wochen gemessen. Abb.23 zeigt das unterschiedliche magnetische Verhalten für diese Schicht. Kurz nach der Herstellung wird ein hohes maximales

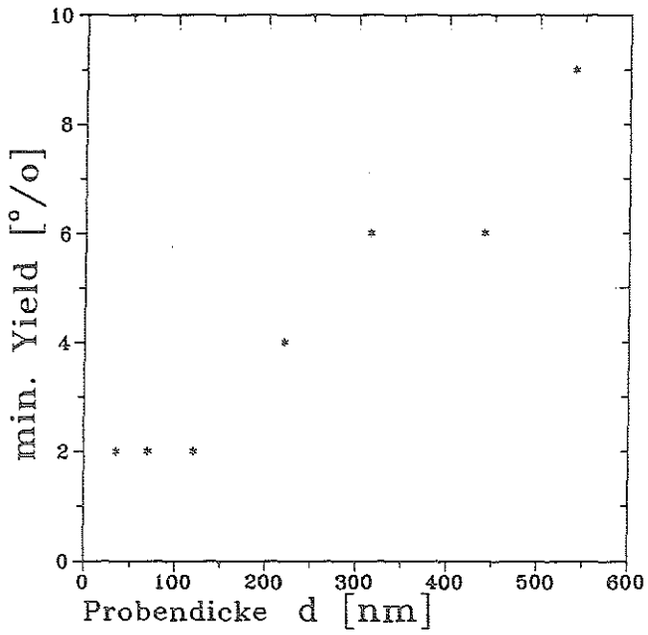


Abb.22 Reduzierte Rückstreuausbeute (minimum yield) von Filmen verschiedener Dicke

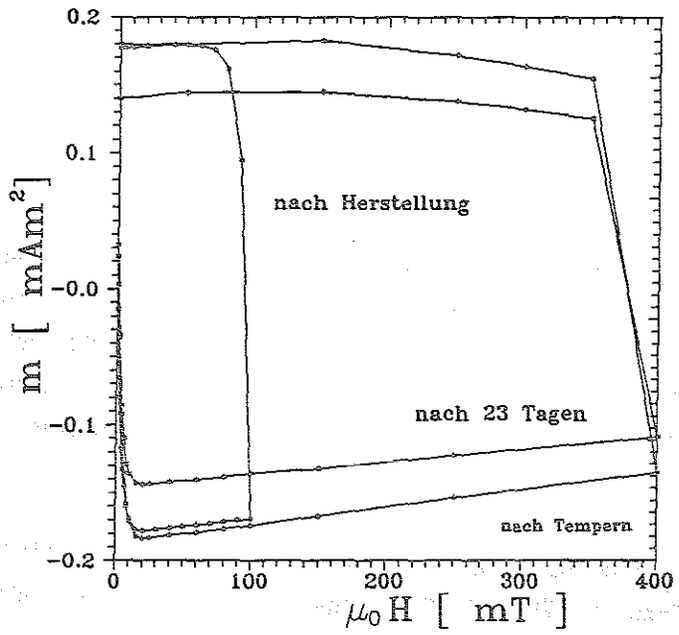


Abb.23 Magnetisches Moment einer 35 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht als Funktion des externen Magnetfeldes kurz nach der Herstellung, nach 23 Tagen und nach Beladung mit Sauerstoff bei 1 bar und 450°C

magnetisches Moment nachgewiesen. Nach 23 Tagen ist der Absolutwert des maximalen magnetischen Momentes um 20% reduziert; die supraleitenden Eigenschaften dieser Schicht sind also degradiert. Für einen vergleichbaren Zeitraum konnte eine ähnliche Verschlechterung der Oberflächenwiderstände der auf $LaAlO_3$ aufgebrachten Schichten von Dähne[93] beobachtet werden. Durch eine erneute

Sauerstoffbeladung bei 550°C in der Sputterkammer konnte das magnetische Moment fast vollständig wieder auf den alten Wert gesteigert werden. Offensichtlich verliert der Supraleiter in den Oberflächenbereichen schon nach kurzer Zeit Sauerstoff, der durch die Temperbehandlung wieder in die Schicht eingebracht werden kann. Bei Schichten mit höherer Schichtdicke fällt der Effekt durch den Sauerstoffverlust geringer aus, weil hier die unteren Schichten durch die oberen vor Sauerstoffverlust geschützt sind.

Im Gegensatz dazu unterschieden sich die Magnetisierungen einer nach dem Prozeß der Filmherstellung durch amorphes Y-Ba-Cu-O geschützten, etwa 10 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht kurz nach der Herstellung und nach 23 Tagen kaum voneinander. Die Degradation ist durch die amorphe Deckschicht wirksam verhindert worden.

6.2.5 Sauerstoffplasma-Beladungsexperimente der Proben

Mit Hilfe der Plasmabeladungskammer konnte gezeigt werden, daß bei 450°C ein Mikrowellenplasma bei einem Druck von 1-4 mbar effektiver ist, also zu einem niedrigeren *in situ* gemessenen Widerstand führt, als eine 1 Atmosphäre molekularer Sauerstoff. Hierbei spielt der Druck im Mikrowellenplasma nur eine geringe Rolle; innerhalb des Stabilitätsbereiches des Plasmas von etwa 1 mbar bis 50 mbar konnten kaum Unterschiede festgestellt werden. Die um mehrere Größenordnungen höhere Sauerstoffaktivität des Plasmas ist in Übereinstimmung mit Tsukamoto *et al.*[137], die die Beladung der Filme in einem ECR-Plasma bei 10^{-4} mbar untersuchten.

Um den Sauerstoffgehalt der Filme homogen zu ändern, müssen diese auf Temperaturen von etwa 300°C bis 500°C geheizt werden. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Kettensauerstoffs sehr anisotrop ist[138], spielt für die Einstellung des Gleichgewichtes die Filmorientierung eine entscheidende Rolle. Während (103)-orientierte Filme oder (110)-orientierte Filme ihren Gleichgewichtszustand sehr schnell, auch bei niedrigeren Temperaturen von etwa 300°C erreichen, müssen bei c-Achsen-orientierten Filmen höhere Temperaturen oder längere Diffusionszeiten bis hin zu Stunden in Kauf genommen werden.

Abb.24 gibt einen Beladungszyklus für einen c-Achsen-orientierten Film wieder, der bei 470°C im Mikrowellenplasma bei 3 mbar (a,c,f), in molekularem Sauerstoff beim gleichen Druck (d) und bei Normaldruck (b,e) beladen wurde. Sie zeigt, daß die niedrigsten Widerstände mit Hilfe des Mikrowellenplasmas erhalten werden; die Behandlung mit molekularem Sauerstoff -insbesondere bei niedrigem Druck- vergrößert den spezifischen Widerstand. Die Zeiten zur Einstellung des Gleichgewichts liegen bei dieser Temperatur bei etwa einer Stunde. Der Anfangs- und Endzustand der Kurve stimmen überein, d.h dieser Zyklus ist reversibel; dies wurde für Temperaturen bis maximal 550°C beobachtet.

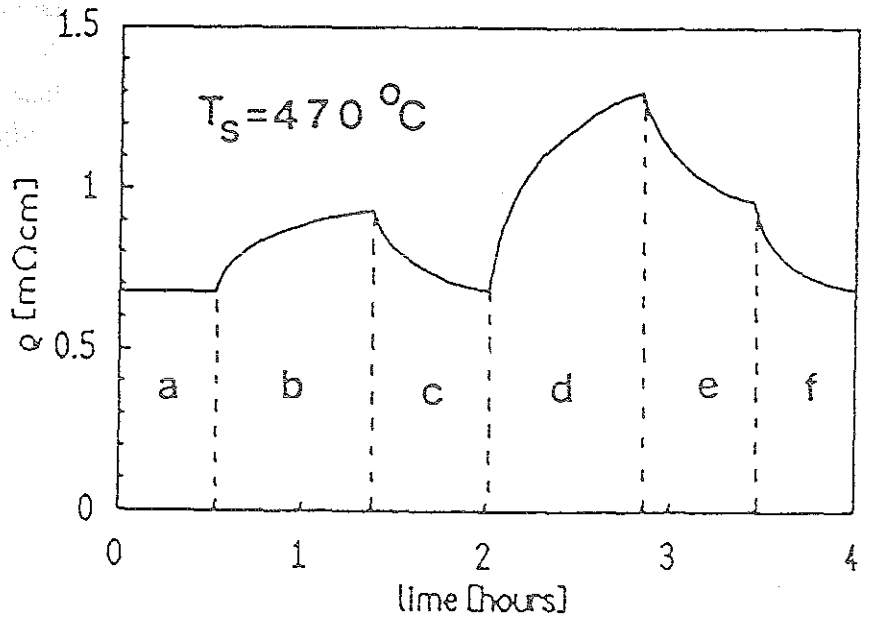


Abb.24 Widerstandsverhalten eines c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films bei 470°C im Mikrowellenplasma bei 3 mbar (a,c,f) und in molekularem Sauerstoff bei Normaldruck (b,e) bzw. 3 mbar (d)

Tab.2 Oxidationszyklus der in Abb.25 dargestellten Übergangskurven mit der Abkühlrate $-\Delta T/\Delta t$, die beim Sauerstoffdruck $p(O_2)$ (aktiviert oder molekular) durchgeführt wurde. T_c wurde resistiv bestimmt. Der Mittelpunkt des Übergangs T_{cmid} und und die Breite ΔT_c wurden aus der Messung der AC-Suszeptibilität ermittelt.

	$-\Delta T/\Delta t$ [K/min]	p[mbar]/ O_2	T_c[K]	T_{cmid}[K]	ΔT_c[K]
a	(Herstellung)		92	91	1
b	20	4/akt.	95	93	2
c	5	1000/molek.	93	92	1
d	1	3,5/akt.	92	91	1
e	25	10/molek.	80	75	3
f	25	3,5/akt.	95	94	1
g	25	0,5/molek.	78	68	6

Abb.25 gibt die Temperaturverläufe der spezifischen Widerstände eines c-Achsen-orientierten Filmes an, der jeweils von 470°C mit auf verschiedene Art bezüglich Abkühlrate, Druck und

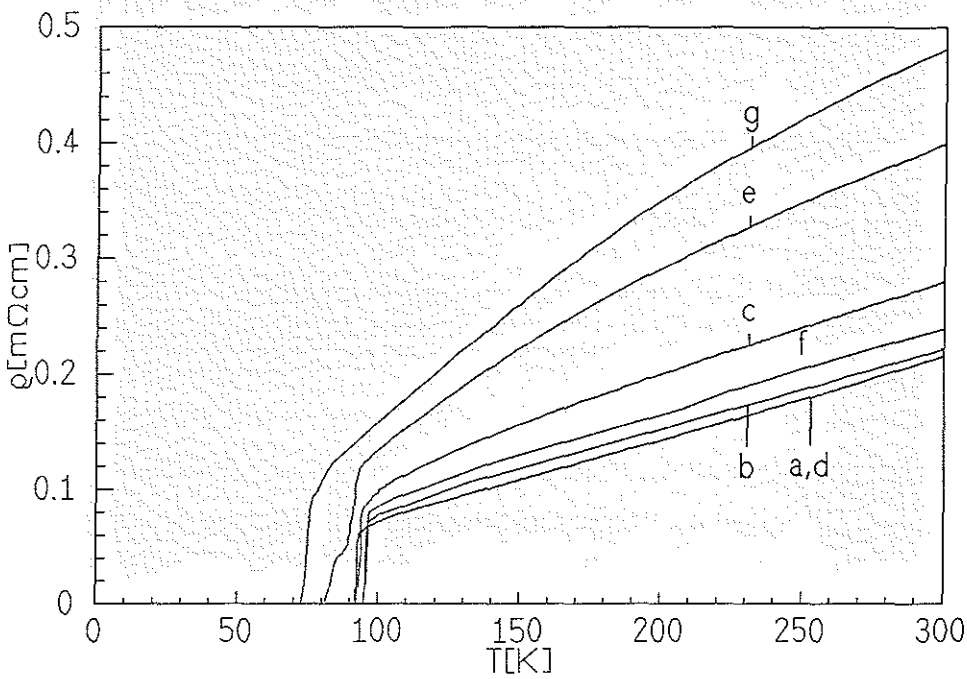


Abb.25 Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur für einen c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film, der gemäß den Werten der Tabelle 2 behandelt worden war

Aktivierungsgrad des umgebenden Sauerstoffs (siehe Tab.2) abgekühlt wurde, wodurch unterschiedliche Sauerstoffdefizite x in den CuO-Kettenebenen eingestellt wurden. Im Ausgangszustand (a) besitzt dieser Film eine Übergangstemperatur von 92 K. Man erkennt, daß das Abkühlen in molekularem Sauerstoff bei niedrigem Druck (e,g) den spezifischen Widerstand erhöht und die Übergangstemperatur herabsetzt. Durch eine Atmosphäre molekularen Sauerstoff (c) kann der alte Zustand (a) fast wieder hergestellt werden, bei Anwendung des Mikrowellenplasmas und einer relativ kleinen Abkühlrate (d) ganz. Bei einer großen Abkühlrate im Sauerstoffplasma kann die Übergangstemperatur des ursprünglichen Films mit 95 K sogar noch übertroffen werden (b,f). Die Kurve (g) spiegelt das Widerstandsverhalten einer Probe mit einem Sauerstoffdefizit $x \approx 0{,}5$ wieder, wie sich aus der Übergangstemperatur von etwa 70 K ermitteln läßt. Das Sauerstoffdefizit wurde in diesem Fall durch Röntgenbeugung durch die Verlängerung der c-Achse ermittelt.

Eine detailliertere Darstellung der hier wiedergegebenen Ergebnisse ist von Faley *et al.*[139] gegeben worden.

6.2.6 Oberflächencharakterisierung

Abb.26 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Schicht. Man erkennt eine glatte Oberfläche der Schicht, die mit vielen kleinen Ausscheidungen mit einem Durchmesser von etwa 0,5 μm und einem mittleren Abstand von etwa 10 μm übersät ist. Diese Ausscheidungen bestehen aus CuO, wie sich aus EDX Analysen schließen läßt. Diese Ausscheidungen lassen sich ebenfalls im RBS-Spektrum indirekt nachweisen.

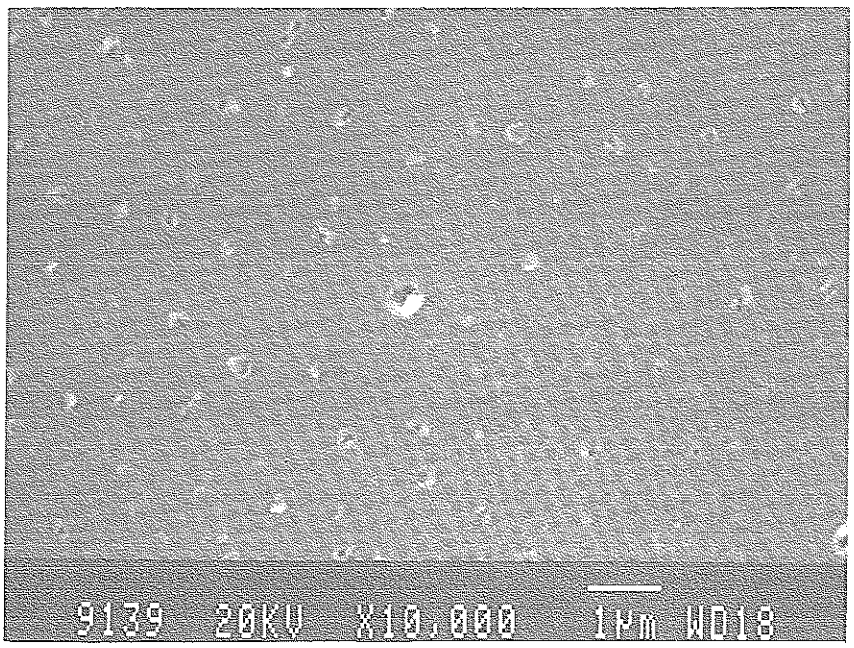


Abb.26 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer etwa 200 nm dicken c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht. Die Ausscheidungen bestehen wahrscheinlich aus CuO.

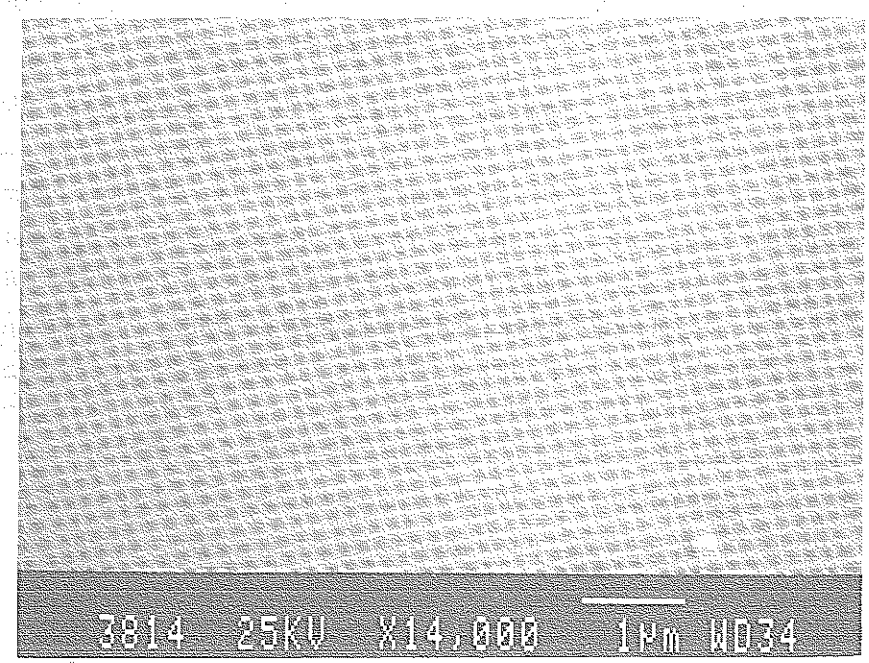


Abb.27 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines c-Achsen-orientierten, ausscheidungsfreien $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films.

Daß sich mit Hilfe des Hochdrucksputterns auch ausscheidungsfreie Schichten herstellen lassen, wird durch die elektronenmikroskopische Aufnahme Abb.27 belegt. Dieses Photo zeigt die Oberfläche eines etwa 250 nm dicken Filmes. Außer einer geringen Oberflächenrauhigkeit zeigt dieses Bild das Fehlen von sonstigen Oberflächenstrukturen. Solche Schichten wurden mit den in Kapitel 4.2.5 erwähnten Maßnahmen (Ofenabdeckung, Sauerstoff-Führung) hergestellt.

6.2.7 Röntgendiffraktometrie

Als typisches Beispiel zeigt Abb.28 das Röntgenbeugungsspektrum des 115 nm dicken Filmes ($\theta/2\theta$-Messung) aus Abb.16. Die auftretenden Reflexe der Schicht sind indiziert; wegen der guten Gitteranpassung werden die Reflexe des Substrates von den (0 0 3l)-Reflexen überlagert. Außer den (00l)-Reflexen treten keine anderen Reflexe der Schicht auf. Der Film ist demnach bevorzugt c-Achsen-orientiert aufgewachsen. Fehlorientierungen größerer Teile der Schicht, insbesondere a-Achsen-orientierte Bereiche können somit ausgeschlossen werden. Auch andere Phasen mit anderen Gitterparametern, wie zum Beispiel die 124-Phase, sind aus diesem Spektrum nicht nachweisbar.

Die Rockingkurvenbreite des (005)-Reflexes dieser Schicht wurde zu 0,18° bestimmt, die besten bisher in unserer Gruppe gemessenen Filme liegen bei etwa 0,14°. Die Rockingkurve des Substrates gemessen am (400)-Reflex beträgt 0,01°. Die Auswertung der Lage des (0 0 11)-Reflexes der Schicht läßt sich mit Hilfe der Bragg-Bedingung auswerten und führt zu einem Gitterparameter von 1,168 nm. Aus diesem Wert läßt sich ein vernachlässigbares Sauerstoffdefizit folgern.

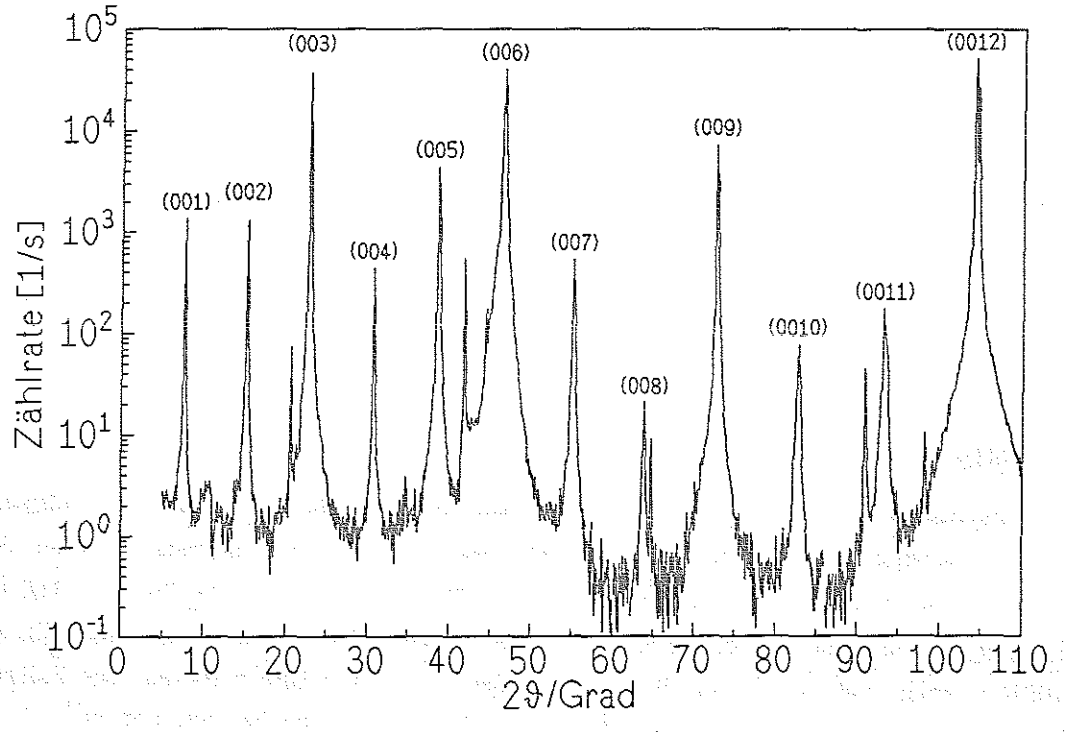


Abb.28 $\theta/2\theta$-Messung eines 115 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Films auf (100)-$SrTiO_3$. Zählrate als Funktion des Streuwinkels 2θ. Die (00l)-Reflexe der Schicht sind indiziert.

6.2.8 Rutherford-Rückstreuung und *Channeling*-Analyse

Die obere Kurve in Abb.29 zeigt ein RBS-Spektrum eines typischen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films auf einem (100)-$SrTiO_3$-Substrat, gemessen mit 1,4 MeV-Heliumionen. Die vorderen Flanken der Maxima der Elemente in der Schicht sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die durchgezogene Linie gibt eine Simulation des Spektrums wieder, die mit einer Schichtdicke von 115 nm und einer 123-Stöchiometrie durchgeführt wurde. Die Breiten und Höhen der Maxima in der experimentellen Kurve werden von der Simulation gut wiedergegeben.

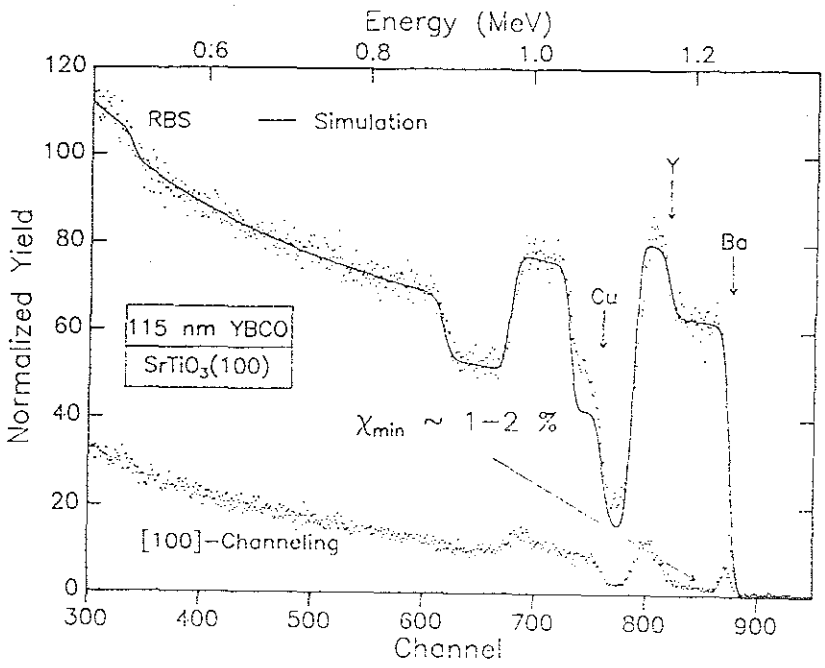


Abb.29 RBS-Spektrum eines 115 nm dicken Filmes auf (100)-$SrTiO_3$. Die glatte Linie gibt die Simulation an, die untere Kurve die Reduktion aufgrund des *Channeling*-Effektes.

Bei Parallelstellung des Heliumionenstrahls zur (100)-Richtung der Schicht wird die Rückstreurate auf 1-2% (minimum yield) reduziert, was auf eine gute epitaktische Ordnung schließen läßt.

6.2.9 Elektronen-*Channeling*

Die Qualität der Epitaxie der Schicht läßt sich auch qualitativ durch das Elektronen-*Channeling*-Diagramm abschätzen, darüberhinaus kann die Orientierung der Schicht festgelegt werden. Abb.30 zeigt ein solches Muster eines c-Achsen-orientierten Films auf einem $SrTiO_3$-Substrat. Die breiten Linien in horizontaler und vertikaler Richtung entsprechen dem Einfall des Elektronenstrahls entlang den (001)-Ebenen, während die (110)-Ebenen zu den schmaleren Linien führen. Die Feinstruktur innerhalb der Linien wurde nur bei Proben mit hoher Qualität beobachtet, und entspricht dem Verschwinden des Elektronenstrahls in den Kristall entlang höher indizierter Richtungen.

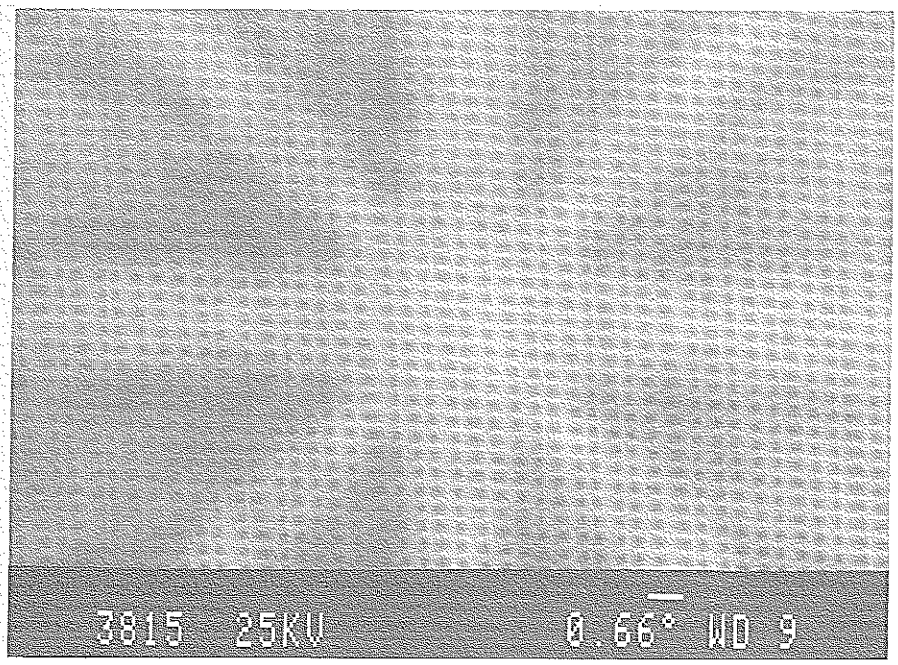


Abb.30 Elektronen-*Channeling*-Diagramm eines c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films. Die horizontalen und vertikalen Linien kommen durch das *Channeling* entlang der (100)-Ebenen zustande.

6.2.10 Hochauflösende Elektronenmikroskopie

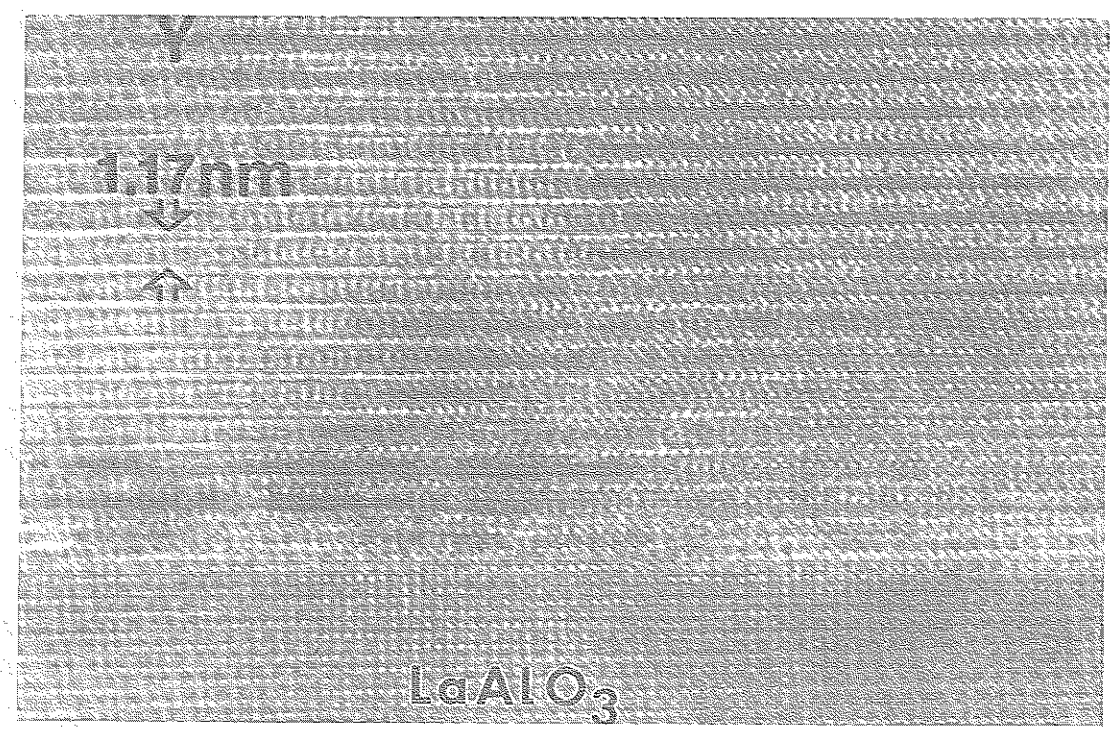


Abb.31 HREM-Querschnittsaufnahme einer c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (100)-$LaAlO_3$. Die Größe der Einheitszelle entlang der c-Achse ist durch die Skala gegeben.

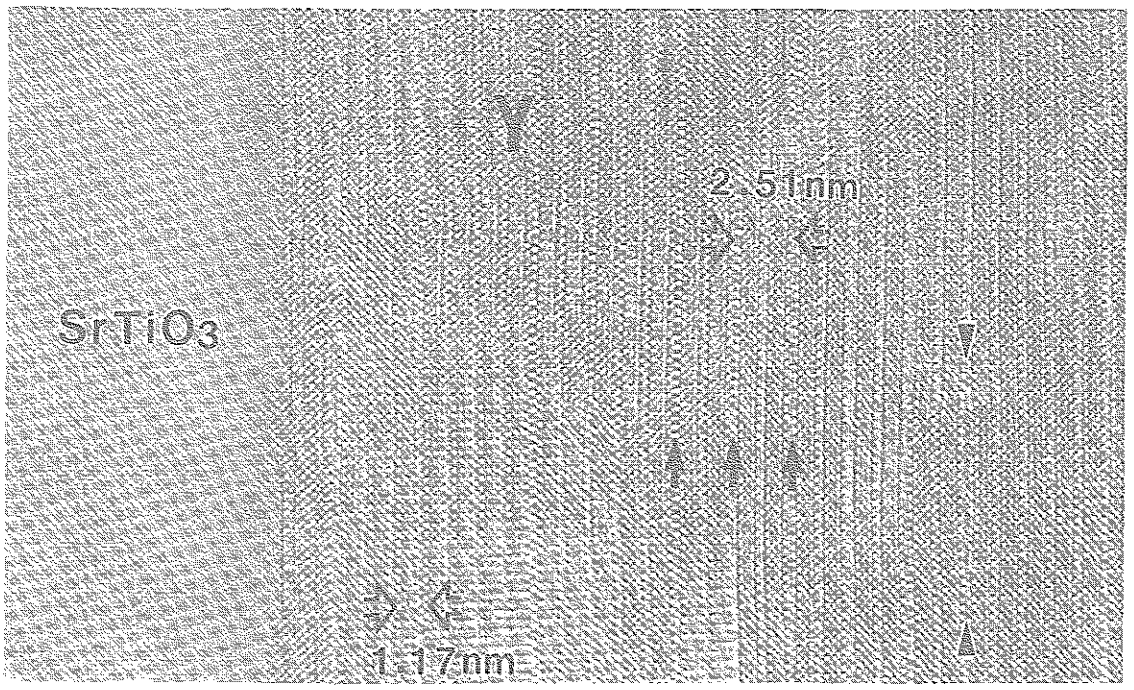


Abb.32 HREM-Querschnittsaufnahme einer c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (100)-$SrTiO_3$. Die Defektdichte ist höher als in der Schicht auf $LaAlO_3$ (vgl. Abb.31).

Abb.31 zeigt ein typisches Beispiel einer elektronenmikroskopischen Hochauflösungsaufnahme einer c-Achsen-orientierten querschnittpräparierten Schicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf $LaAlO_3$. Die Perowskitstruktur des Substrates ist atomar aufgelöst. Die Grenzfläche zum $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film ist scharf und frei von Verzerrungen. Die Struktur der supraleitenden Schicht ist durch das helle und dunkle Punkte- bzw. Streifenmuster repräsentiert. Die Größe der Einheitszelle ist durch den Maßstab angedeutet. Die hellen horizontalen Streifen an den Pfeilspitzen repräsentieren CuO-Kettenebenen.

Eine andere Hochauflösungsaufnahme eines c-Achsen-orientierten Films auf (100)-$SrTiO_3$ ist in Abb.32 dargestellt. Im Vergleich zu der Schicht der vorherigen Aufnahme sind hier mehr Defekte zu erkennen, die zu einer welligen Schichtstruktur führt. Neben der 123-Phase, die durch das untere Pfeilpaar markiert ist, treten noch andere Phasen auf. Die schwarzen Pfeile markieren eingeschobene CuO-Ebenen, die in dem oberen, mit dem anderen Pfeilpaar gekennzeichneten Bereich zur Ausbildung der 247-Phase führen. Diese besitzt einen Gitterparameter von 2,51 nm. Die schwarzen Dreiecke kennzeichnen einen Stapelfehler in Form einer linsenförmig eingeschobenen CuO-Ebene.

Abb.33 zeigt eine *Plane-View*-Aufnahme einer Schicht auf $SrTiO_3$. Man erkennt anhand des unterschiedlichen Kontrastes Zwillingsgrenzen entlang der [110]-Richtung mit einem mittleren Abstand von etwa 30 nm. Die mit p bezeichneten Bereiche sind Y_2O_3-Ausscheidungen[136 140], von denen eine in der Vergrößerung links unten gezeigt ist. Sie passen sich kohärent in das umliegende Gitter ein. Ihr mittlerer Abstand voneinander beträgt etwa 70 nm.

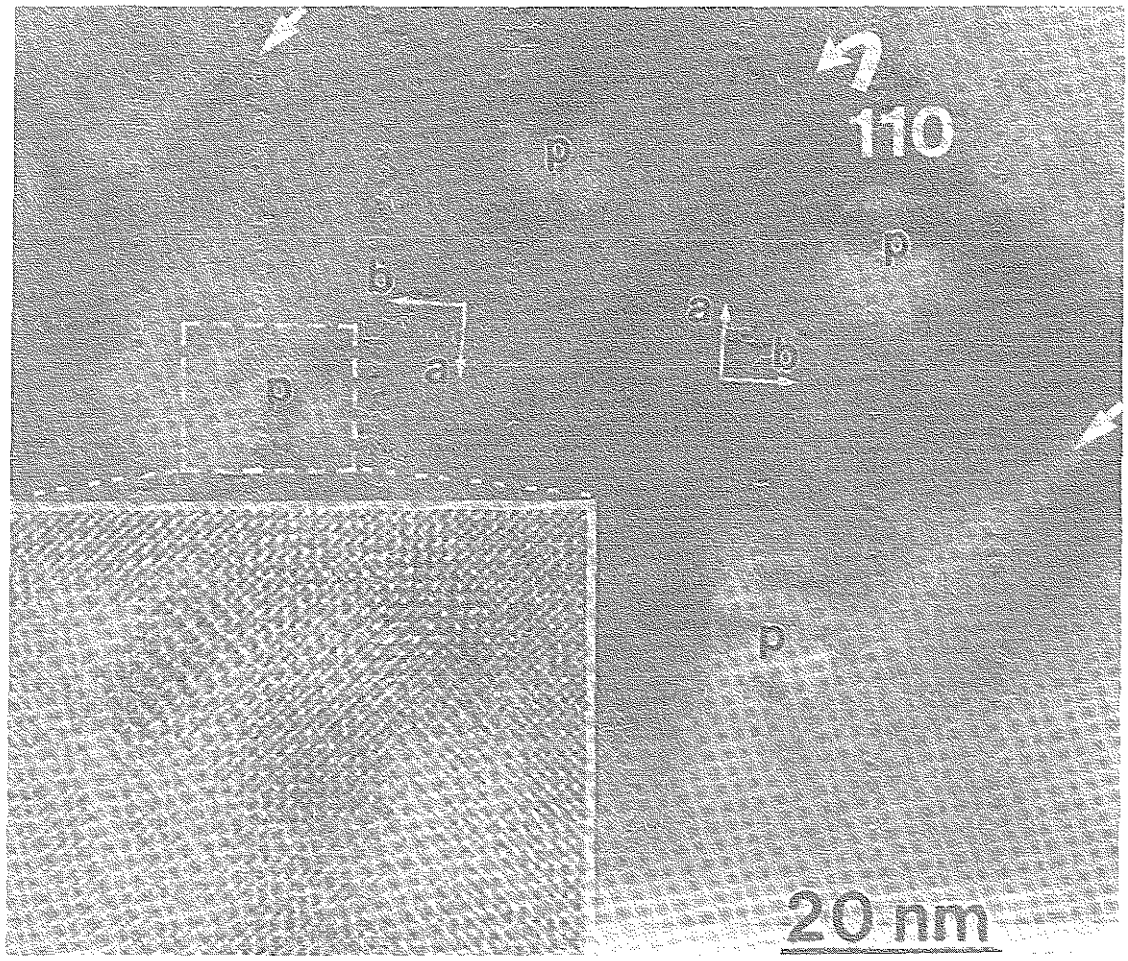


Abb.33 *Plane-View*-Aufnahme einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht. Die weißen Pfeile bezeichnen Zwillingsgrenzen. Eine der mit p bezeichneten Y_2O_3-Ausscheidungen ist vergrößert.

7. Experimentelle Ergebnisse zur Charakterisierung von heteroepitaktischen Schichten auf (100)-$SrTiO_3$

Das Anwendungspotential epitaktischer Einzelschichten der Hochtemperatursupraleiter liegt vor allem im Bereich passiver Bauelemente wie Resonatoren, Verzögerungsleitungen, sowie in Verbindungen zwischen einzelnen Komponenten. Hierzu müssen die Filme lediglich in der gewünschten Weise photolithographisch strukturiert werden.

Für die Herstellung aktiver Bauelemente wie SNS- oder SIS-Josephson-Kontakte (S-Supraleiterschicht, N- normalleitende Schicht) bzw. supraleitenden Quanteninterferometern (SQUIDs) mit Flußtransformatoren oder Feldeffekttransistoren (FETs), aber auch für Überkreuzungen einfacher Leiterbahnen ohne Kurzschlüsse ist eine Mehrlagentechnik erforderlich, die es gestattet, supraleitende und halbleitende bzw. isolierende Materialien übereinander abzuscheiden.

Im Fall der Überkreuzungen wird eine Weitergabe der epitaktischen Orientierung von der unteren Leiterbahn an die obere von dem dazwischenliegenden Isolator gefordert. Dieser darf deswegen nicht chemisch mit dem Supraleiter reagieren, muß einen genügend hohen spezifischen Widerstand und günstige Gitterparameter aufweisen und ein flächendeckendes Wachstum gewährleisten. Diese Forderungen grenzt die möglichen Isolatoren im wesentlichen auf die schon als Substrate Verwendung findenden Materialien ein. Aber auch die unterste Supraleiterschicht muß hierzu bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Sie muß an der Oberfläche kristallin sein und darf keine rauhe Oberfläche aufweisen, die die Epitaxie des nachfolgenden Materials stören oder zu Kurzschlüssen mit der oberen Supraleiterschicht führen könnte. Offensichtlich sollten bei dieser Technik möglichst viele Depositionschritte *in situ* vollzogen werden, um eine Kontamination oder Degradation der Grenzflächen zu vermeiden.

Im Fall von SNS- oder gar SIS-Strukturen sind die Anforderungen an die Materialien noch höher, denn wegen der kurzen Kohärenzlänge kann eine Degradation der Grenzflächen nicht akzeptiert werden, weil sonst der Ordnungsparameter allein schon durch diese Störung vermindert wird. Auch darf die isolierende oder halbleitende Zwischenschicht nicht wie im Fall der Überkreuzungen beliebig dick gewählt werden, um nicht den Fluß der Ladungsträger von einer Elektrode zur anderen zu behindern.

In diesem Kapitel soll die Heteroepitaxie verschiedener halbleitender und isolierender Materialien mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ anhand von Dreifach- und Vielfachschichten, die mit den oben vorgestellten

Charakterisierungsmöglichkeiten untersucht worden sind, diskutiert werden. Zur Herstellung der benötigten Schichten wurde die in Kapitel 4 beschriebene Dreikopfsputteranlage benutzt.

7.1 Auswahl verschiedener halbleitender und isolierender Materialien

7.1.1 $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$

Das Material, welches dem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ chemisch und kristallographisch am nächsten kommt und keine Supraleitung zeigt, ist $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$. Es war das erste Material, das für die Deposition von heteroepitaktischen Schichten mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ insbesondere auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde[141]. Mit Ausnahme des zentralen Pr-Atoms besitzt es chemisch die gleiche Struktur wie $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind durch a = 0,38783 nm, b = 0,39281 nm, c = 11,7186 nm gegeben[142]. Das Material besitzt etwa um 1% bis 1,5% größere Gitterparameter in a- bzw. b- Richtung als $YBa_2Cu_3O_7$; die c-Achsen dieser beiden

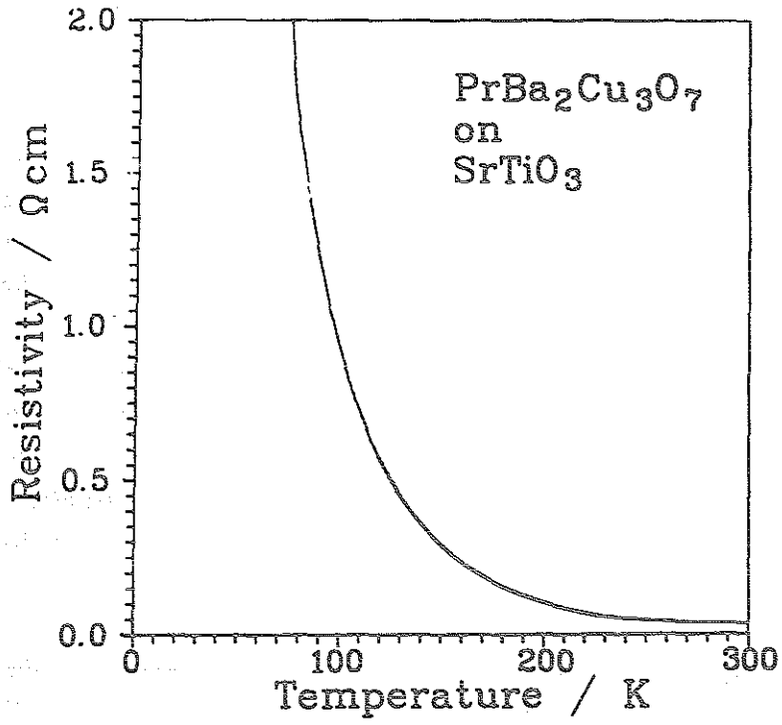


Abb.34 Spezifischer Widerstand einer c-Achsen-orientierten $PrBa_2Cu_3O_7$-Schicht auf (100)-$SrTiO_3$.

Materialien unterscheiden sich nur um 0,3%. Der spezifische Widerstand einer c-Achsen-orientierten Schicht auf einem (100)-$SrTiO_3$-Substrat ist in Abb.34 dargestellt. Demnach besitzt die Verbindung ein halbleiterähnliches Verhalten, wobei der spezifische Widerstand von Raumtemperatur bis 100 K um einen Faktor 100 ansteigt. $YBa_2Cu_3O_7$ besitzt bei 100 K einen etwa 10.000fach geringeren Widerstand. Es gibt verschiedene Begründungen für das Nichtzustandekommen der Supraleitung in $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$. Eine betrachtet die paarbrechende Wirkung des magnetischen Moments des Pr-

Ions[143], eine andere geht davon aus, daß das Pr-Atom im Gegensatz zu den meisten anderen Lanthanid-Ionen die Tendenz hat, in vierfach geladenem Zustand aufzutreten[144 145]; das zusätzlich abgegebene Elektron könnte dann die Ladungsträgerdichte der Löcher innerhalb der Ebenen reduzieren und somit die Supraleitung unterdrücken. Möglicherweise treffen aber auch beide Begründungen zu[146]. Eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht in der Wechselwirkung der f-Zustände des Pr-Ions mit den Cu-d-Zuständen[147].

Um den Widerstand entlang der c-Achsenrichtung einer lateral strukturierten Dreifachschicht der Form $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_{7-x}/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ zu messen, muß man jedoch recht geringe Querschnittsflächen wählen. Eine einfache Abschätzung mit den oben angegebenen Widerstandswerten (die sich allerdings auf den Widerstand entlang der ab-Ebene beziehen) zeigt, daß ein gut meßbarer Widerstand von etwa 1 Ω eine Querschnittsfläche von etwa 20·20 μm^2 erfordert. Diese ist nur durch Photolithographie erreichbar.

Da der spezifische Widerstand dieser Verbindung noch relativ niedrig ist (Vergleich hierzu: kommerziell erhältliches Silizium hat einen spezifischen Widerstand von etwa 2000 Ωcm), ist deshalb auch versucht worden, durch Dotierung diese Verbindung hochohmiger zu machen. Sodtke[128] hat das zweiwertige Cu durch das dreiwertige Ga ersetzt und konnte damit in der Verbindung $PrBa_2(Cu_{1-y}Ga_y)_3O_7$ die Ladungsträgerdichte herabsetzen. Dies resultiert in einer Vergrößerung des spezifischen Widerstandes um 3 Zehnerpotenzen. Eigene Versuche, das zwischenvalente Pr-Atom durch das vierwertige Ce zu ersetzen, um somit die Leitfähigkeit herabzusetzen, scheiterten. Eine Sinterprobe mit der nominellen Stöchiometrie $Pr_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ bestand aus $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und Cer-reichen Fremdphasen, wie durch Pulverdiffraktometrie gezeigt wurde.

Der relativ geringe spezifische Widerstand von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ drückt sich auch in der Tatsache aus, daß man es ohne Schwierigkeiten mit den normalen DC-Sputtermethoden deponieren kann. Die entsprechenden Sintertargets sind auf die gleiche Weise hergestellt worden wie die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Targets. Wegen der höheren Sputterspannung wurde der Strom im Vergleich zur Deposition des Supraleiters erniedrigt, um die Sputterleistung gering zu halten und eine Überhitzung des Targets zu vermeiden. Die Filme wurden bei 150 mA und 270 V hergestellt. Die übrigen Parameter wie Ofentemperatur, Sauerstoffdruck und Abstand wurden beibehalten.

Röntgenstrukturuntersuchungen an mit diesen Parametern hergestellten $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen zeigten, daß diese innerhalb der Auflösung phasenrein und vollständig c-Achsen-orientiert aufgewachsen waren.

Eine Interdiffusion der Pr-Atome in den Supraleiter hinein sollte eine drastische Reduktion der kritischen Stromdichte zur Folge haben, denn schon für $Y_{0,7}Pr_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ wird die Übergangstemperatur auf 60 K vermindert und bei einer sechzigprozentigen Ersetzung des Yttriums durch Praseodym verliert die Verbindung ihre supraleitenden Eigenschaften vollständig. Mit Doppelschichten wurde deswegen eine mögliche Reaktion des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit dem $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$

untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine nur 15 nm dicke $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht zur Hälfte mit einer 55 nm dicken $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht überdeckt. An beiden Hälften wurden die Übergangstemperatur und die kritische Stromdichte gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen konnte keine Degradation der supraleitenden Eigenschaften des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ durch den Einfluß des $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ festgestellt werden. Eine mögliche Interdiffusion während der Deposition muß also auf einen Bereich von sehr viel weniger als 15 nm beschränkt sein. Die Doppelschicht wurde später mit RBS charakterisiert und zeigte einen *Minimum-Yield*-Wert von 10% im Bariumsignal, was auf ein epitaktisches Wachstum auch der oberen $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht schließen läßt. Experimente anderer Gruppen an Übergitter-Vielfachschichten bestätigen diese Ergebnisse[148 149 150 151].

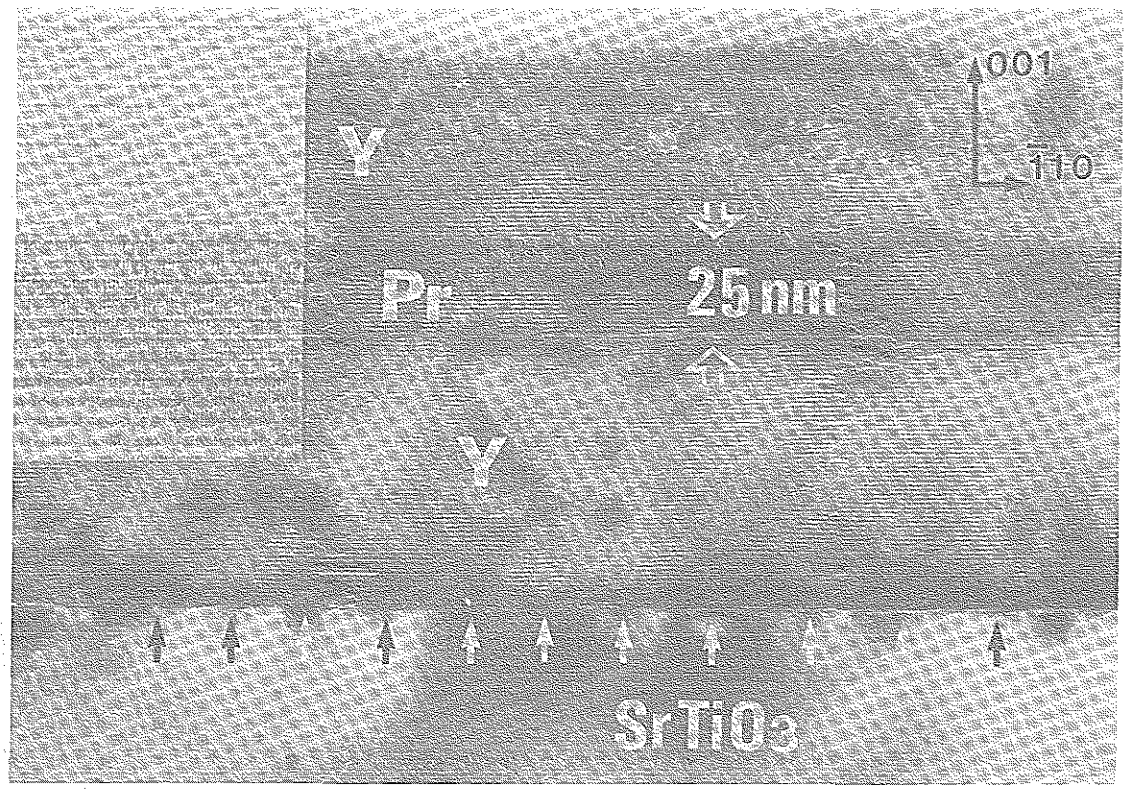


Abb.35 Querschnittpräparierte Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/PrBa_2Cu_3O_{7-x}/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf (100)-$SrTiO_3$.

Abb.35 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer querschnittspräparierten Dreifachschicht auf einem (100)-$SrTiO_3$-Substrat[152]. Die Blickrichtung ist in diesem Fall entlang der [110]-Richtung.

Das Substrat ist eben und zeigt nur wenige Defekte und Stufen an der Oberfläche. Die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht mit einer Dicke von etwa 60 nm wächst abgesehen von Gitterfehlpassungsversetzungen in der Nähe der Grenzfläche (siehe Pfeile) sehr homogen mit wenigen Defekten auf, wie an dem gleichmäßigen Hell-Dunkel-Linienkontrast der Gitterabbildung zu erkennen ist. Hieran schließt sich mit einer durch Gitterverzerrungen etwas verwaschen erscheinenden Grenzfläche die etwa 25 nm dicke $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht an, die ebenfalls ein regelmäßiges Hell-Dunkel-Muster zeigt, aber

von der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht durch ihren dunkleren Gesamtkontrast unterschieden werden kann. Hierfür wird in erster Linie die unterschiedliche Phasenverschiebung der Elektronenwellen am Pr- bzw. Y- Atom verantwortlich gemacht. Die Grenzfläche zur oberen supraleitenden Schicht wird wegen der geringeren Verspannung der Probe besser abgebildet und erscheint in dieser Darstellung sehr scharf. Eine Vergrößerung einer Stelle dieser Grenzfläche ist in der Teilabbildung dargestellt. Man erkennt, daß sich der Kontrastwechsel von einer Einheitszelle auf die andere vollzieht, was das Fehlen einer Interdiffusion in c-Achsen-Richtung auch bei den hohen Substrattemperaturen nahelegt. Die Pfeile an der Grenzfläche zum Substrat bezeichnen die Orte von in regelmäßigen Abständen auftauchenden Fehlpassungsversetzungen, die bei höherer Vergrößerung nachgewiesen werden konnten. Hierbei handelte es sich meist um Partialversetzungen, die von Stapelfehlern begleitet sind und sich etwa 2 - 3 nm von der Grenzfläche befinden. Zur weiteren Untersuchung der Interdiffusion wurde nahe an der Grenzfläche eine EDX-Analyse mit einem Elektronenstrahl von 10 nm Durchmesser durchgeführt. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte in den $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten kein Praseodym bzw. in den $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten kein Yttrium nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde auch eine Modulation des Kontrastes an der Grenzfläche innerhalb der $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht festgestellt, die auf eine Ordnungsstruktur im Sauerstoffuntergitter hindeutet. Die Bildung dieser Ordnungsstruktur geht einher mit einer Relaxation des wegen der unterschiedlichen Gitterparameter unter Spannung stehenden $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf Jia *et al.*[153] verwiesen.

7.1.2 $Nd_{2-x}(Ce,Sr)_xCuO_4$

Diese Verbindungen leiten sich vom Nd_2CuO_4 her, dessen tetragonale Einheitszelle in Abb.36 wiedergegeben ist. Die Gitterparameter betragen a = b = 0,3937 nm und c = 1,215 nm. Die

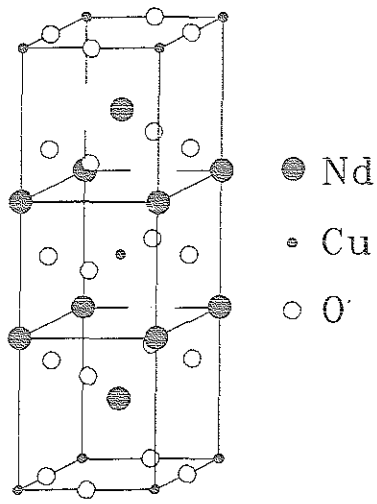


Abb.36 Einheitszelle von Nd_2CuO_4. Die Verbindung weist CuO_2-Ebenen, aber keine CuO-Ketten auf.

c-Achse dieses Materials weist mit etwa 4% die größte Abweichung im Vergleich zu den Achsen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf. Im sauerstoffreduzierten Zustand zeigt $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ Supraleitung bei 20 K. Bei den verwendeten Beladungsprozessen ist die Verbindung allerdings vollständig mit Sauerstoff beladen und zeigt ein halbleitendes Verhalten mit einem noch geringeren spezifischen Widerstand als $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$. Gross *et al.*[154] stellten heteroepitaktische Vielfachschichten dieser Verbindung mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ her, um durch den kleineren Gitterparameter die Supraleiterschicht unter laterale Kompression zu setzen und erzielten eine Erhöhung der kritischen Stromdichte. Eine entsprechende Dreifachschicht wurde auch im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und mit RBS analysiert. Die Verringerung der Rückstreuausbeute auf 7% im *Channeling*-Spektrum für das Bariumsignal der oberen Schicht bestätigt das gute epitaktische Wachstum des Supraleiters mit dieser Verbindung[155].

Durch Dotierung mit Löchern kann der spezifische Widerstand dieser Verbindung heraufgesetzt werden[156]. Dazu wird das vierwertige Ce durch das zweiwertige Sr ersetzt. Das benötigte Target wurde ähnlich wie bei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ aus den entsprechenden Oxiden und Karbonaten hergestellt und unter den gleichen Bedingungen gesintert. Abb.37 zeigt den Widerstandsverlauf einer 100 nm dicken $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$-Schicht, die durch DC-Sputtern auf $SrTiO_3$ abgeschieden wurde. Der spezifische Widerstand ist etwa zwei Größenordnung höher als der von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$. Die Rückstreuausbeute beim *Channeling* lag bei 2,5% für das Neodymsignal, was auf eine gute Epitaxie der Schicht schließen läßt. Der Widerstand dieser Verbindung läßt die Deposition mit Hilfe des DC-Sputterns gerade noch zu; der Widerstand des Targets für Stromtransport

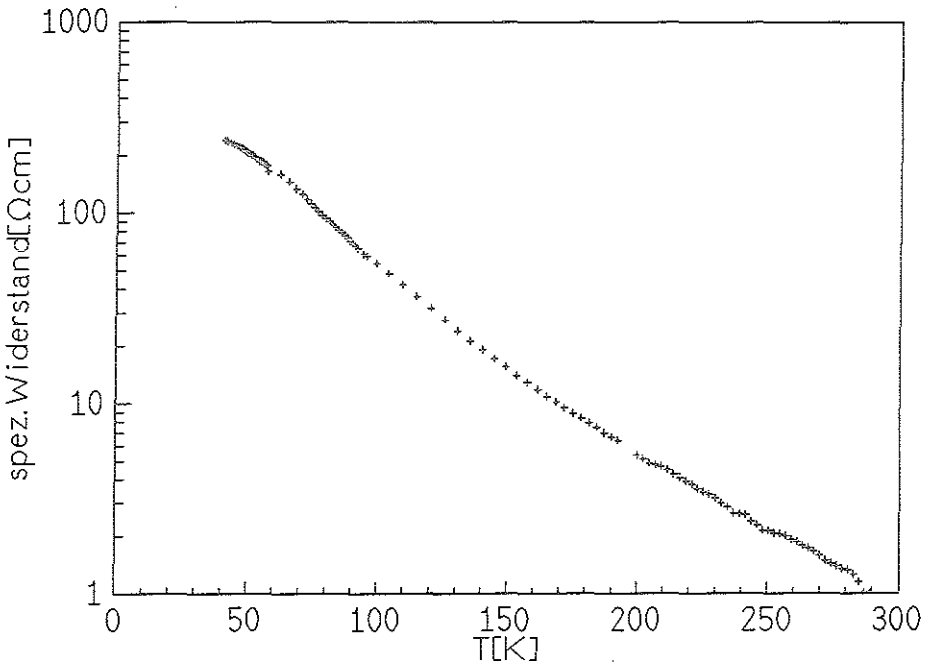


Abb.37 Spezifischer Widerstand einer c-Achsen-orientierten $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$-Schicht auf (100)-$SrTiO_3$. Bei Raumtemperatur ergibt sich etwa der Wert für $PrBa_2Cu_3O_7$ bei 100 K.

entlang seiner Dickenrichtung liegt in der gleichen Größenordnung wie der des Plasmas (jeweils ungefähr 1 kΩ). Materialien mit noch höherem Widerstand werden sich mit der Hochdrucksputtermethode wohl nur mit Hochfrequenz sputtern lassen.

Die im folgende diskutierten Materialien lassen sich nur im RF-Sputterbetrieb deponieren, weil ihre spezifischen Widerstände zu hoch sind für einen Stromtransport durch ein entsprechendes Target hindurch. Die Depositionsraten fielen mit 20 nm bis 40 nm pro Stunde geringer aus als bei den oben beschriebenen Materialien. Die Schichtqualität hing im wesentlichen nur von der Depositionstemperatur ab, so daß die Optimierung sich weniger aufwendig gestaltete als beim Supraleiter.

7.1.3 $CaNdAlO_4$

Die Struktur dieser Verbindung ist verwandt mit der des K_2NiF_4, und ist in Abb.38 dargestellt. Es handelt sich um eine tetragonale Verbindung mit den Gitterparametern a = b = 0,3688 nm und c = 1,215 nm. Die Gitterfehlpassung zum $YBa_2Cu_3O_7$ beträgt etwa -3,5% zur a-Achse, -5% zur b-Achse und 4% zur c-Achse. Dieses Material wurde von Berkowski *et al.*[97] als Substratmaterial

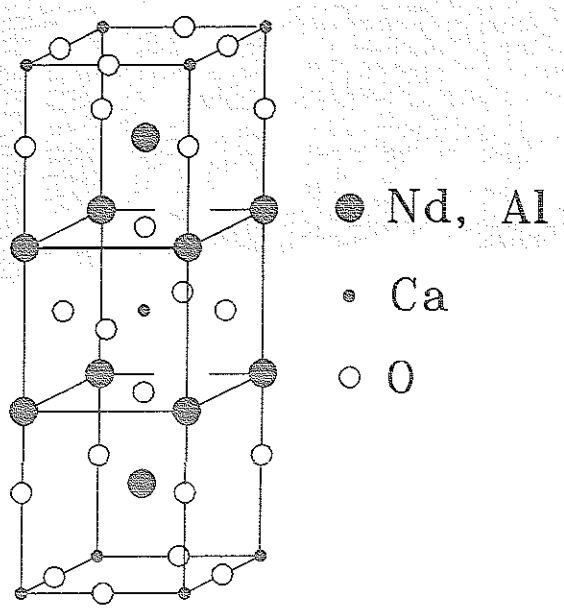


Abb.38 Einheitszelle on $CaNdAlO_4$, welche eine K_2NiF_4-Struktur besitzt (Al, Nd ≡ K; Ca ≡ Ni; O ≡ F)

vorgeschlagen. Aufgrund der dem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ähnlichen Gitterparameter und der zweidimensionalen Struktur erwartet man ein homogenes epitaktisches Wachstum der entsprechenden heteroepitaktischen Schichten. Das Target wurde aus Nd_2O_3, $CaCO_3$ und CuO durch Calcinieren bei 900°C, zweimaliges Zermahlen, Pressen und Sintern bei 1400°C hergestellt. Wegen des hohen spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur ließ sich diese Verbindung nur mit Hochfrequenz sputtern. Die Sputterparameter wie Ofentemperatur, Druck und Abstand waren etwa die gleichen wie bei den mit Gleichstrom gesputterten Materialien.

Eine auf diese Weise hergestellte heteroepitaktische Schicht mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf einem (100)-$SrTiO_3$-Substrat ist in Abb.39 im Querschnitt zu sehen. Die auf dem Substrat als erstes aufgebrachte $CaNdAlO_4$-Schicht (Ca) wächst mit sehr vielen Verzerrungen auf, wie an dem unregelmäßigen Kontrast zu erkennen ist. Hieran schließt sich eine c-Achsen-orientierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht an. Die durch ihren typischen, die Schichtstruktur repräsentierenden Hell-Dunkel-Kontrast zu erkennen ist.

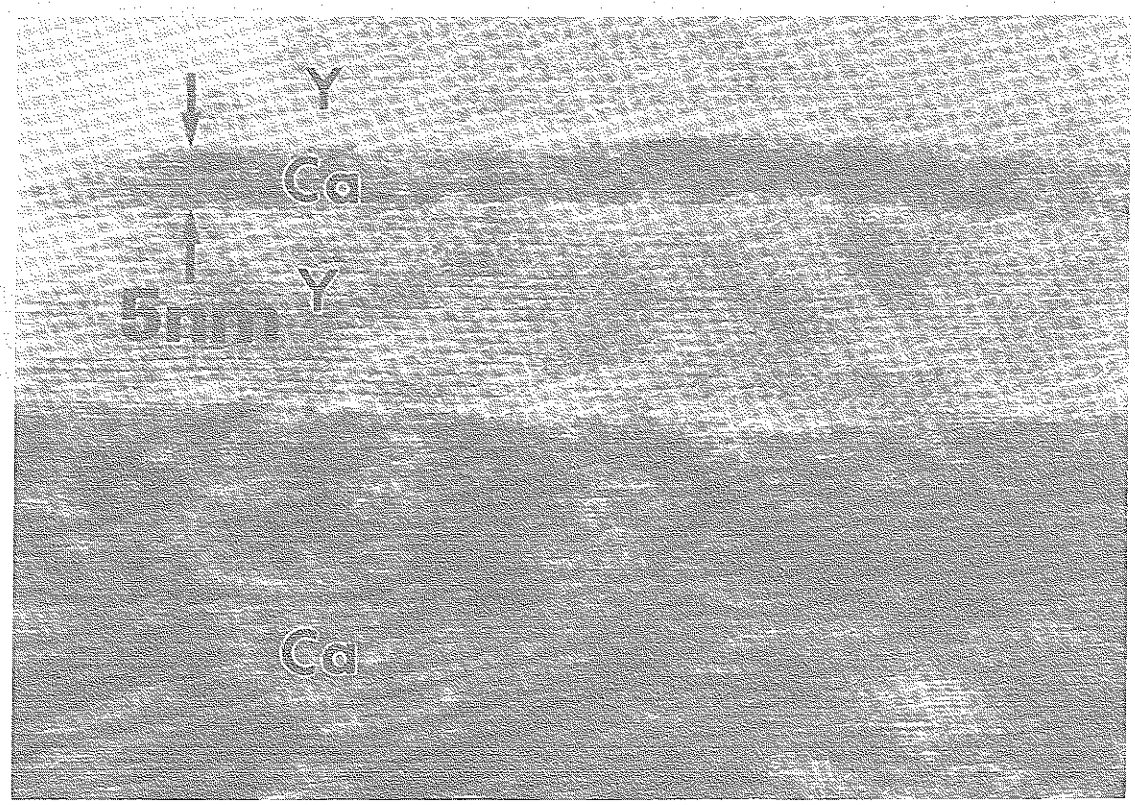


Abb.39 Vielfachschicht auf (100)-$SrTiO_3$, bestehend aus einer Pufferschicht $CaNdAlO_4$ (Ca) und einer Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/CaNdAlO_4/YBa_2Cu_3O_7$ (Y-Ca-Y)

Eine Zwischenschicht aus $CaNdAlO_4$ trennt die im weiteren aufgewachsene Supraleiterschicht von der unteren. Genau wie der Supraleiter wächst die Verbindung c-Achsen-orientiert auf. Dieses Ergebnis war allerdings nicht reproduzierbar. Bei einem ähnlichen Versuch wuchs $CaNdAlO_4$ a-Achsen-orientiert auf und zeigte an einigen Stellen Einschlüsse von kubischen Fremdphasen, wahrscheinlich $NdAlO_3$, die durch Elektronenbeugung auch in der unteren Schicht in dieser Abbildung nachgewiesen werden konnten[157]. Wegen dieser Eigenschaften wurde auf die weitere Untersuchung dieses Systems verzichtet.

7.1.4 $BaTiO_3$

Bei $BaTiO_3$ handelt es sich um ein Perowskit mit geringer orthorhombischer Verzerrung. Der Gitterparameter von $BaTiO_3$ beträgt bei Raumtemperatur 0,403 nm und liegt damit um 4 % höher als der aus den a- und b-Achsen gemittelte Gitterparameter von $YBa_2Cu_3O_7$. $BaTiO_3$ besitzt mit $19 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} einen relativ großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und –wegen seiner ferroelektrischen Eigenschaften– eine hohe temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante. Letzteres macht

dieses Material für Ladungsspeicherzellen in der Siliziumtechnologie interessant. Iijima *et al.*[158] stellten als erste epitaktische $BaTiO_3$-Filme auf $SrTiO_3$ her mit einer Rockingkurvenbreite des (200)-Reflexes von 0,7°.

Ausschlaggebend für die Untersuchung von heteroepitaktischen Vielfachschichten von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $BaTiO_3$ war die Annahme, daß es durch $BaTiO_3$ zu einer nur geringen Kontamination und Degradation der supraleitenden Eigenschaften des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kommen kann, da Barium auch im Supraleiter vorhanden ist. Talik *et al.*[159] und Schilling *et al.*[160] haben im übrigen gezeigt, daß Ti keinen schädlichen Einfluß auf die Supraleitung ausübt. Das Target wurde durch die üblichen chemischen Reaktionen aus $BaCO_3$ und TiO_2 hergestellt. Die optimale Sintertemperatur betrug 1250°C. Höhere Temperaturen führten zu einem Zerfließen des Targets. Die Depositionstemperaturen wurden vom Supraleiter übernommen.

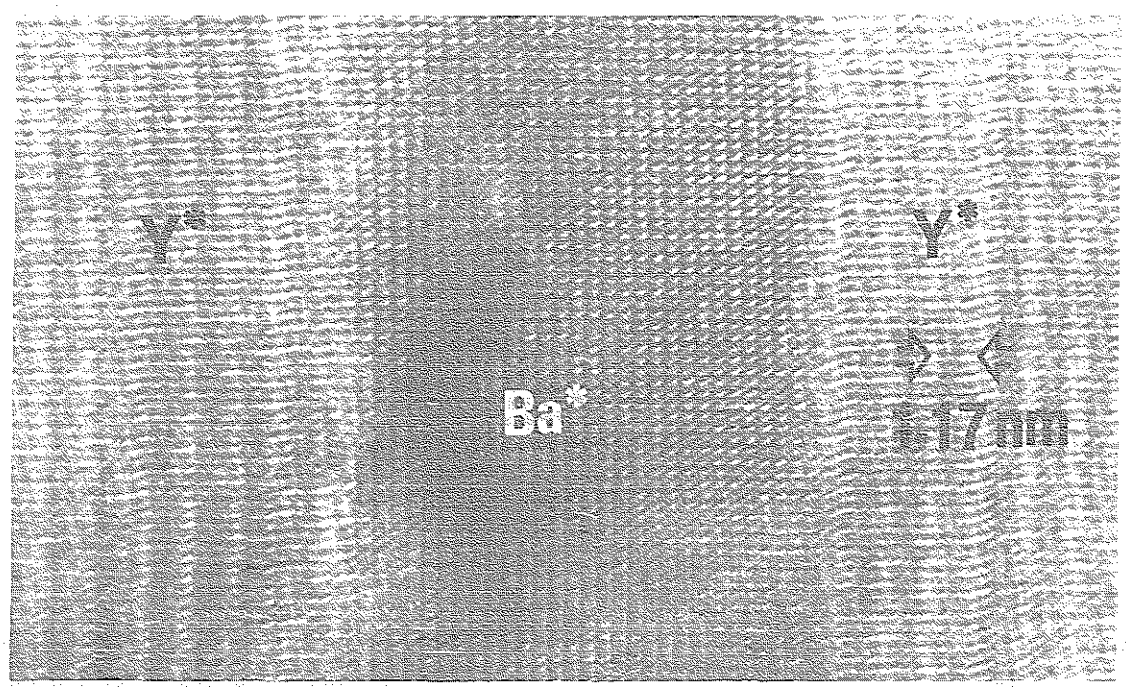


Abb.40 Querschnittpräparierte Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/BaTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$, mit c-Achsen-orientierten Supraleiterschichten (Y^*)

Abb.40 zeigt die elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme einer Dreifachschicht auf (100)-$SrTiO_3$. Der Supraleiter (abgekürzt mit Y^*) ist wiederum in beiden Schichten c-Achsen-orientiert aufgewachsen. Die etwa 12 nm dicke $BaTiO_3$-Schicht (Ba^*) ist im mittleren Bereich durch ihren unterschiedlichen Kontrast und ihre kubische Struktur zu erkennen. Das Gitter des $BaTiO_3$ selbst zeigt eine geringe Defektdichte. Eine genaue Betrachtung der Grenzfläche zwischen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $BaTiO_3$ zeigt wegen der doch relativ großen Fehlpassung zwischen diesen beiden Materialien stark verzerrte Bereiche.

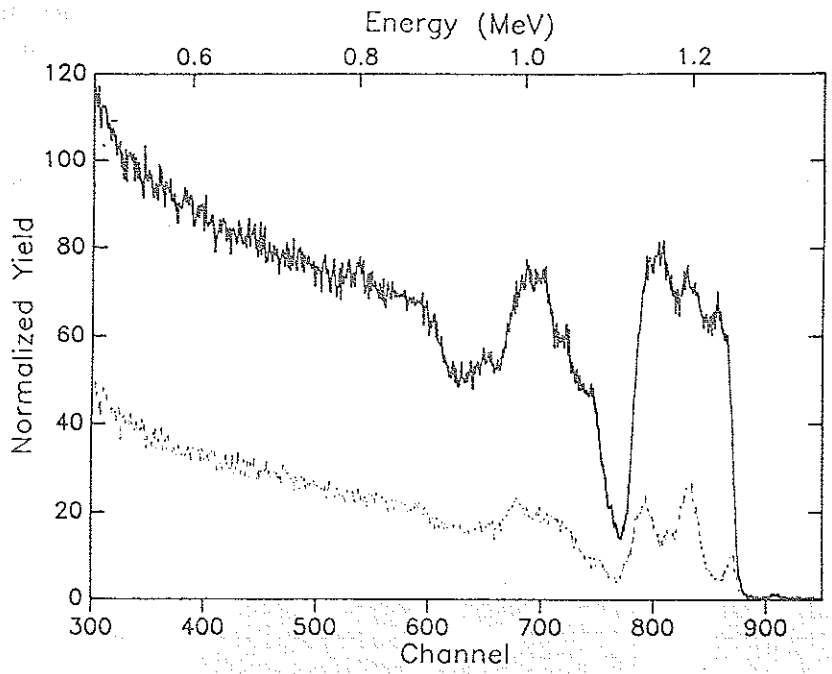


Abb.41 RBS-Spektrum der $YBa_2Cu_3O_{7-x}/BaTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Dreifachschicht. Die Rückstreuausbeute beträgt 7% bei Parallelstellung des He-Ionenstrahls mit der [001]-Richtung.

Dies läßt sich auch in dem zugehörigen RBS-Spektrum in Abb.41 nachvollziehen. Der Wert des *Minimum Yield* für das Bariumsignal der oberen Schicht beträgt 7%. Das Bariumsignal der mittleren Schicht ist demgegenüber sehr stark erhöht, was auf eine vermehrte Rückstreuung der Heliumionen an der Grenzfläche zum $BaTiO_3$ schließen läßt. Diese kommt wahrscheinlich durch die oben angesprochenen Verzerrungen zustande. $BaTiO_3$-Schichten werden in Kap. 10 noch in ihrer Rolle als Epitaxievermittler zwischen MgO und $SrTiO_3$ beschrieben.

7.1.5 $SrTiO_3$

Wegen der großen Fehlpassung von $BaTiO_3$ zum Supraleiter wurde das besser an den Supraleiter angepaßte $SrTiO_3$ ebenfalls zur Deposition von heteroepitaktischen Schichten eingesetzt. Die Struktur und die Gitterparameter des Materials wurden schon in Kap. 3 angegeben. Die geringere Fehlpassung zum $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ von nur 1-2% läßt eine gute Epitaxie erwarten. Auch haben die Versuche von Schubert[134] an sehr dünnen Schichten auf $SrTiO_3$-Substraten gezeigt, daß von diesem Material nur eine sehr geringe Kontamination ausgehen kann. Matsubara *et al.*[161] haben durch Magnetron-Sputtern $SrTiO_3$- und $BaTiO_3$-Schichten erhalten. Kingston *et al.*[162] und Leiste[163] haben heteroepitaktische Vielfachschichten dieses Materials mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ hergestellt.

Das für diese Zwecke benutzte Target wurde aus $SrCO_3$ und TiO_2 hergestellt. Die optimale Sintertemperatur lag 200°C höher als beim $BaTiO_3$, nämlich bei 1450°C. Die Depositionstemperatur für $SrTiO_3$ unterschied sich nicht von der, die für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ benutzt wird.

Eine Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurde bei einer Ofentemperatur von 860°C hergestellt und anschließend mit RBS untersucht. Es wurde ein *Minimum-Yield*-Wert von 8% für das Bariumsignal der oberen Schicht gemessen.

Es wurden zwei heteroepitaktische Schichten hergestellt, um das Wachstumsverhalten des $SrTiO_3$ zwischen zwei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten mit Hilfe der Elektronenmikroskopie zu untersuchen[164]. Abb.42 zeigt eine Übersichtsaufnahme einer Dreifachschicht auf $SrTiO_3$ mit Blickrichtung entlang der [100]-Richtung. Die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten sind c-Achsen-orientiert aufgewachsen und haben

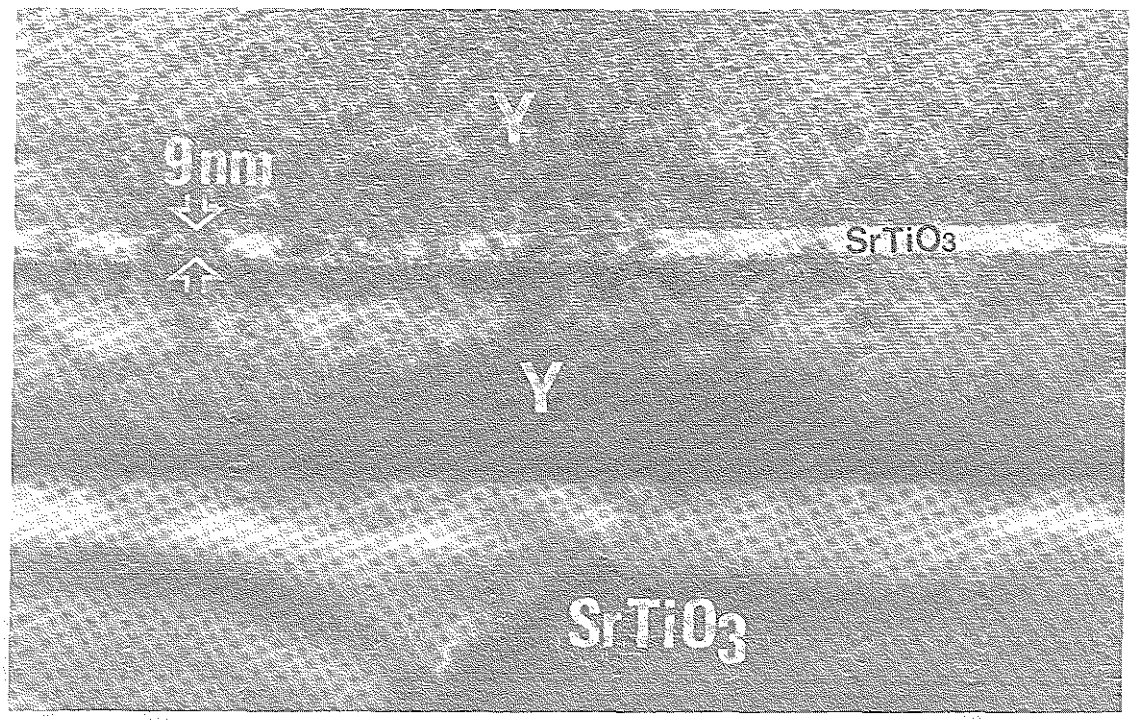


Abb.42 Querschnittpräparierte Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf (100)-$SrTiO_3$. Die etwa 9 nm dicke $SrTiO_3$-Schicht weist eine homogene Dicke auf.

Schichtdicken von etwa 70 nm bzw. 80 nm. Die dazwischenliegende $SrTiO_3$-Schicht mit einer Schichtdicke von 9 nm ist an ihrem unterschiedlichen Kontrast zu erkennen. Ihre Dicke variiert lateral nur sehr wenig; auf der untersuchten Probenlänge von 2 μm konnte keine Unterbrechung der Isolatorschicht festgestellt werden. Korngrenzen innerhalb des $SrTiO_3$ konnten nicht beobachtet werden. Die Schichtstruktur wird durch eine amorphe Deckschicht abgeschlossen, um auch noch die obersten kristallinen Schichtbereiche zu schützen und damit untersuchen zu können.

Abb.43 zeigt eine Vergrößerung eines Teilbereiches von Abb.42. Die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Struktur der unteren Schicht kann durch ihren Gitterparameter von 1,17 nm identifiziert werden. Die Perowskitstruktur des $SrTiO_3$ ist atomar aufgelöst. Die $<100>$-Richtungen des $SrTiO_3$ sind parallel zu denen des Supraleiters. Die Grenzfläche der unteren $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht ist nicht flach sondern

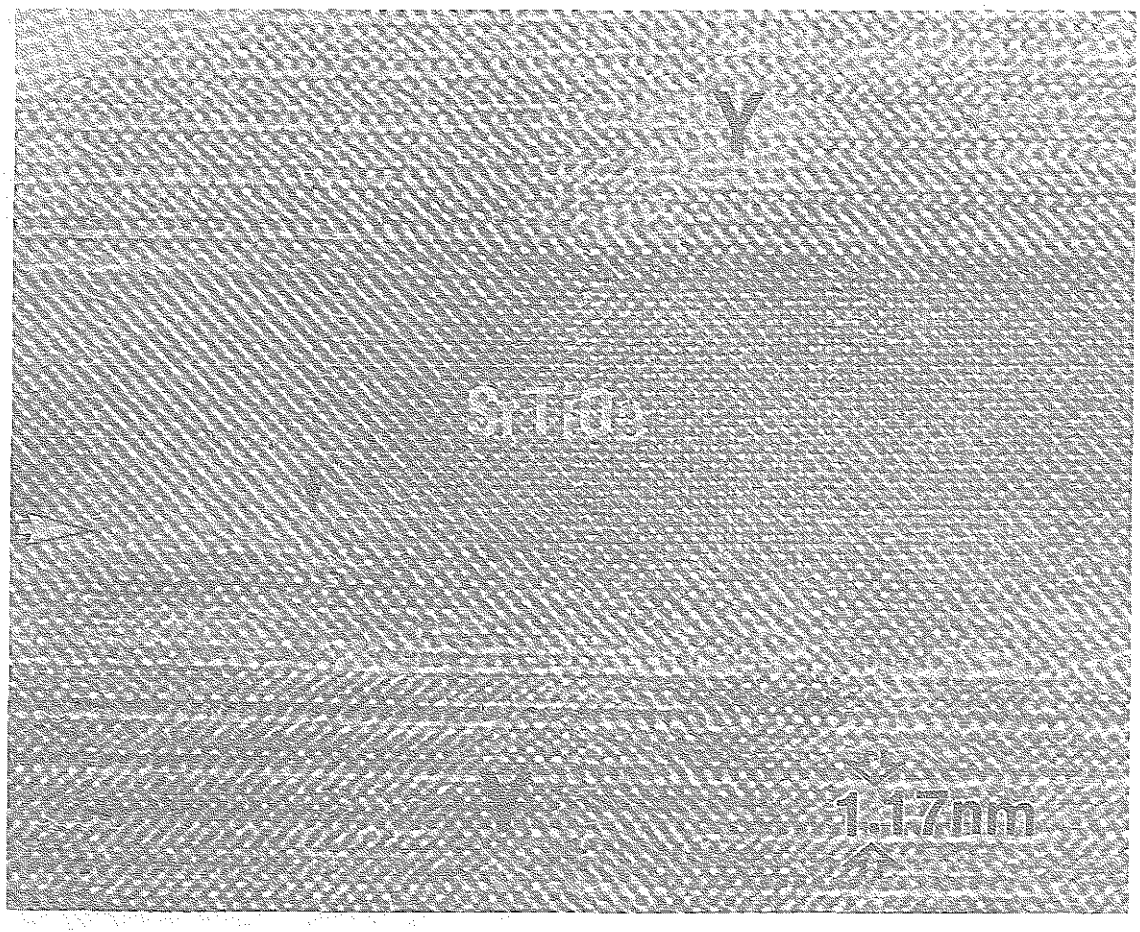


Abb.43 Vergrößerte Abbildung der $SrTiO_3$-Schicht aus Abb.42. Die beiden Pfeile kennzeichnen eine Stufe in der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht, die von $SrTiO_3$ überwachsen wird.

weist, wie im linken Teil des Bildes zu sehen ist, Stufen von der Höhe zweier Einheitszellen auf. Das $SrTiO_3$ kann diese Unregelmäßigkeit durch das Einfügen eines Stapelfehlers ausgleichen, um dann unverzerrt weiterzuwachsen. Die obere Grenzfläche zum $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist deshalb glatter als die erste. Im Gegensatz zu der mit $BaTiO_3$ hergestellten Dreifachschicht (Abb.40) ist die Grenzfläche weniger stark verzerrt.

Eine andere Probe mit $SrTiO_3$-Zwischenschichten von 3 nm bzw. 20 nm wurde auf ähnliche Art hergestellt wie die obige. Abb.44 zeigt den Teilbereich mit der dünneren $SrTiO_3$-Schicht. Auch sie ist geschlossen und bedeckt die untere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht sehr homogen. Trotzdem bildet der Isolator an der oberen Grenzfläche Stufen von der Höhe einer Einheitszelle. Drei dieser Stufen sind in dieser Abbildung mit schwarzen Dreiecken markiert. Sie sind Ausgangspunkte von Antiphasengrenzen, die bis zu etwa 20 nm in die obere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht hineinragen. Eine dieser Antiphasengrenzen läuft in einen a-Achsen-orientierten Einschluß aus, der aber im Gegensatz zu normalerweise beobachteten a-Achsen-Körnern sich nicht nach oben hin vergrößert, sondern von c-Achsen-orientiertem Material überwachsen wird. Zwei Stapelfehler mit der lokalen Stöchiometrie der 224-Phase ($Y_2Ba_2Cu_4O_x$) sind durch schwarze Pfeile gekennzeichnet; sie werden durch die Antiphasengrenzen terminiert.

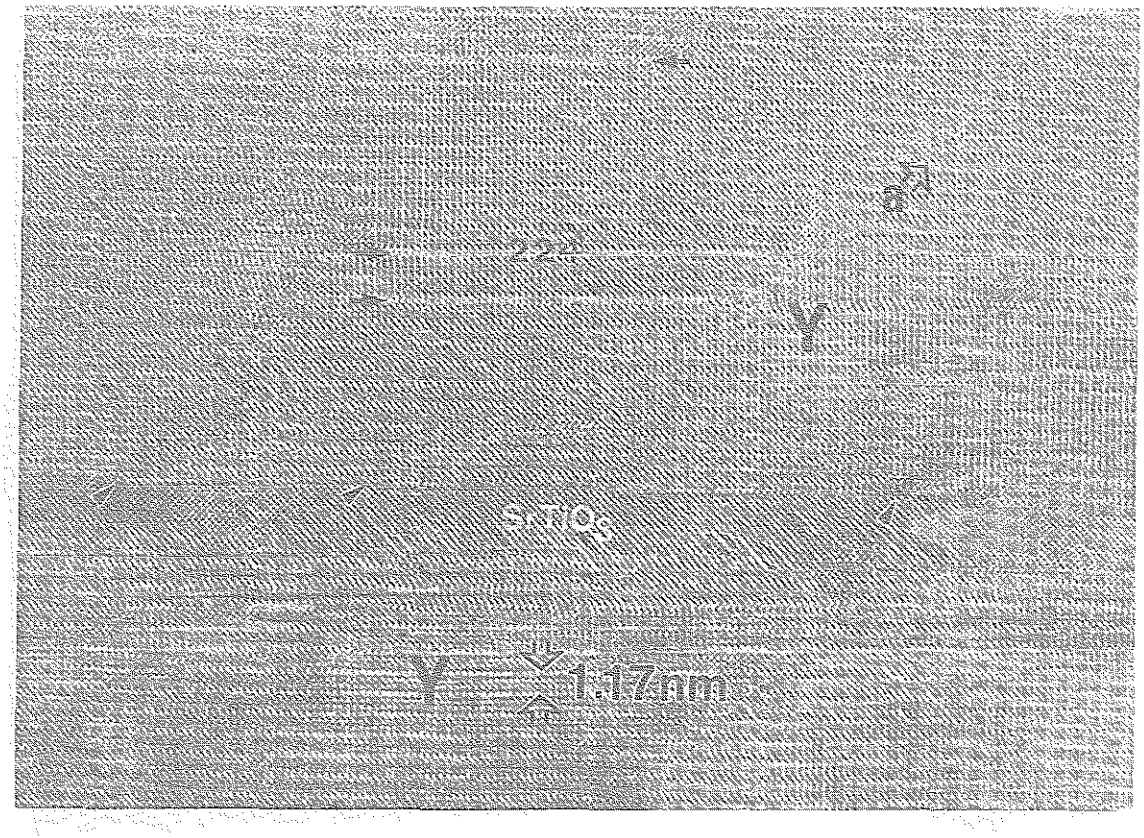


Abb.44 Querschnittpräparierte Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Schwarze Pfeilköpfe zeigen Stufen auf dem $SrTiO_3$, von denen Antiphasengrenzen ausgehen.

Im allgemeinen sah die dünnere Schicht bei dieser Untersuchung wie in Abb.43 dargestellt aus. In einigen Bereichen wurden jedoch a-Achsen-orientierte Einschlüsse gefunden, wie sie Abb.45 zeigt. (Die c-Achsen-Richtungen sind durch Pfeile gekennzeichnet.) Die untere $SrTiO_3$-Schicht überdeckt das c-Achsen-orientierte Material und das a-Achsen-Material sehr homogen. Durch die unterschiedlichen Wachstumsraten für a- bzw. c-Achsen-Material befindet sich die Grenzfläche des a-Achsen-orientierten Korns 15 nm über dem des c-Achsen-Materials und zwei Stufen werden an den Korngrenzen induziert. Die Stufe auf der rechten Seite des Bildes hat einen nur geringen Winkel und kann von der $SrTiO_3$-Schicht homogen überdeckt werden, während die Stufe auf der linken Seite offensichtlich zu steil ist und das Wachstum der $SrTiO_3$-Schicht unterbrochen hat. Bei der Deposition der nächsten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wird dieser a-Achsen-Wachstumsmodus an die Schicht weitergegeben; das a-Achsen Korn wächst weiter und kann erst durch die zweite $SrTiO_3$-Schicht (oberer Bildbereich) aufgehalten werden -vermutlich, weil sie eine größere Dicke als die Stufenhöhe des a-Achsen-Bereiches besitzt. Die obere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wächst wieder c-Achsen-orientiert.

Das Teilbild auf der rechten Seite von Abb.45 zeigt eine Vergrößerung des Grenzbereiches zwischen a-Achsen und c-Achsen-Material und der mittleren $SrTiO_3$-Schicht. Es zeigt, daß die Grenzfläche zwischen dem a-Achsen-Material und der $SrTiO_3$-Schicht sehr flach ist und eine geringe Rauhigkeit aufweist.

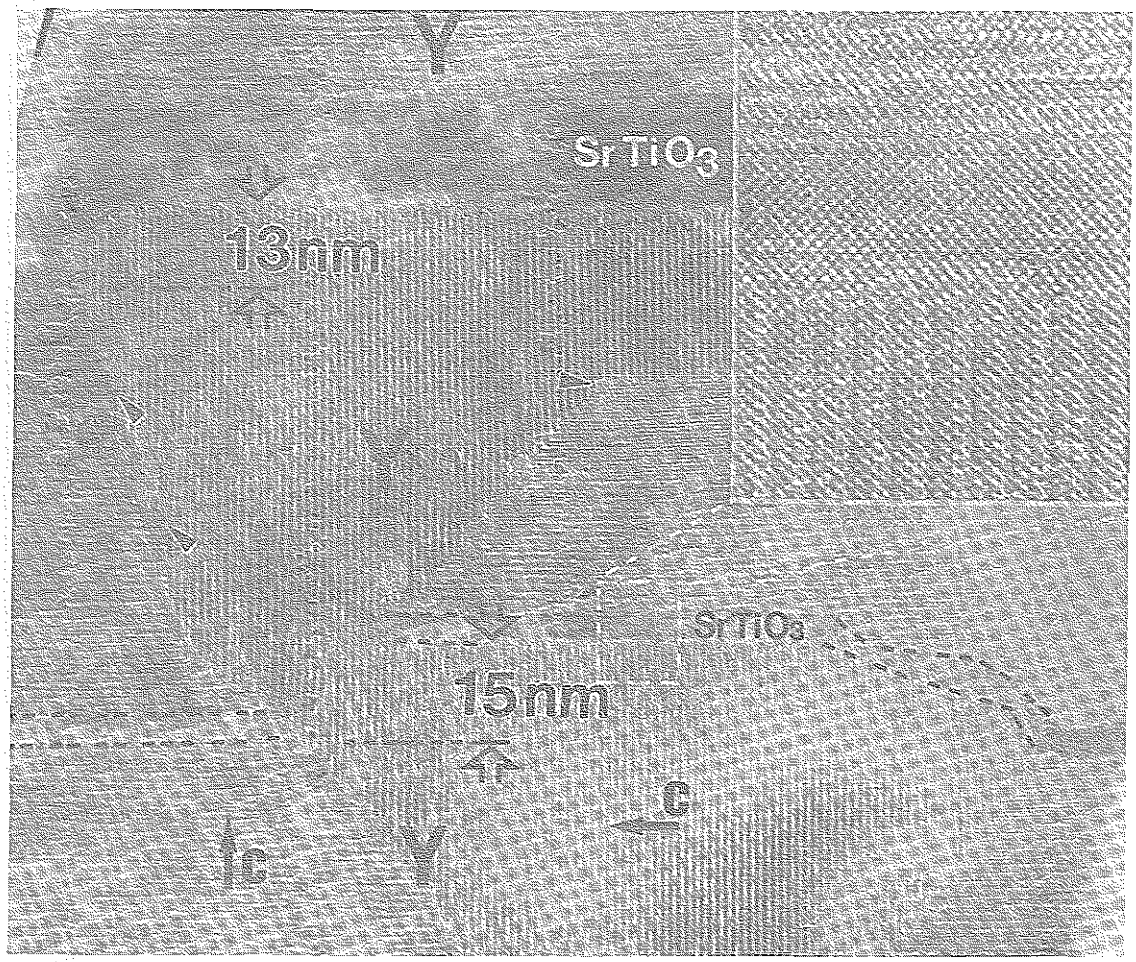


Abb.45 Querschnittpräparierte Vielfachschicht von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $SrTiO_3$ mit Dicken von 4 nm und 20 nm. Ein a-Achsen-orientiertes Korn im Supraleiter kann nur durch die 20 nm dicke Schicht aufgehalten werden.

Abb.46 zeigt einen "Kurzschluß" der 4 nm dicken $SrTiO_3$-Schicht durch die beiden supraleitenden Schichten an einer anderen Stelle der Probe. Dieser Kurzschluß (zur Übersichtlichkeit im Bild abgegrenzt durch die unterbrochene weiße Linie) ist etwa 8 nm breit. Die Gitterabbildung innerhalb dieses Bereiches läßt sich nicht eindeutig nur mit $SrTiO_3$ oder $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in Verbindung bringen. Eine Ursache für diese Diskontinuität konnte in der näheren Umgebung nicht gefunden werden.

Wegen des durch die Elektronenmikroskopie belegten guten epitaktischen Wachstums der Schichten wurden elektrische Messungen an Überkreuzungen durchgeführt, um die Isolationseigenschaften von $SrTiO_3$ zwischen zwei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Streifen zu untersuchen. Abb.47 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Struktur, aufgenommen bei 1000facher Vergrößerung. Die Querschnittfläche von $20 \cdot 20\ \mu m^2$ erscheint frei von Ausscheidungen oder anderen Unregelmäßigkeiten, die zu einem Kurzschluß zwischen der unteren und der oberen Elektrode führen könnten. Die untere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Elektrode wurde nach dem in Kapitel 4 beschriebenen photolithographischen Prozeß mit anschließendem Ätzen in Brom-Äthanol-Lösung hergestellt, um die

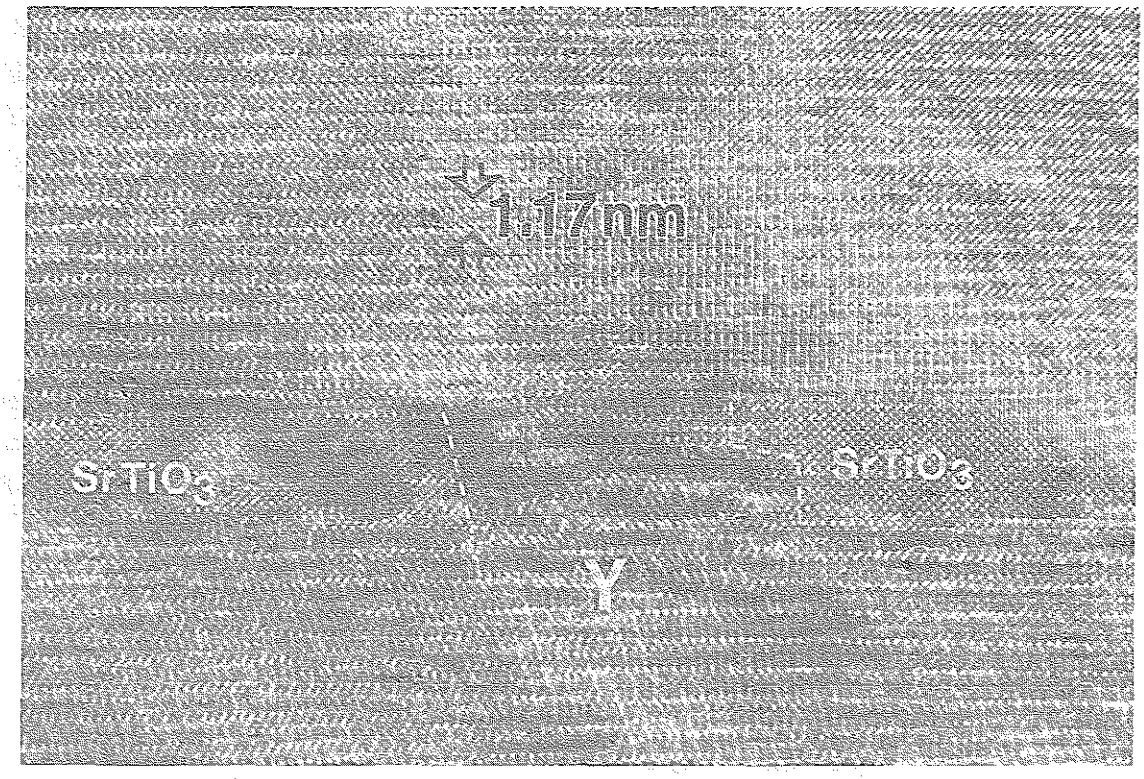


Abb.46 Diskontinuität in der etwa 4 nm dicken $SrTiO_3$-Schicht, zur Verdeutlichung durch weiße Linien abgegrenzt.

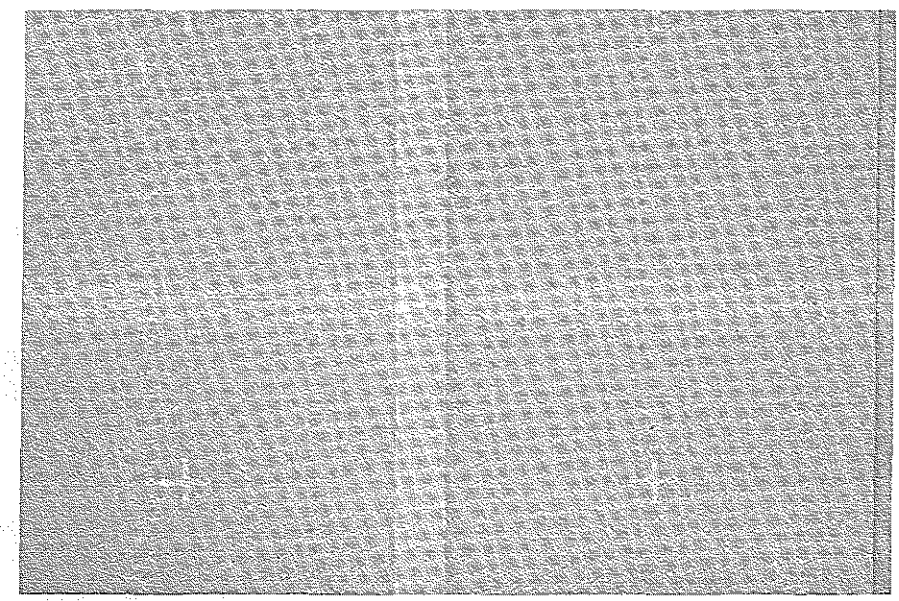


Abb.47 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Überkreuzung zweier $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten mit $SrTiO_3$ als isolierender Zwischenschicht. Die Breite der Linien beträgt etwa 3 μm.

Ausbildung von scharfen Kanten zu vermeiden. Die etwa 160 nm dicke $SrTiO_3$-Schicht wurde durch eine Schattenmaske aus Titan aufgesputtert, die hierauf folgende $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wurde wieder photolithographisch strukturiert, diesmal in Verbindung mit Ionenstrahlstrukturierung.

Die Vierpunktmessung der einzelnen Elektroden zeigte, daß ihre supraleitenden Eigenschaften nicht durch die photolithographische Behandlung gelitten hatten. Insbesondere wurde eine kritische Temperatur von 90 K für die untere und obere Elektrode gemessen. Der Widerstand der durch die Isolatorschicht konnte nur bei Raumtemperatur bestimmt werden. Es ergab sich ein Wert in der Größenordnug von etwa 1 GΩ, bei Verringerung der Temperatur wurde der Meßbereich überschritten. Eine Isolation der beiden supraleitenden Kontakte durch $SrTiO_3$-Schicht wurde somit erreicht.

7.1.6 CeO_2

CeO_2 besitzt eine CaF_2-Struktur, welche in Abb.48 dargestellt ist. Dieses kubisches Material besitzt eine Gitterkonstante von 0,5411 nm. Wu *et al.*[165] konnten zeigen, daß (100)-orientierte Schichten sich auf (100)-$LaAlO_3$ und (100)-YSZ abscheiden lassen und auf dem für Hochfrequenzanwendungen zu favorisierenden $(1\bar{1}02)$-Saphir als Pufferschicht eingesetzt werden

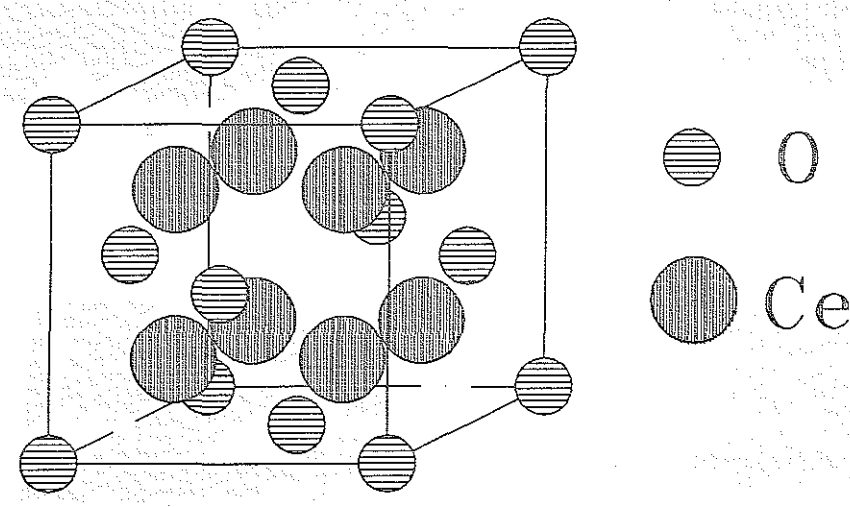


Abb.48 Einheitszelle von CeO_2 (CaF_2-Struktur). Die größer dargestellten Kugeln entsprechen den Ce- bzw. Ca-Atomen.

können. CeO_2-Pufferschichten für Saphir und Dreifachschichten mit diesem Material sind ebenfalls von Grant *et al.*[166] hergestellt worden. Wördenweber[167] produzierte solche CeO_2-Schichten auf Saphir mit einem *Minimum-Yield*-Wert von unter 2%.

Der Gitterparameter dieses Materials ist nur scheinbar ungünstig für die Deposition von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Durch eine Rotation in der Basalebene um 45° läßt sich der Gitterparameterunterschied auf 0,16% bzw. 1,7% entlang der a- bzw. b- Achse reduzieren. Die Orientierung lautet somit $[110]CeO_2//[100]YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Von dieser Drehung wird insbesondere bei der Herstellung biepitaktischer Schichten Gebrauch gemacht (Kapitel 10).

Ein CeO_2-Target wurde aus Pulver (Reinheit 99,999%) durch Sintern bei 1500°C hergestellt. Bei der Deposition von CeO_2-Schichten bei einer Ofentemperatur von 860°C auf $SrTiO_3$ und MgO

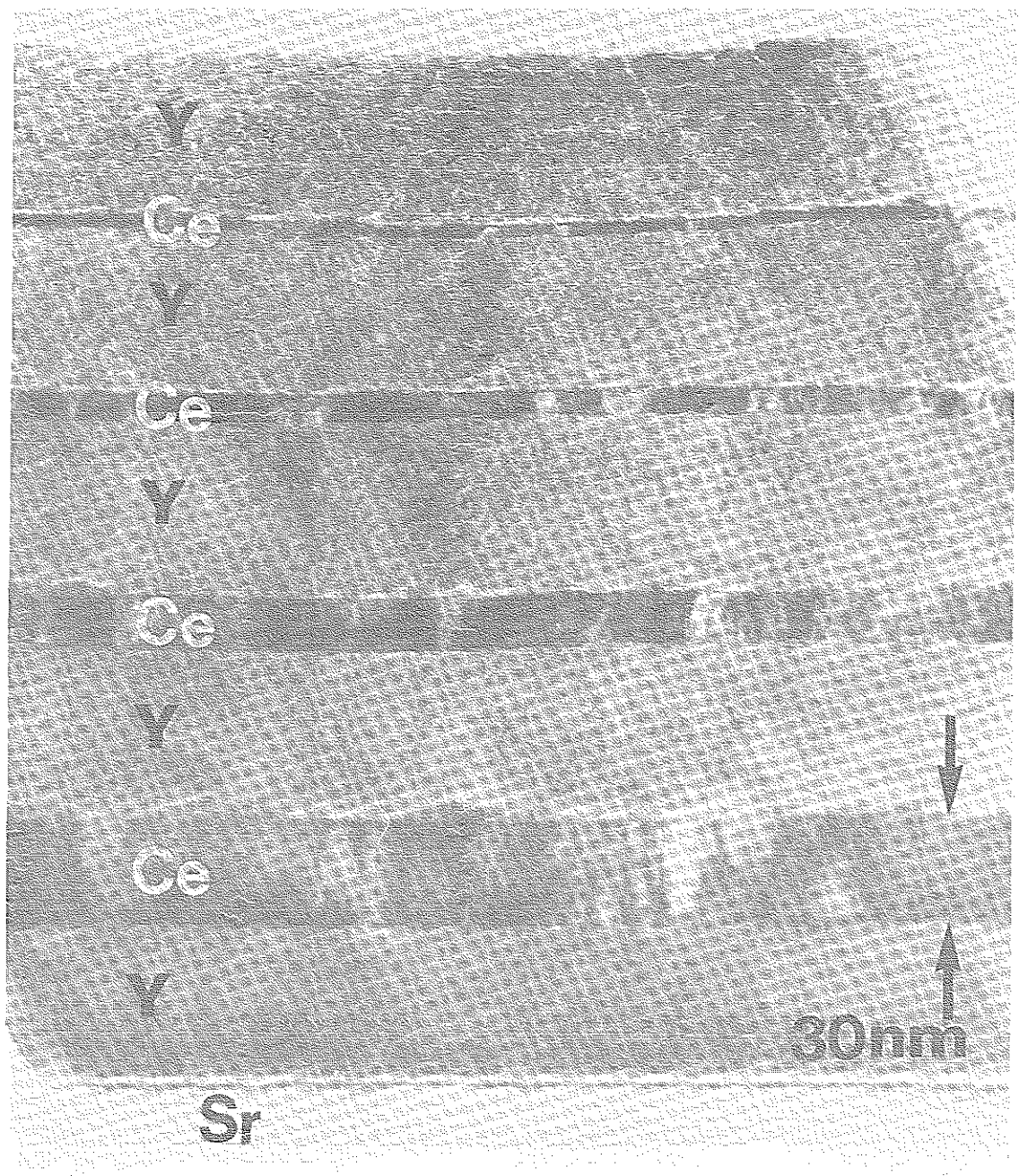


Abb.49 Querschnittpräparierte Vielfachschicht von c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten und CeO_2-Schichten abnehmender Dicke bis zu 4 nm, abgeschieden auf (100)-$SrTiO_3$

wurde durch RBS-Messungen eine Diffusion des CeO_2 in das Substrat festgestellt, die sich durch einer Erniedrigung der Temperatur auf 810°C unterbinden ließ. Bei der Herstellung heteroepitaktischer Schichten mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurde ebenfalls diese Temperatur für CeO_2 verwendet. Die Depositionsrate betrug 20 nm/h.

Für elektronenmikroskopische Aufnahmen wurde eine Vielfachschicht mit CeO_2-Schichten der Dicke 20 nm, 10 nm, 5 nm und 3 nm, jeweils durch c-Achsen-orientiertes $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ getrennt, hergestellt. Abb.49 zeigt eine elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme aller Schichten, hergestellt auf (100)-$SrTiO_3$. Alle CeO_2-Schichten sind kristallin und selbst die dünnste etwa 3 nm dicke Schicht erscheint geschlossen. Allerdings scheinen die Schichten nicht einphasig zu sein, wie Abb.50 zeigt. Die in diesem Bild gezeigte 10 nm dicke CeO_2-Schicht in der Mitte des Bildes weist im rechten bzw. linken Bereich unterschiedliche Strukturen auf. Die darüberliegende $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht bleibt von dieser Änderung unbeeinflußt.

Abb.51 zeigt die dünnste, etwa 3 nm dicke CeO_2-Schicht, die die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht mit homogener Schichtdicke überdeckt.

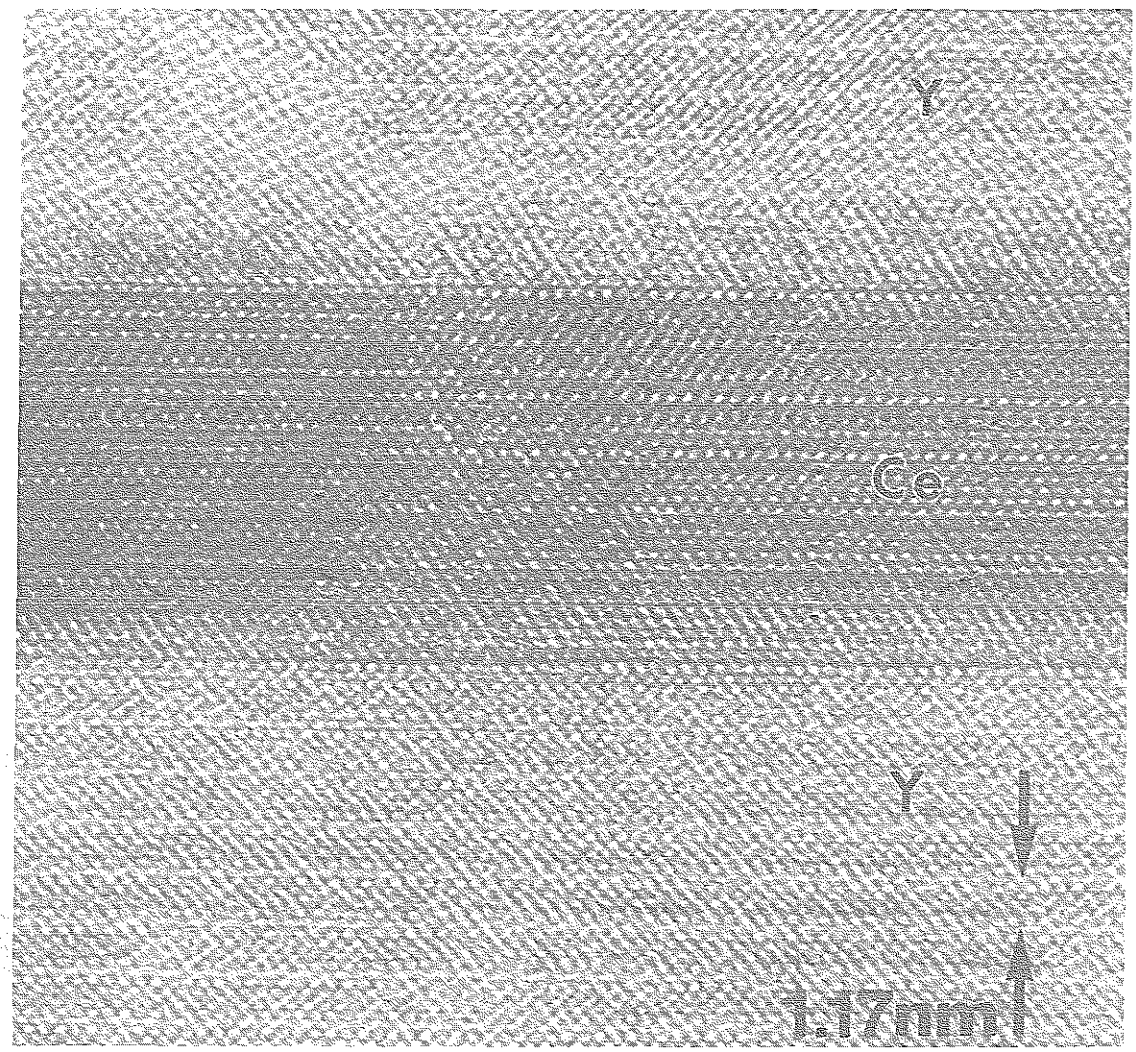


Abb.50 Hochauflösungsaufnahme der etwa 5 nm dicken CeO_2-Schicht zwischen zwei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten. Der Kontrast des CeO_2-Gitters wechselt vom rechten zum linken Bildrand.

Bei der Verwendung von CeO_2-Schichtdicken von etwa 70 nm stellte sich heraus, daß die Depositionstemperaturen der darauffolgenden $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten um etwa 30°C nach unten korrigiert werden mußten, um ein optimales Wachstum zu gewährleisten; bei den üblichen Ofentemperaturen schien eine sofortige Verdampfung des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ vonstatten zu gehen. Offensichtlich besitzt dieses Material thermische Absorptionseigenschaften, die seinen Einsatz für eine Heteroepitaxie erschweren.

Bei CeO_2-Schichtdicken von etwa 150 nm konnte eine zunehmende Oberflächenrauhigkeit der Schichten beobachtet werden. Bei etwa der gleichen Schichtdicke trat eine Rißbildung und Abplatzen von auf $SrTiO_3$-Substraten aufgewachsenen CeO_2-Schichten ein. Auf eine Messung der Isolationsfähigkeit dieses Materials wurde deshalb verzichtet.

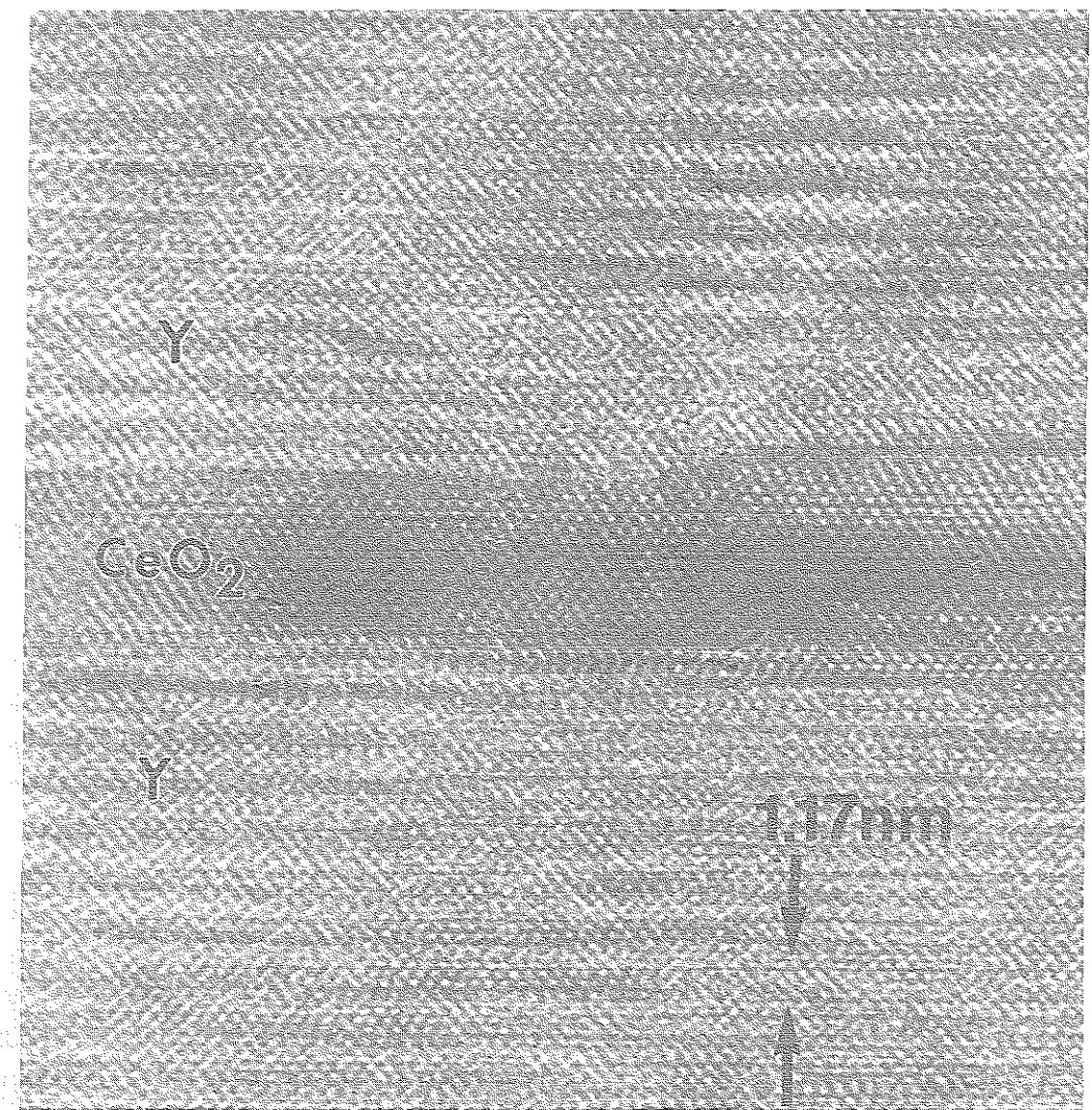


Abb.51 Hochauflösungsaufnahme der mit etwa 3 nm dünnsten der CeO_2-Schichten.

7.1.7 Y_2O_3

Dieses Material wurde als erstes von Hirata *et al.*[168] und später von Ying *et al.*[169] zur Herstellung von heteroepitaktischen Schichten mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ verwendet. Es besitzt eine kubische Struktur, die in Abb.52 dargestellt ist. Mit einem Gitterparameter von a = 1,063 nm (= 2·0,5315 nm) rückt es in die Nähe des oben beschriebenen CeO_2 und wächst es ähnlich wie dieses um 45° verdreht auf den Supraleiter, weil sich dieser mit seinen Basalachsen an dem in dieser

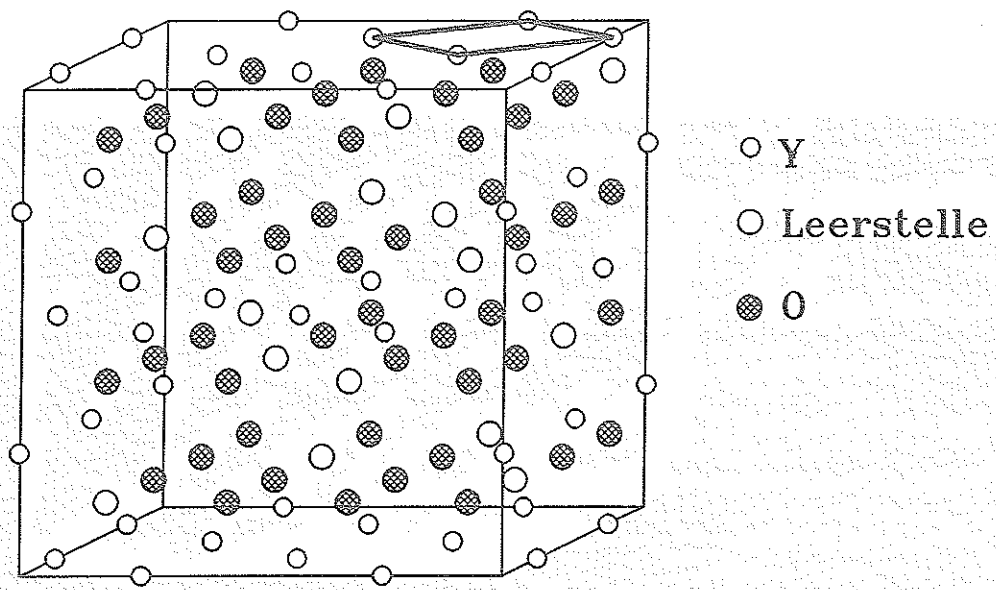


Abb.52 Kristallstruktur von Y_2O_3. Die a-bzw. b-Achsen der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Einheitszelle orientieren sich an dem auf der oberen Kubusfläche eingezeichneten Quadrat mit der Seitenlänge von etwa 3.8 nm.

Abbildung eingezeichneten Quadrat auf der Oberfläche der Einheitszelle des Y_2O_3 orientiert. Da wegen des Auftretens von Y_2O_3 als gitterkohärente Ausscheidung (Abb.33) eine Phasenseparation zwischen diesen beiden Materialien zu erwarten ist, kann eine Degradierung des Supraleiters durch Diffusion weitgehend ausgeschlossen werden. Das für die Herstellung heteroepitaktischer Schichten benötigte Target aus Y_2O_3 (99,999%) wurde bei 1500°C an Luft gesintert.

Ähnlich wie zur Untersuchung des CeO_2 wurde auch für dieses Material eine Vielfachschicht mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf einem $SrTiO_3$-Substrat hergestellt. Abb.53 zeigt eine Übersichtsaufnahme dieser c-Achsen-orientierten Schicht mit Y_2O_3-Zwischenschichten der Dicke 20 nm, 10 nm, 5 nm und 2 nm. Abb.54 zeigt einen Ausschnitt aus der Grenzfläche zwischen der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht und der Y_2O_3-Schicht. Die Grenzfläche ist glatt und kristallin und weist keine Sprünge auf. Die Y_2O_3-Schicht ist durch seine andere Kristallstruktur deutlich abgehoben. Die Schicht ist allerdings nicht homogen aufgewachsen, sondern zeigt ein Säulenwachstum. Die einzelnen Bereiche besitzen eine laterale

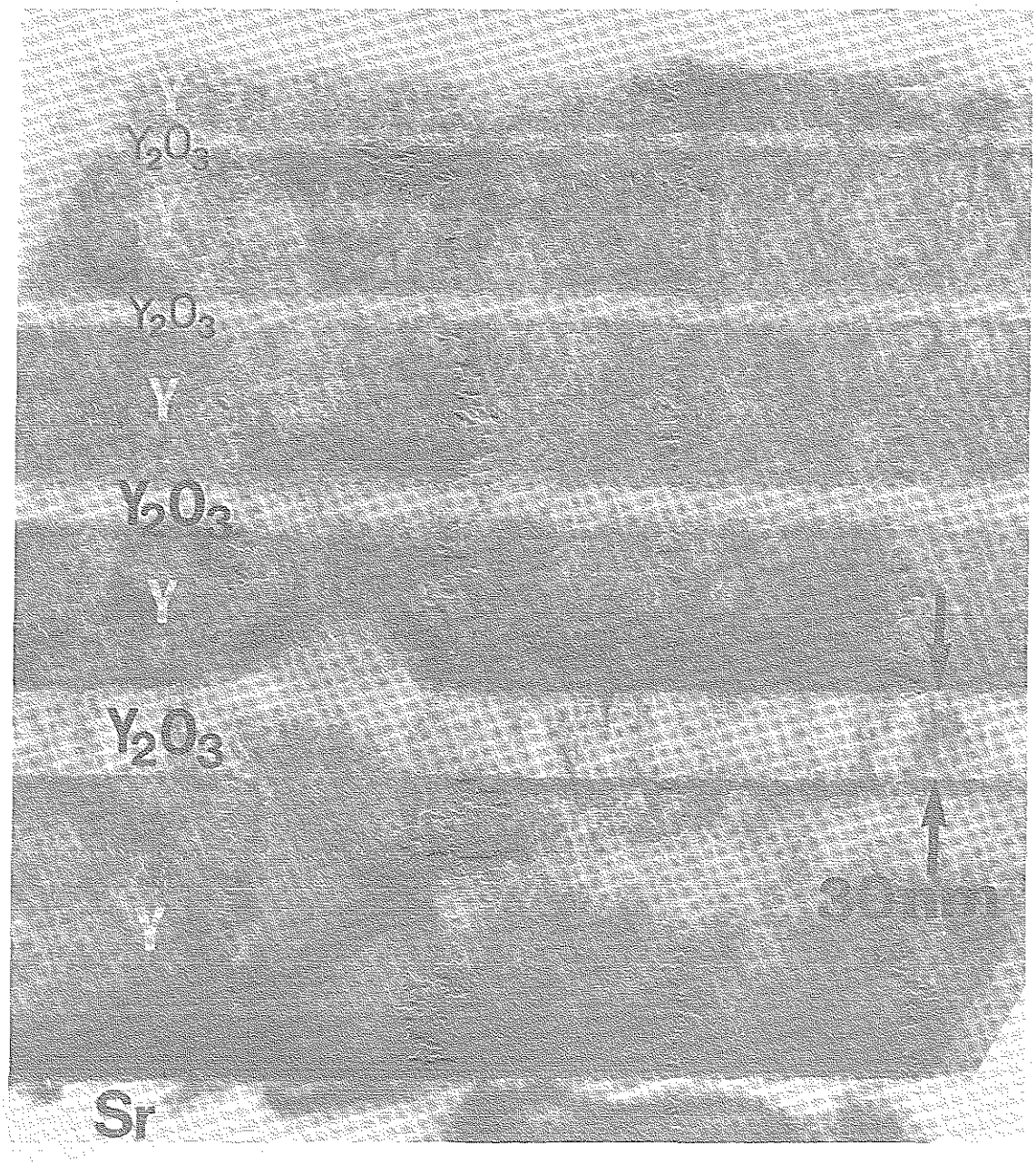


Abb.53 Querschnittpräparierte Vielfachschicht von c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten (Y) und Y_2O_3-Schichten abnehmender Dicke, abgeschieden auf (100)-$SrTiO_3$.

Ausdehnung von etwa 10 nm. Ähnlich wie bei den oben diskutierten CeO_2-Schichten wird das Wachstum der nachfolgenden $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten dadurch nicht gestört.

Edwards *et al.*[170] stellten ebenfalls Vielfachschichten mit diesem Material zur Untersuchung der Isolationseigenschaften her. Sie finden aber für Schichtdicken von mehr als 100 nm keine Isolation und für noch größere Dicken sogar ein Abplatzen der Schichten.

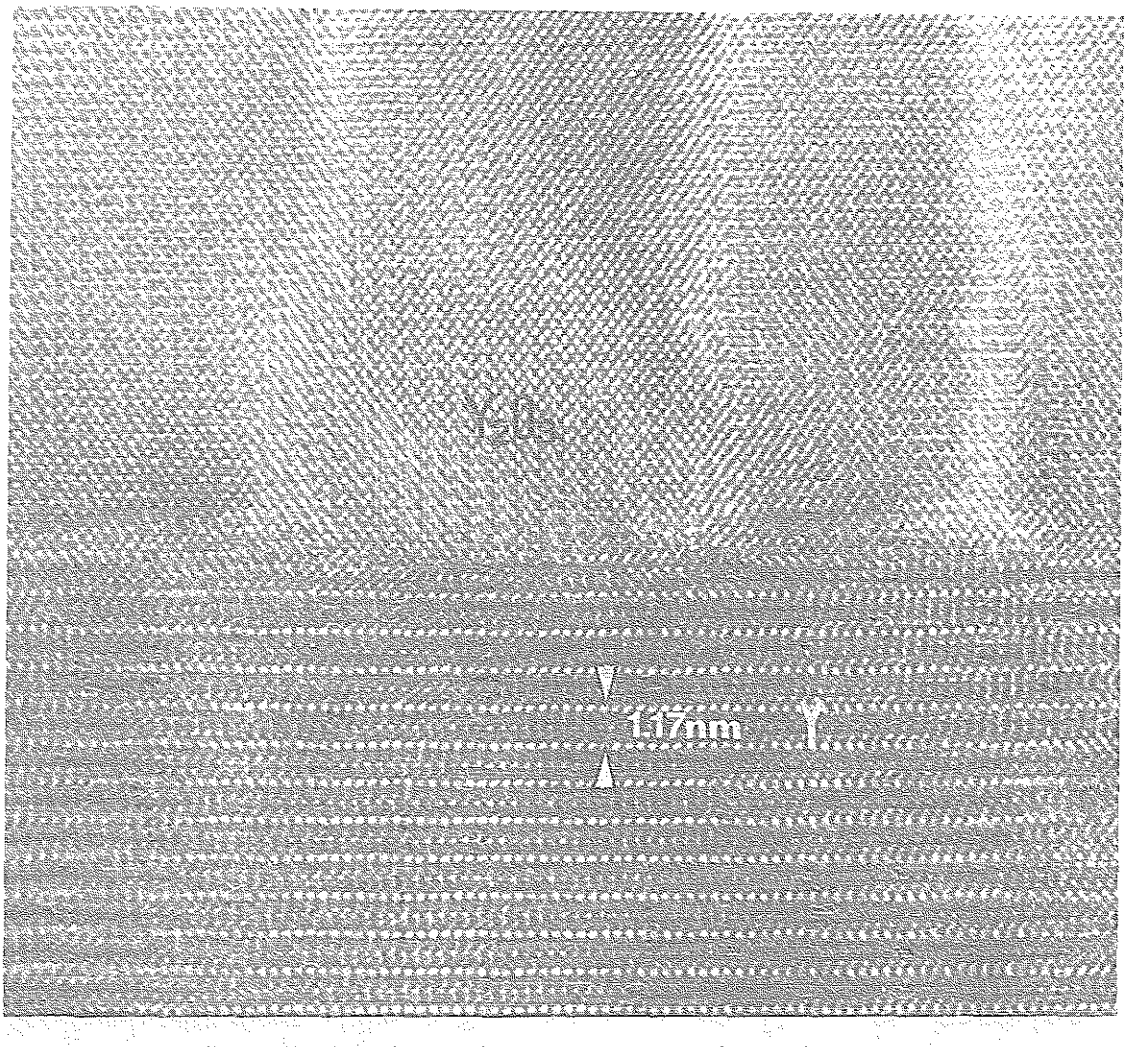


Abb.54 Die Grenzfläche der c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht und einer Y_2O_3-Schicht in Hochauflösung. Y_2O_3 wächst in Domänen mit etwa 10 nm Breite.

7.1.8 MgO, YSZ, $LaAlO_3$

Magnesiumoxid und Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) wurden ebenfalls zum Sputtern verwendet. Ein epitaktisches Wachstum von MgO auf $SrTiO_3$ bzw. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ konnte dabei allerdings nicht bei den üblichen Depositionstemperaturen von 860°C erhalten werden, wie die RBS- und *Channeling*-Messungen zeigten. Vielmehr mußte die Depositionstemperatur auf etwa 720°C herabgesetzt werden, um eine Verminderung der Rückstreuausbeute zu erzielen. Wegen der geringen Bedeutung von MgO-Schichten für diese Arbeit wurde auf eine weitergehende Optimierung verzichtet. Morris *et al.*[171] haben sich näher mit der Deposition von MgO -insbesondere als Pufferschicht für die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Deposition auf Saphir- beschäftigt, und finden, daß für größere Schichtdicken die Depositionsparameter geändert werden müssen.

Reines Zirkonoxid eignet sich wegen seiner monoklinen Struktur nicht für die Heteroepitaxie mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, doch kann durch Hinzugabe von 10 at% Y_2O_3 ein kubisches Gitter mit einer Gitterkonstanten von 0,51 nm erhalten werden. In dieser Form wird es auch als Substratmaterial

verwendet. Es hat sich als Pufferschicht für die Deposition von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf (100)-Silizium bewährt (siehe Kapitel 8). Die optimale Sintertemperatur für das Pulver liegt bei 1680°C [172], doch konnte schon bei 1500°C (der maximalen Ofentemperatur) ein für das Sputtern geeignetes Target mit einer relativen Dichte von 80% erhalten werden. Auf MgO-Substraten konnte dieses Material jedoch bei den üblichen Depositionstemperaturen nicht epitaktisch abgeschieden werden, wie aus *Channeling*-Messungen hervorging. Möglicherweise liegt die für eine erfolgreiche Epitaxie benötigte Temperatur noch höher, wie man aus ähnlichen Versuchen mit Hilfe der Laserablation schließen kann[173]. Für die zur Biepitaxie (Kapitel 10) benötigten YSZ-Filme wurde deshalb auf die Herstellung mit Hilfe der Laserablation zurückgegriffen.

Die Untersuchung von $LaAlO_3$-Schichten erscheint ebenfalls lohnend, weil diese Material eine geringe Dielektrizitätskonstante aufweist. Da aber das entsprechende Pulver zur Targetherstellkung bei einer Temperatur von 1500°C noch nicht gesintert werden konnte, wurde hierauf verzichtet.

8. Herstellung und Untersuchung von c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf technologisch relevanten Substraten

Wie schon in Kapitel 4 diskutiert, wäre der Einsatz von supraleitenden Schichten auf technologisch interessanten Substraten wie Silizium oder Saphir von Vorteil. Eine direkte Deposition des Supraleiters mit Hilfe des Hochdrucksputterverfahrens führte im Fall des Siliziums zu Schichten[65] mit schlechten supraleitenden Eigenschaften. Dies ist bedingt durch die Interdiffusion der verschiedenen Elemente, die noch durch die lange Prozeßdauer des Sputterns begünstigt wird[174]. Im Falle des Saphirs lassen sich supraleitende Filme mit besserer Qualität -allerdings mit einer ebenfalls reduzierten Übergangstemperatur und einem hohen spezifischen Widerstand- herstellen. Zur Verbesserung der Eigenschaften muß in beiden Fällen eine Pufferschicht aufgetragen werden, die die schädlichen Substratreaktionen unterbindet.

8.1 Silizium

Im Falle des Siliziums hat sich die Verwendung von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) als günstig erwiesen[175] [176]. Bei unseren Versuchen wurden (100)-orientierte Siliziumsubstrate verwendet, die bei etwa 800°C durch elektronenstrahlverdampftes YSZ von etwa 70 nm Dicke bedeckt wurden. Die auf diese Weise hergestellten YSZ-Schichten zeigten einen *Minimum-Yield*-Wert von etwa 6% [177] [178]. Texturmessungen an diesen Schichten wiesen nach, daß die Achsen der Einheitszellen von Substrat und Schicht parallel zueinander ausgerichtet sind.

Die supraleitenden Schichten wurden mit Laserablation und mit dem Hochdrucksputterverfahren hergestellt[179]. Die mit dem Sputterverfahren erreichten Übergangstemperaturen lagen im Bereich von 87 K, wobei die optimale Sputtertemperatur mit 820°C um etwa 40 K geringer lag als für die oben erwähnten Substratmaterialien. Dies ist wahrscheinlich auf die bessere Wärmeleitfähigkeit des Halbleiters Silizium gegenüber den Isolatormaterialien zurückzuführen. Schon bei diesen Schichten zeigte es sich allerdings, daß der Raumtemperaturwiderstand sich mit der Zeit sehr schnell erhöhte. Eine darauffolgende, naßchemische Strukturierung der Filme war oft mit einer noch stärkeren Degradation der supraleitenden Eigenschaften verbunden. Um trotzdem Messungen der kritischen Stromdichte durchführen zu können, wurde nicht der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film sondern schon vorher der YSZ-Film in Form von Brücken strukturiert; auf den durch Ionenätzen wieder freigelegeten Siliziumflächen wurde der aufgebrachte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film sofort zerstört und spielte für den Stromtransport keine Rolle mehr. Die über diese Brücken durch das Hochdrucksputtern hergestellten Filme wiesen im Vergleich zu den durch die Laserablation hergestellten etwas geringere Stromdichten auf, weil durch die höheren Prozeßdauern das lateral diffundierende Silizium die Stege am Rand stärker

angreift, allerdings ließen sich auch mit diesem Verfahren bei einer Temperatur von 77 K und Brückenbreiten bis hinunter zu 10 μm kritische Stromdichten von mehr als $1{,}1 \cdot 10^6$ Acm^{-2} erzielen. Eine 2 μm breite Brücke zeigte immerhin noch eine kritische Stromdichte von $2{,}2 \cdot 10^5$ Acm^{-2}.

Diese Werte wurden allerdings kurz nach der Deposition gemessen; schon nach kurzer Zeit setzte eine weitere Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften ein, die zu einer Erhöhung des Raumtemperaturwiderstandes um 10% innerhalb einer Stunde führte.

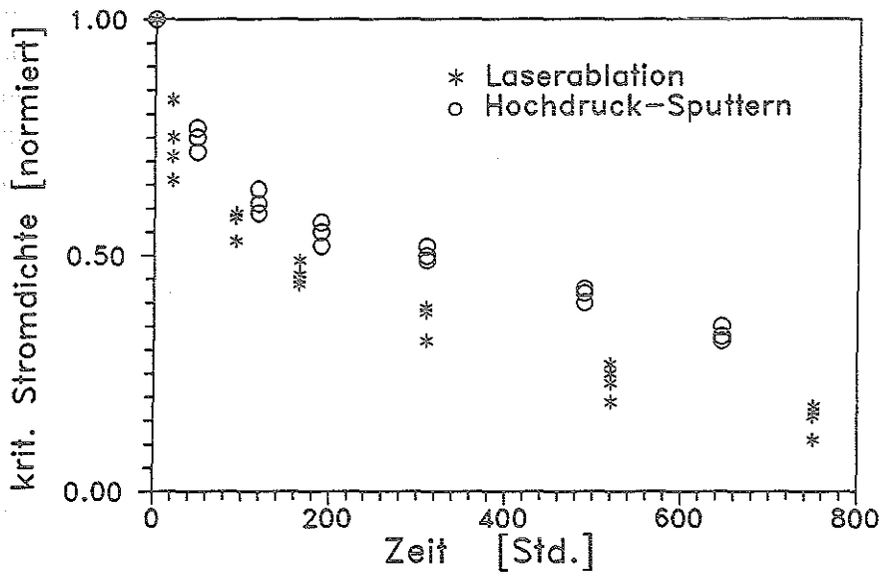


Abb.55 Vergleich der krit. Stromdichten als Funktion der Zeit von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen auf (100)-Silizium mit Pufferschicht, die durch Laserablation bzw. Sputtern hergestellt wurden.

Abb.55 gibt die kritische Stromdichte bei 77 K Funktion der Zeit für Filme wieder, die durch Laserablation bzw. durch Sputtern hergestellt worden waren[179]. Die Degradation spiegelt sich in der Verringerung des kritischen Stroms wieder. Die durch Sputtern hergestellten Filme zeigen eine etwas geringere Tendenz zur Degradation. Für beide Methoden aber gilt, daß die kritische Stromdichte nach etwa einer Woche auf etwa 50% reduziert ist.

Der Grund für die Degradation läßt sich in den sehr unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und Silizium suchen, denn bei der Deposition wächst $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ im wesentlichen unverzerrt auf der Pufferschicht auf; durch das Abkühlen um mehr als 900 K auf 77 K kommt es bei Filmdicken von mehr als etwa 50 nm zu Rissen in der supraleitenden Schicht, die die Stromtragfähigkeit herabsetzen, aber auch der Luftfeuchtigkeit Gelegenheit geben, die Schicht chemisch zu zerstören. Wegen dieser Schwierigkeiten wurde von einer weiteren Optimierung der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf diesem Material abgesehen.

Das Verfahren der gezielten Degradierung wurde später von Copetti *et al.*[180] zur Inhibit-Strukturierung auf anderen Substraten ausgebaut. Der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, daß die Schicht nach der Herstellung keiner Strukturierung mehr unterworfen wird, die die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern könnte.

8.2 Saphir

Abb.56 gibt das RBS-Spektrum einer etwa 200 nm dicken Schicht auf diesem Substratmaterial wieder, zusammen mit der als glatte Linie zu erkennenden Simulation mit Hilfe des Rump-Programms. Diese ist unter der Annahme einer scharfen Grenzfläche durchgeführt worden und zeigt, daß die rückwärtigen Kanten der Peaks scharfe Konturen aufweisen sollten. Da diese jedoch

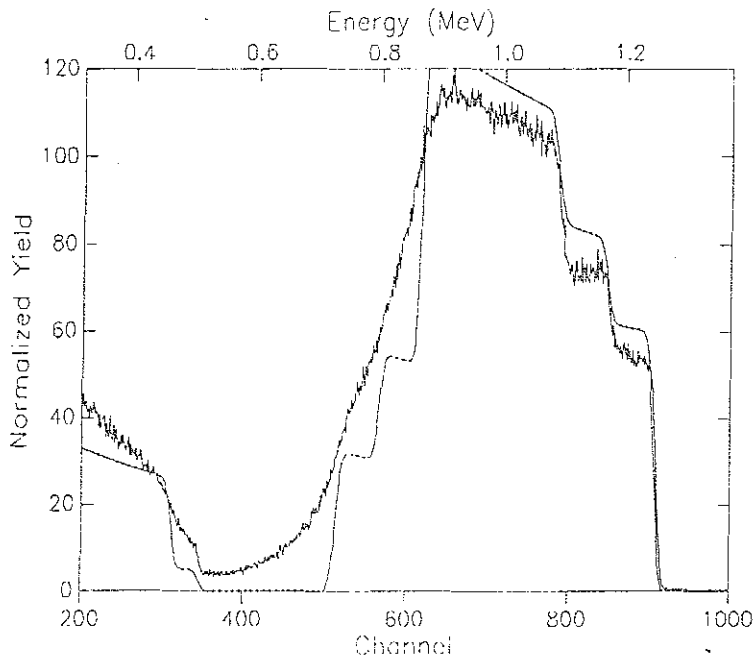


Abb.56 RBS-Spektrum eines etwa 200 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films auf Saphir ohne Pufferschicht. Die glatte Linie gibt die zu erwartende Rückstreuintensität bei Fehlen von Interdiffusion an.

gegenüber den Vorderflanken verwaschen erscheinen, kann auf eine Interdiffusion an der Grenzfläche geschlossen werden. Ein *Channeling*-Effekt entlang der [001]-Richtung dieser Probe konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Unterbindung des Diffusionsprozesses müssen deshalb Pufferschichten eingesetzt werden.

Für die Deposition von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf $(1\bar{1}02)$-Saphir (R-plane Saphir) wurden CeO_2-Pufferschichten verwendet, die mit Hilfe des Hochdrucksputterns hergestellt worden waren. (Versuche, $SrTiO_3$- oder $CaNdAlO_4$-Schichten als Puffer einzusetzen, scheiterten an ihrer schlechten Epitaxie, die jeweils durch *Minimum-Yield*-Werte von mehr als 80% charakterisiert war.) Die Verwendung von CeO_2 war zuerst von Wu *et al.*[181] vorgeschlagen worden. Unsere Schichten

wurden bei einer Ofentemperatur von 860°C abgeschieden, weil, wie durch RBS- und *Channeling*-Messungen nachgewiesen werden konnte, eine Diffusion bei dieser Temperatur ausblieb. Bei der Parallelstellung des Heliumionenstrahls wurde die Ausbeute auf weniger als 2% reduziert und zwar für die gesamte Schicht; die Grenzfläche zum Substrat ergab keine Erhöhung der Ausbeute, was auf eine ungestörte Epitaxie gleich zu Anfang der Schichtherstellung hindeutet. Der *Minimum-Yield*-Wert von 2% ist besser als der von Wu angegebene (10%) und vergleichbar mit dem von Wördenweber[167] von etwa 3%.

Eine $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht mit einer Dicke von 140 nm, die auf einer ähnlich guten CeO_2-Schicht hergestellt worden war, zeigt einen *Minimum-Yield*-Wert von etwa 3% und das Ausbleiben von Interdiffusionsvorgängen (Abb.57).

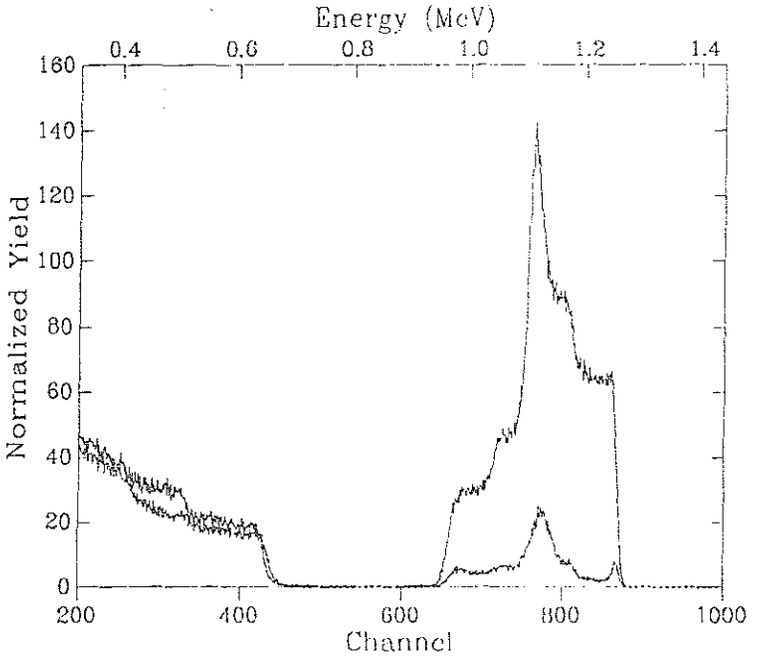


Abb.57 RBS-Spektrum eines 140 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films auf mit CeO_2 gepuffertem Saphir. χ_{min}, gemessen hinter dem Oberflächenpeak des Bariumsignals, beträgt etwa 3%.

Die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten wurden bei den gleichen Parametern hergestellt wie für $SrTiO_3$ oder $LaAlO_3$, insbesondere bei der für diese Materialien üblichen Depositionstemperatur. Das resistiv gemessene T_c der 140 nm dicken Schicht lag bei etwa 92 K, wie Abb.58 zeigt. Der Widerstandsverlauf oberhalb von 100 K zeigt einen linearen Verlauf mit einem Restwiderstandsverhältnis von 3. Die spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur als auch bei 100 K sind relativ hoch und entsprechen etwa dem Stand der Filmdeposition vor Verwendung der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Ofenabdeckung.

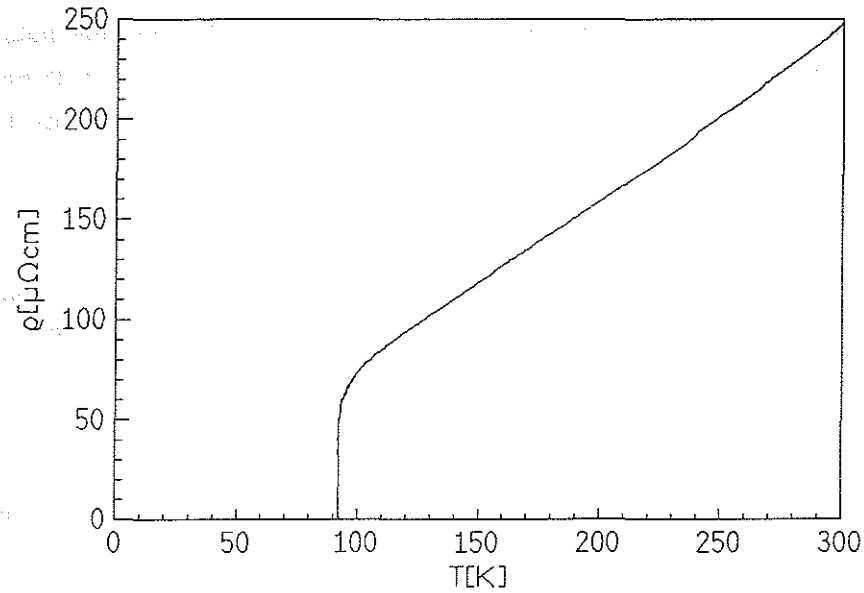


Abb.58 Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur einer 140 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf mit CeO_2 gepuffertem Saphir. Das Restwiderstandsverhältnis beträgt 3.

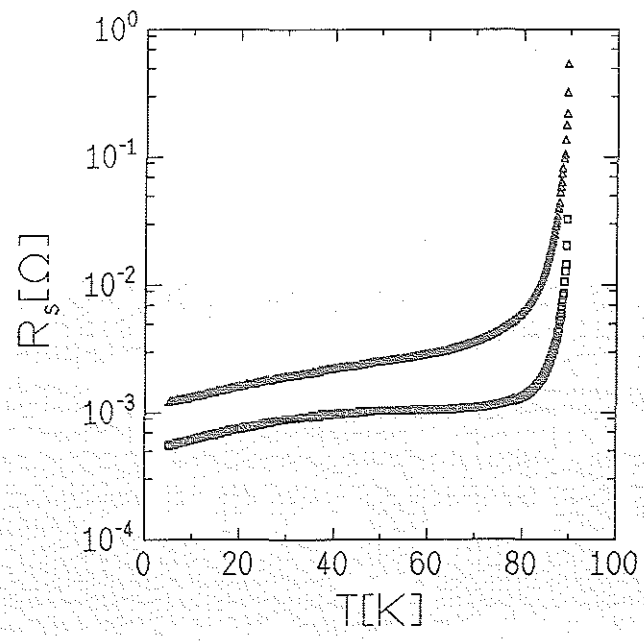


Abb.59 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht (140 nm dick) auf mit CeO_2 gepuffertem Saphir (obere Kurve) und dickenkorrigierte Werte (untere Kurve).

Abb.59 gibt den Hochfrequenz-Oberflächenwiderstand als Funktion der Temperatur der Schicht wieder. Wegen der geringen Schichtdicke liegen die Werte im Vergleich zu den Werten auf den oben beschriebenen Substraten höher. Durch die in Abschnitt 5.4 erwähnte Impedanztransformation läßt sich der effektive Oberflächenwiderstand ermitteln. Dieser zeigt, wie Abb.59 wiedergibt, sehr geringe Werte im Bereich von 77 K, welche mit den oben beschriebenen Schichten auf $LaAlO_3$, $NdGaO_3$ und

MgO mit Pufferschicht konkurrieren können. Zu niedrigen Temperaturen hin zeigt sich kein so ausgeprägter Abfall im Oberflächenwiderstand, obwohl auch dieser Film mit der Rahmenmethode hergestellt wurde. Char *et al.*[87] stellten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme auf Saphir mit $SrTiO_3$-Pufferschicht her und finden bei 77 K Oberflächenwiderstände (skaliert auf 18,7 GHz) von etwa 3 mΩ. Dies liegt im Bereich unserer nichtkorrigierten Werte. Für 10 K läßt sich aus ihren Daten ein Wert von etwa 0,22 mΩ errechnen, der von unseren Filmen mit etwa 1 mΩ noch nicht erreicht wird.

Die hier wiedergegebenen Schichtqualitäten auf Saphir konnten von unserer Gruppe ebenfalls auf SOS-Substraten ("silicon on sapphire" d.h. Saphirsubstrate mit aufgebrachter Silizium-Schicht) reproduziert werden[182]. In diesem Fall wurde ebenfalls eine Pufferschicht aus YSZ und CeO_2 verwendet.

Nach Tab.1 ist der Ausdehnungskoeffizient von Saphir mit $8 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} zwar schon deutlich höher als der von Silizium mit $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} und damit dem von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ näher, trotzdem kann es auch bei auf diesem Substrat hergestellten Schichten ohne Vorsichtsmaßnahmen zu einer ähnlichen Degradierung der supraleitenden Eigenschaften kommen. Bei höheren Schichtdicken im Bereich von 200 nm traten bei unseren Filmen Risse auf, wie die lichtmikroskopische Aufnahme in Abb.60 zeigt. Der Film weist nach kurzzeitigem Anätzen mit 0,1-prozentiger Bromlösung in Äthanol Risse entlang der <100>-Richtungen mit einem mittleren Abstand von etwa 15 μm - 20 μm auf. Ebenso wie beim Silizium kommt es also auch hier durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Supraleiterschicht zu einer Degradierung. Demgegenüber sind von Wördenweber *et al.* Schichten mit ähnlicher Dicke hergestellt worden, die keine Risse zeigten und auch Oberflächenwiderstände bei tiefen Temperaturen zeigten, die mit unseren extrapolierten Werten vergleichbar sind.

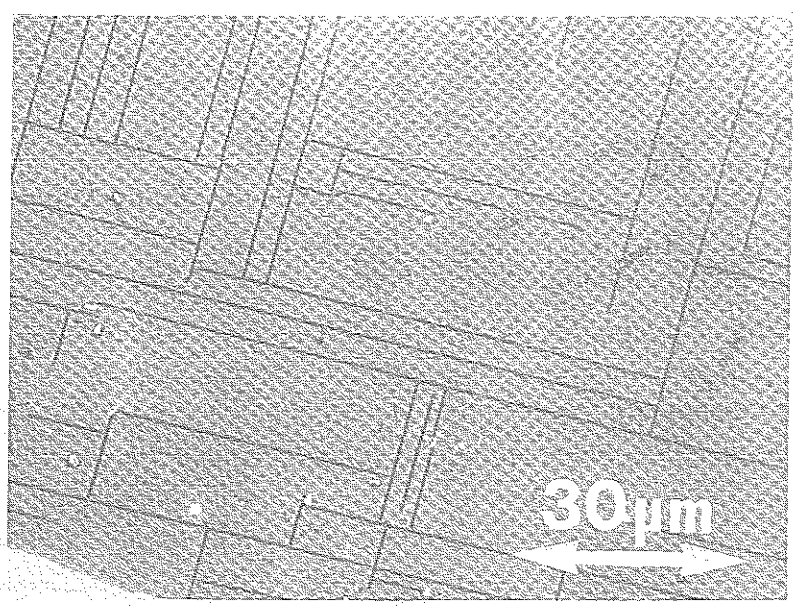


Abb.60 Lichtmikroskopische Aufnahme von Rissen parallel zu den <100>-Richtungen in einer etwa 200 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf mit CeO_2 gepuffertem Saphir.

9. Herstellung und Untersuchung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf (110)-$SrTiO_3$-Substraten

Die in den bisherigen Kapiteln untersuchten c-Achsen-orientierten Filme besitzen zwar sehr gute supraleitende Eigenschaften, für die Ausnutzung des Tunneleffekts oder *Proximity*-Effektes entlang der c-Achsen-Richtung erscheinen sie jedoch ungeeignet, da die Kohärenzlänge in dieser Richtung mit etwa 0,3 nm etwa um eine Größenordnung geringer ist als entlang der ab-Ebene. Um die größere Kohärenzlänge in der ab-Ebene auszunutzen, müssen die Filme Orientierungen aufweisen, wie sie durch Deposition auf z.B. (110)-$SrTiO_3$-Substraten zustandekommen. Dieses Kapitel beschäftigt sich deswegen mit der Herstellung und Charakterisierung von (110)- und (103)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen.

9.1 Einzelschichten auf (110)-orientierten Substraten

Wie in Abb.61 dargestellt, gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten für die Orientierung epitaktischer Schichten auf (110)-orientierten $SrTiO_3$- oder $LaAlO_3$-Substraten[183 184 185].

Bei der (110)-Orientierung liegen die c-Achsen der Einheitszellen parallel zur Substratoberfläche. Die leitenden CuO_2-Ebenen sind im Prinzip zusammenhängend und laufen entlang der [110]-Richtung des Substrates, während die c-Achse in [001]-Richtung zeigt. Eine Drehung der c-Achse um 90° parallel zur Substratebene ist hier im Gegensatz zu den (100)-orientierten Filmen auf c-Achsen-orientierten Substraten nicht möglich.

Bei der (103)-Orientierung gibt es zwei Möglichkeiten für die Orientierung der c-Achse, und zwar parallel zur [100]- oder zur [0$\bar{1}$0]-Richtung des Substrates. Dies führt zu einem Mischwachstum des Filmes mit vielen Dreh-Korngrenzen. Die leitenden Ebenen sind in diesem Fall um 90° gegeneinander verdreht und laufen im Gegensatz zum (110)-Wachstum entlang der [001]-Richtung des Substrats.

Wie bei den auf (100)-orientierten Substraten deponierten Schichten entscheidet auch diesmal wieder die Wachstumstemperatur, welche der beiden Orientierungen bei der Deposition des Filmes überwiegt. Bei niedrigen Temperaturen wird -analog zum a-Achsen-Wachstum auf (100)-orientierten Substraten- das (110)-Wachstum bevorzugt, während bei höheren Temperaturen das (103)-Wachstum überwiegt. Das (103)-Wachstum wurde bei den gleichen Sputterparametern wie das (100)-Wachstum realisiert, insbesondere also wieder bei einer Ofentemperatur von 860°C bis 880°C. Demgegenüber erfordert die Deposition von (110)-orientierten Schichten eine Depositionstemperatur von etwa 650°C.

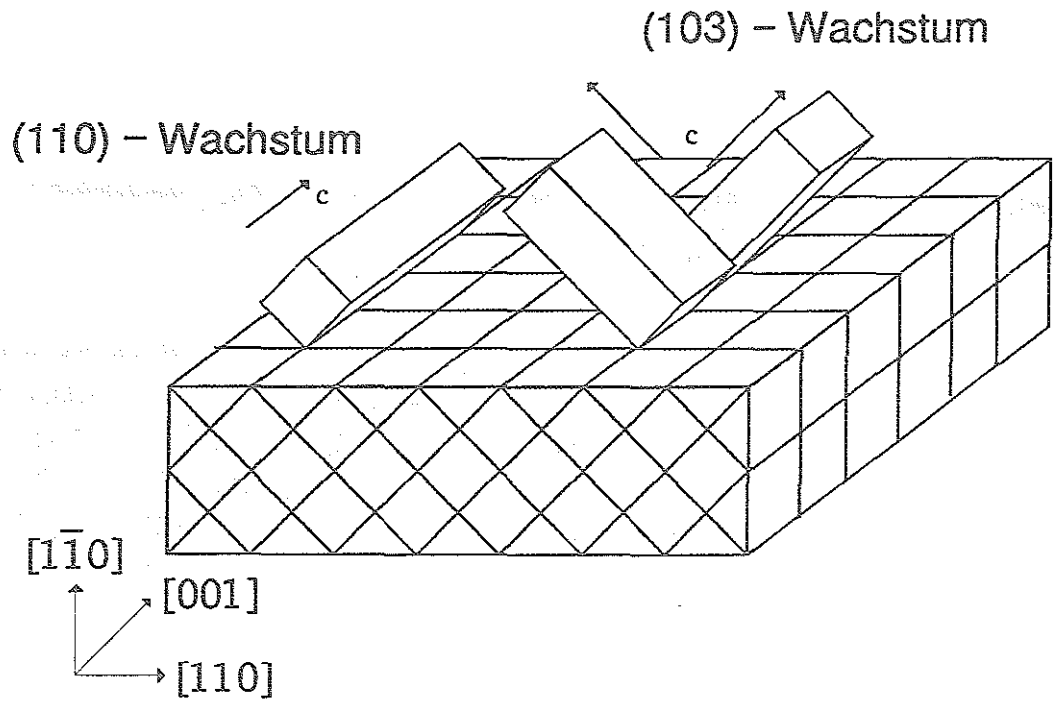


Abb.61 Mögliche Orientierungen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen auf (110)-orientierten Substraten. Die nachfolgend aufgeführten Orientierungen beziehen sich auf das Achsenkreuz in dieser Abbildung.

Für eine Optimierung der Schichten in bezug auf einen einzelnen Wachstumsmodus wurde ein einfaches Kriterium für die Unterscheidung dieser beiden Wachstumsarten gefunden. Dies besteht in der Anisotropie des elektrischen Widerstands dieser supraleitenden Schichten. Falls die Substratorientierung bekannt ist, kann durch zwei Vierpunktmessungen des Widerstandes die Schichtorientierung bestimmt werden. Hierzu wird mit der in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Anordnung entlang der [001]-Richtung bzw. senkrecht dazu entlang der [110]-Richtung gemessen. Wegen der für die beiden Fälle unterschiedlichen Ausrichtung der leitenden CuO_2-Ebenen kann dann auf die dominierende Wachstumsart geschlossen werden, da die Schichten entlang dieser Ebenen eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzen.

9.1.1 (103)-orientierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten

Abb.62 zeigt den spezifischen Widerstand einer dünnen (103)-orientierten Schicht als Funktion der Temperatur für zwei orthogonale Richtungen. Entlang der [001]-Achse des $SrTiO_3$-Substrats wird ein spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur von 150 $\mu\Omega$cm gemessen sowie eine starke Nichtlinearität, charakterisiert durch eine positive Krümmung der Kurve und ein Restwiderstandsverhältnis $\rho(300\text{ K})/\rho(100\text{ K}) = 3{,}7$. In der dazu senkrechten [110]-Richtung ist der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur etwa 20mal höher, und die Nichtlinearität ist kaum ausgeprägt; das Restwiderstandsverhältnis beträgt 2,7. Die kritische Temperatur dieses Films liegt bei 85 K.

Der Temperaturverlauf der kritischen Stromdichte für diese beiden Richtungen ist in Abb.63 dargestellt. Wir finden bei 77 K Werte von $1{,}1\cdot10^6$ Acm^{-2} und $1\cdot10^5$ Acm^{-2} entlang den [001]- bzw.

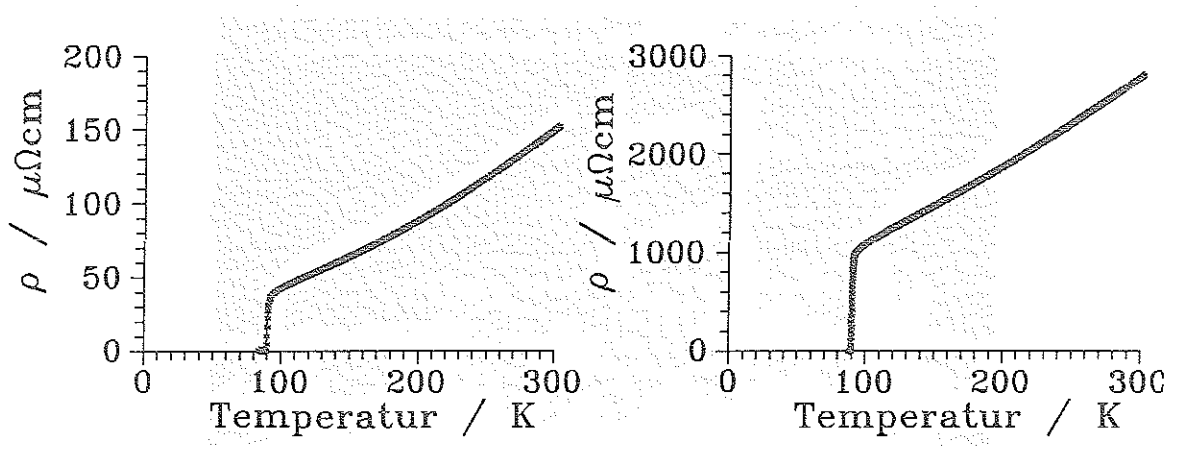


Abb.62 Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur eines (103)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films, gemessen entlang der [001]- bzw. [110]-Richtung. Nichtlineares Verhalten im ersten Fall.

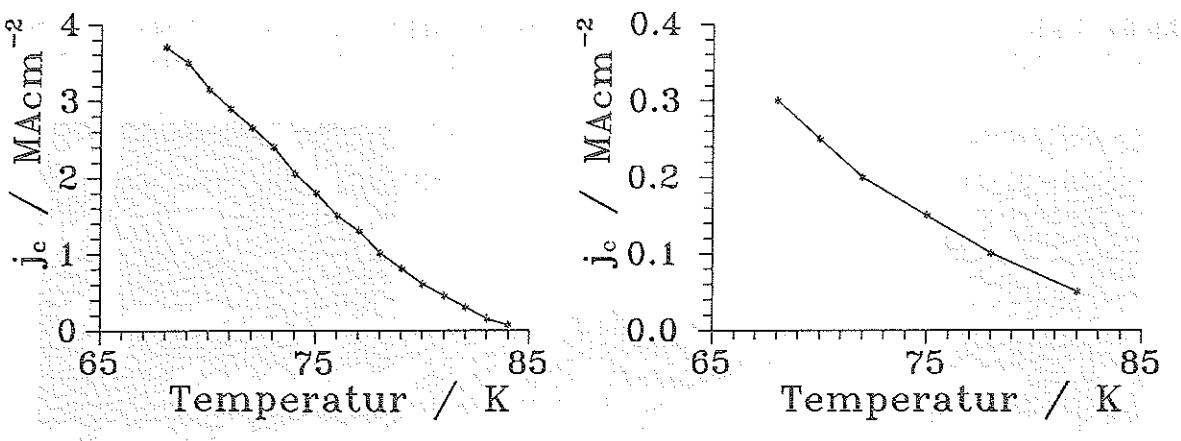


Abb.63 Kritische Stromdichten als Funktion der Temperatur eines (103)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films entlang der beiden Hauptrichtungen [001] und [110]

[110]-Richtungen des Substrats. SEM-Aufnahmen von auf diese Weise präparierte Schichten zeigen glatte Oberflächen ohne Ausscheidungen oder andere Inhomogenitäten.

Für Schichten mit einer Dicke von mehr als etwa 100 nm kommt es jedoch zu einer Rißbildung, wie man in Abb.64 erkennen kann; die Oberfläche dieses etwa 200 nm dicken Filmes ist sehr glatt und wird in regelmäßigen Abständen von etwa 3 μm von Rissen durchlaufen, die die gesamte Filmoberfläche zerteilen und nur von den Substratkanten begrenzt werden. Bei Erhöhung der Schichtdicke auf 560 nm verringert sich der Rißabstand noch weiter auf etwa 1 μm. Die sehr regelmäßige Anordnung dieser Risse ist ein Merkmal der Homogenität dieser Schichten; es wurden ebenfalls Schichten dieser Orientierung mit Ausscheidungen hergestellt, die als Anfangs- und Endpunkt der Risse wirkten und somit zu unregelmäßigen Abständen führten.

Abb.65 zeigt eine elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme einer querschnittpräparierten Schicht auf einem (110)-$SrTiO_3$-Substrat. Die Blickrichtung ist entlang der [001]-Richtung des Films. Durch die beiden alternierenden c-Achsen-Orientierungen kommt eine Domänenstruktur zustande; die

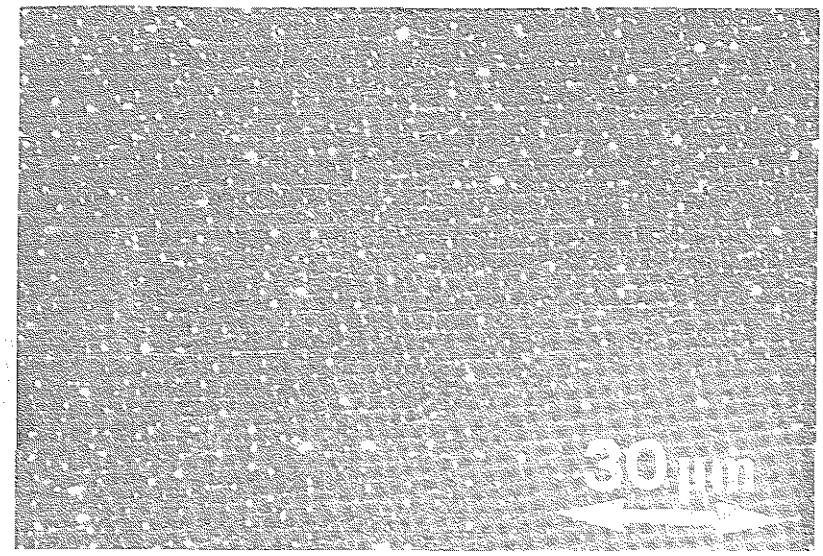


Abb.64 Lichtmikroskopische Aufnahme (Durchlicht) der Oberfläche eines (103)-orientierten Filmes auf (110)-$SrTiO_3$. Deutlich erkennbar die senkrecht zur [001]-Richtung des Films verlaufenden Risse.

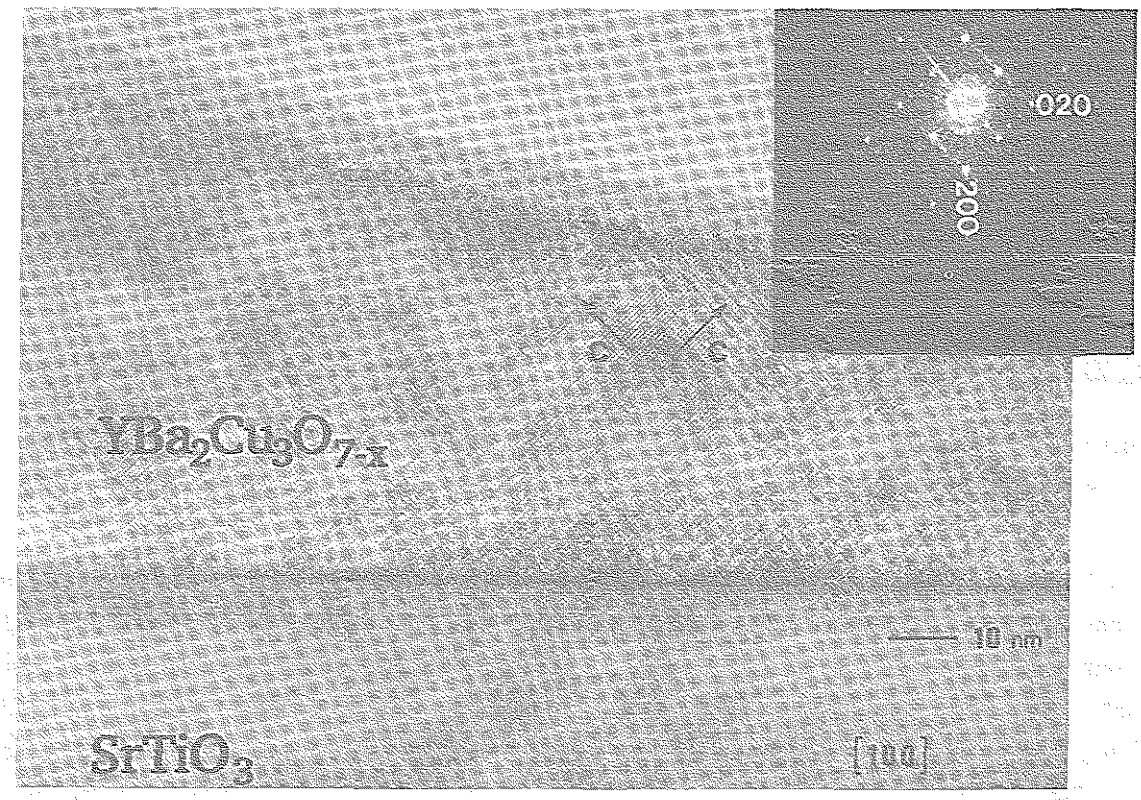


Abb.65 Querschnittpräparierte (103)-orientierte Schicht auf einem (110)-orientierten $SrTiO_3$-Substrat. Die Domänenstruktur führt im Elektronenbeugungsbild zu einer Überlagerung der Reflexe der Orientierungen.

einzelnen Körner haben eine mittlere Ausdehnung von etwa 10 nm und treffen unter 45° aufeinander. Das Diffraktogramm dieser Schicht, das in der Teilabbildung von Abb.65 zu sehen ist, dokumentiert noch einmal diese beiden Orientierungsmöglichkeiten der c-Achse.

9.1.2 (110)-orientierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten

Für das (110)-Wachstum des Filmes wird im Vergleich mit c-Achsen-orientierten bzw. (103)-Achsen-orientierten Filmen eine um mehr als 200°C geringere Ofentemperatur benötigt; und zwar wurde als optimale Temperatur etwa 650°C gefunden, bei höheren Temperaturen ab etwa 720°C trat vermehrt (103)-Wachstum auf, wie aus der umgekehrten Anisotropie des spezifischen Widerstandes geschlossen wurde.

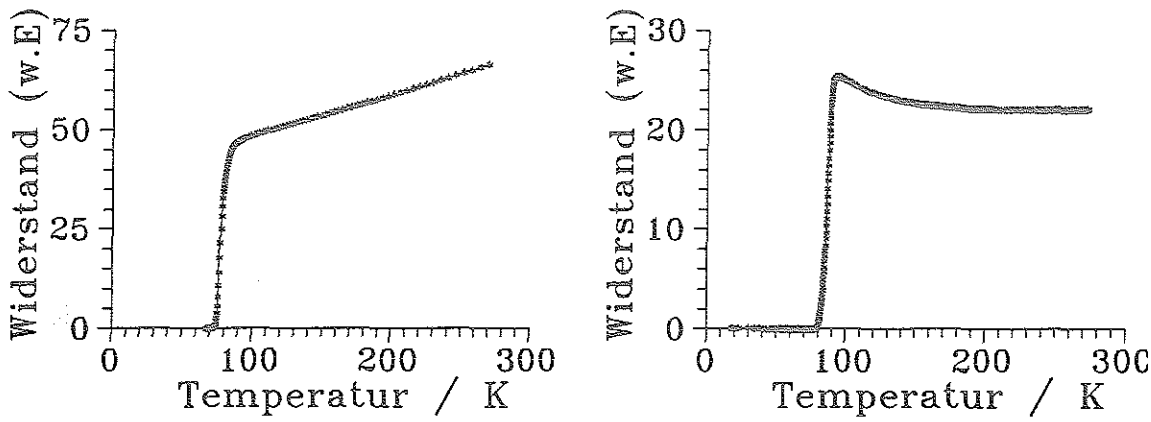


Abb.66 Temperaturabhängigkeit der Widerstände eines unstrukturierten, (110)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Films, gemessen entlang der [110]-Richtung (linkes Bild) bzw. der [001]-Richtung (rechtes Bild)

Abb.66 zeigt die Widerstände einer (110)-orientierten Schicht auf (110)-$SrTiO_3$, die bei diesen niedrigen Temperaturen abgeschieden worden war. Diese Widerstände wurden allerdings nicht an strukturierten Proben gewonnen, was die Berechnung eines spezifischen Widerstands erlauben würde; sondern sie sind durch einfaches Kontaktieren mit den oben erwähnten Federkontakten erhalten worden; für die auf der linken Seite dargestellte Messung lagen die Spannungskontakte entlang der [110]-Richtung (also entlang der leitenden CuO_2-Ebenen), die andere Messung wurde durch Orientierung der Spannungskontakte entlang der [001]-Richtung des Films, also senkrecht zu den leitenden CuO_2-Ebenen erhalten. Den Absolutwerten der Widerstände kommt deshalb keine Bedeutung zu, und die Werte sind deswegen nur in willkürlichen Einheiten angegeben. Immerhin erkennt man eine mit 75 K gegenüber c-Achsen-orientierten und (103)-orientierten Filmen deutlich verringerte Sprungtemperatur und ein nur schwach ausgeprägtes metallisches Verhalten entlang der [110]-Richtung; entlang der [001]-Richtung wird sogar bis kurz oberhalb der Sprungtemperatur ein halbleitendes Verhalten gefunden.

Die unbefriedigenden supraleitenden Eigenschaften dieser Filme sind wahrscheinlich auf die sehr geringe Depositionstemperatur, die nur eine geringe Mobilität der auf die Oberfläche treffenden Atome zuläßt, zurückzuführen. Um die Eigenschaften zu verbessern, wurde für die späteren Filme das *Template*-Verfahren angewendet, das zum ersten mal von Inam *et al.*[133] für a-Achsen-orientierte Schichten auf (100)-orientierten Substraten beschrieben wurde. Hierbei wird eine Keimungsschicht

(template) bei niedrigen Temperaturen abgeschieden, um die kristallographische Orientierung der darüber abgeschiedenen Schicht zu definieren, die bei höheren Temperaturen gewachsen wird, und die deshalb gegenüber der darunterliegenden verbesserte Eigenschaften besitzt. Als Keimungsschicht wird oft eine dünne $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht benutzt, weil dieses Material bei tieferen Temperaturen eine noch stärkere Tendenz hat, seine c-Achse entlang der Substratoberfläche auszurichten. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde allerdings von dieser Möglichkeit kein Gebrauch gemacht.

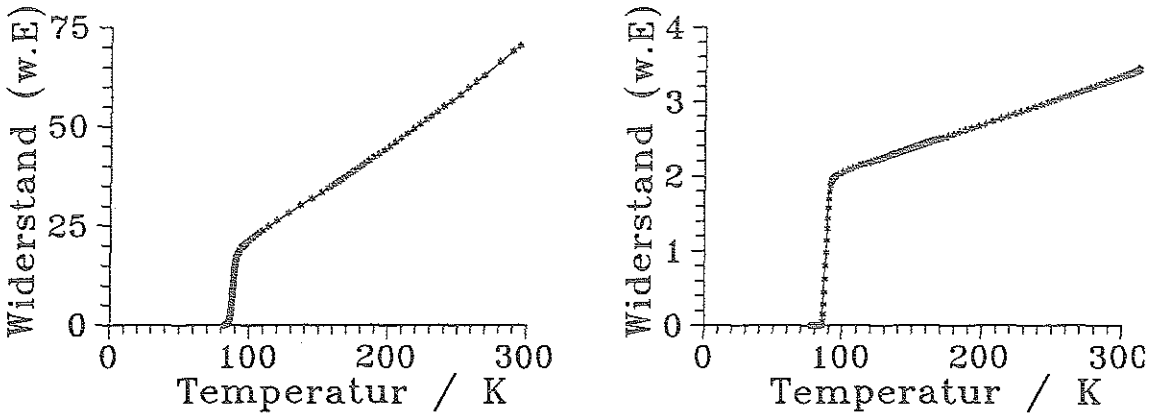


Abb.67 Widerstände eines mit Template hergestellten, (110)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmes als Funktion der Temperatur, gemessen entlang der [110]-Richtung (linkes Bild) und der [001]-Richtung (rechtes Bild)

Abb.67 zeigt die Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur eines nach diesem Verfahren hergestellten Filmes. Wie im Fall ohne *Template* wurde der Film für diese Messung nicht strukturiert, so daß den Absolutwerten der Widerstände keine Bedeutung zukommt. Bei der im Teilbild auf der linken Seite wiedergegebenen Messung wurde die Spannung parallel zur [110]-Richtung abgegriffen, im Fall des Teilbildes auf der rechten Seite senkrecht dazu. Gegenüber den ohne *Template* hergestellten Filmen ist die Sprungtemperatur auf etwa 90 K erhöht und für beide Fälle ergibt sich ein metallisches Verhalten des Widerstands und somit insgesamt eine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften.

Abb.68 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Schicht. Deutlich zu erkennen sind Risse senkrecht zur [001]-Richtung, die die Schicht in einem Abstand von etwa 800 nm durchziehen. Diese Risse wurden immer für Filme mit einer Schichtdicke von mehr als etwa 150 nm beobachtet, während solche mit geringerer Schichtdicke eine geschlossene Oberfläche aufwiesen. Das Rißbildungsverhalten von (110)-orientierten Schichten wurde von Olsson *et al.*[186] in Abhängigkeit von der Schichtdicke genauer untersucht.

Abb.69 zeigt eine Querschnittsaufnahme einer etwa 190 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht in geringer Vergrößerung. Die auch schon in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme gezeigten Risse in der Schicht können auch hier nachgewiesen werden. Sie haben für diese Schicht einen mittleren Abstand von etwa 800 nm.

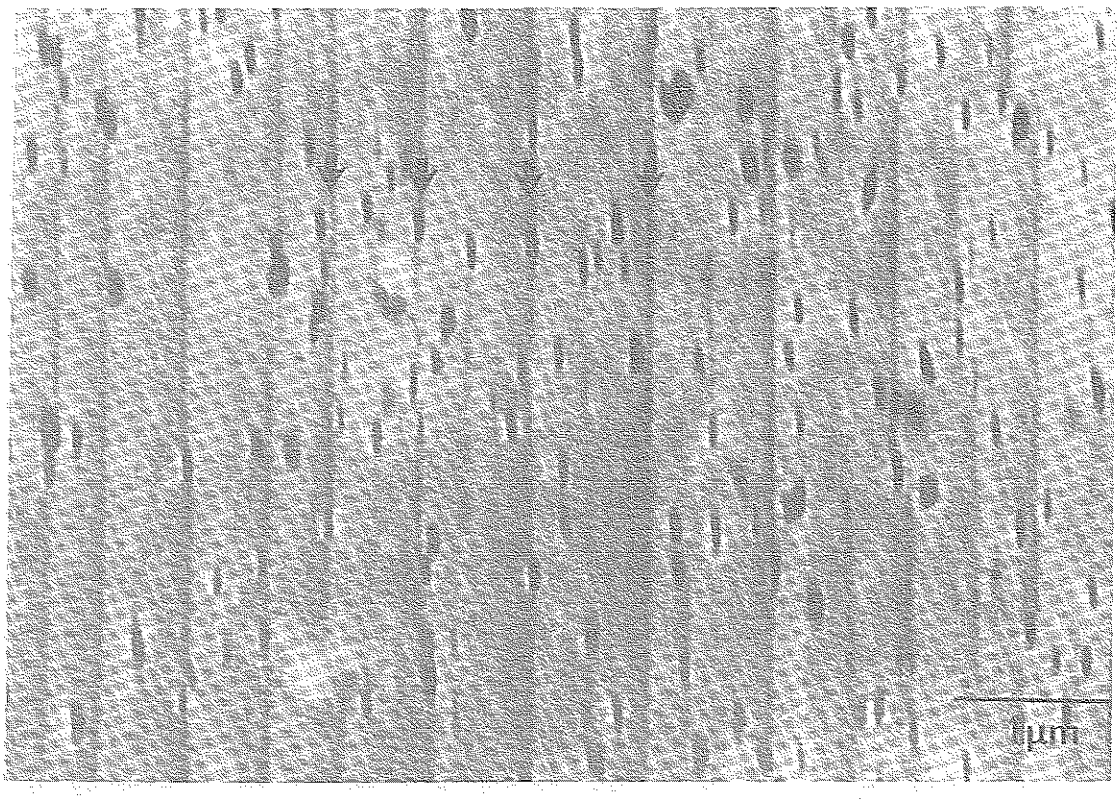


Abb.68 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer mit Template hergestellten (110)-orientierten Schicht auf (110)-$SrTiO_3$. Charakteristisch sind Risse und Löcher im Film.

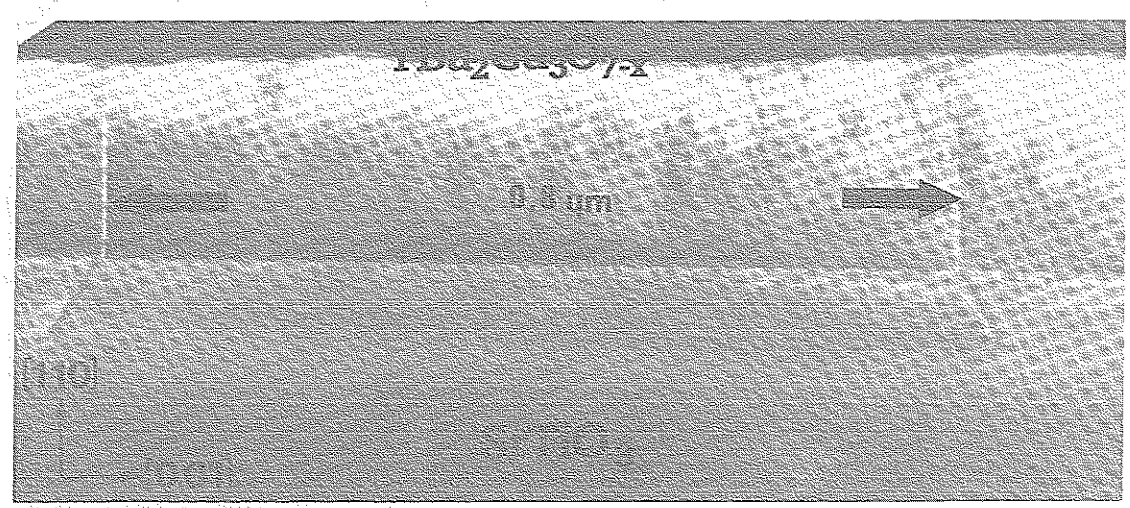


Abb.69 Querschnittpräparierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (110)-$SrTiO_3$. Die Schicht wird im Abstand von etwa 800 nm von Rissen senkrecht zur [001]-Richtung durchzogen.

Eine elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme wird in Abb.70 wiedergegeben. Die Blickrichtung ist in diesem Fall parallel zur [110]-Richtung. Das Substrat weist eine glatte Oberfläche auf. Nach einer Übergangszone von etwa 2 nm, die durch eine starke Verspannung der Schicht gekennzeichnet ist, wächst der Film mit einer geringen Defektdichte mit der c-Achse parallel zur Substratoberfläche auf, wie an dem Hell-Dunkel-Kontrast der Gitterebenenabbildung zu erkennen ist.

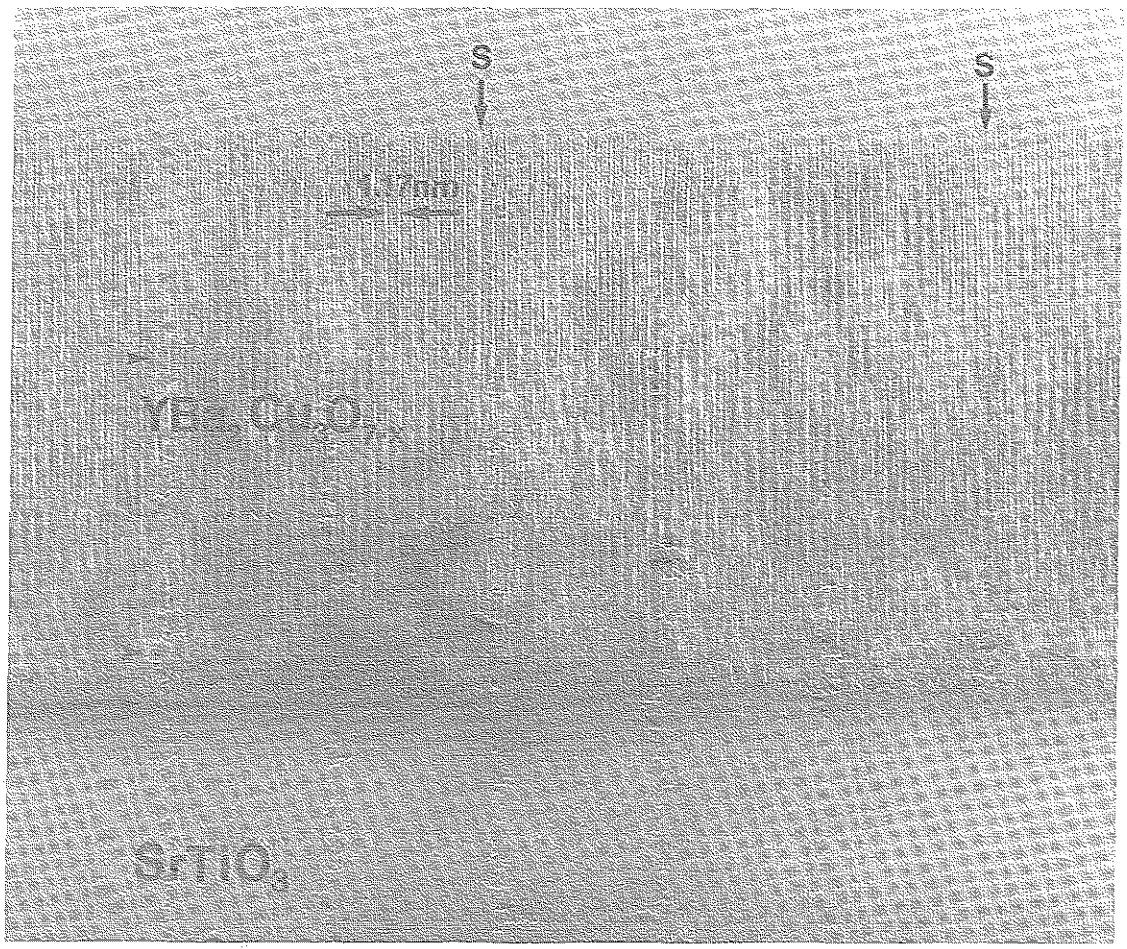


Abb.70 Querschnittpräparierte, (110)-orientierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (110)-$SrTiO_3$. Die mit "S" bezeichneten Pfeile weisen auf Stapelfehler hin.

Einige Defekte sind als eingeschobene Netzebenen zu erkennen und bestehen ähnlich wie bei c-Achsen-orientierten Filmen aus CuO-Doppelketten, führen also auch hier wieder zu einer lokalen 124-Stöchiometrie. Die Defektdichte beträgt etwa 10^6 cm^{-1}. Eine genauere elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Schichten -insbesondere der hierin enthaltenen Defekte- wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Seo[187] durchgeführt. Hierbei wurde auch ein neuartiger, extrinsischer Stapelfehler gefunden, der lokal eine 235-Stöchiometrie definiert[188].

Abb.71 zeigt eine elektronenmikroskopische *Plane-View*-Aufnahme einer solchen Schicht. Deutlich zu erkennen ist die generelle Ausrichtung der c-Achse entlang der [001]-Richtung. Auch hier kommt es zur Ausbildung von Bereichen mit einer mittleren Ausdehnung von etwa 10 nm, die voneinander durch Antiphasengrenzen getrennt sind. Diese kommen durch die Nukleation von Wachstumsinseln an verschiedenen Stellen zustande, die dann im weiteren Verlauf zusammenwachsen. Dabei treffen in zwei Drittel aller Fälle Yttriumebenen auf Bariumebenen und führen zu den beobachteten Antiphasengrenzen.

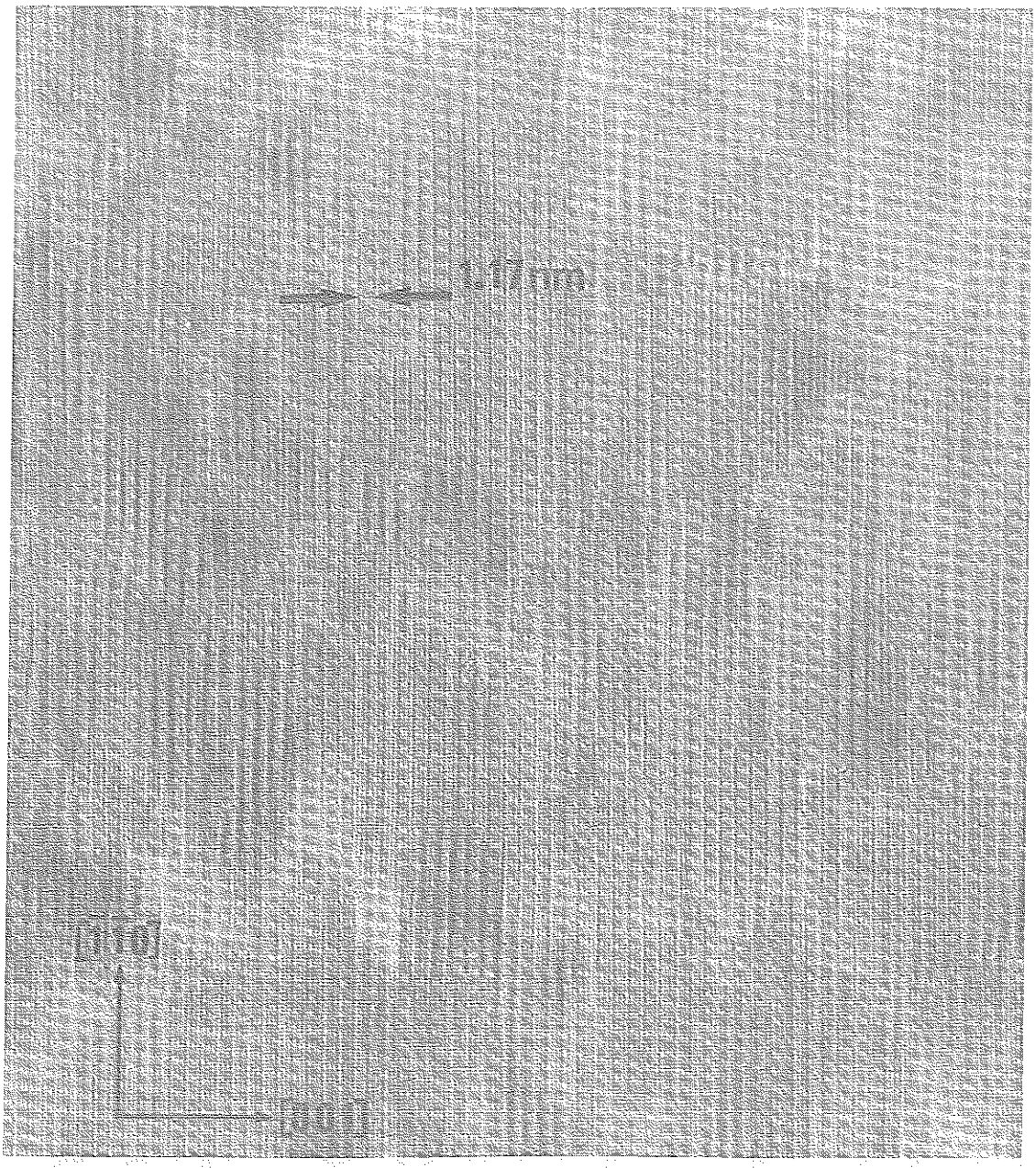


Abb.71 *Plane-View*-Aufnahme einer (110)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (110)-$SrTiO_3$. Einzelne Bereiche stoßen unter Bildung von Antiphasengrenzen aufeinander.

9.2 Heteroepitaktisches Schichtpaket mit $SrTiO_3$ und $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit (110)-Orientierung

Analog zur Vorgehensweise bei der Herstellung von c-Achsen-orientierten Filmen wurde nach der Optimierung von (110)-orientierten Einzelschichten die Deposition von heteroepitaktischen Filmen mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $SrTiO_3$ versucht. Diese beiden Materialien wurden bei der gleichen Temperatur abgeschieden wie der Supraleiter. Abb.72 zeigt ein Vielfachschichtpaket mit einer etwa 40 nm dicken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf (110)-$SrTiO_3$. Die hierauf aufgebrachte etwa 5 nm dicke $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wächst in der gleichen Orientierung auf, ist jedoch wegen des geringen

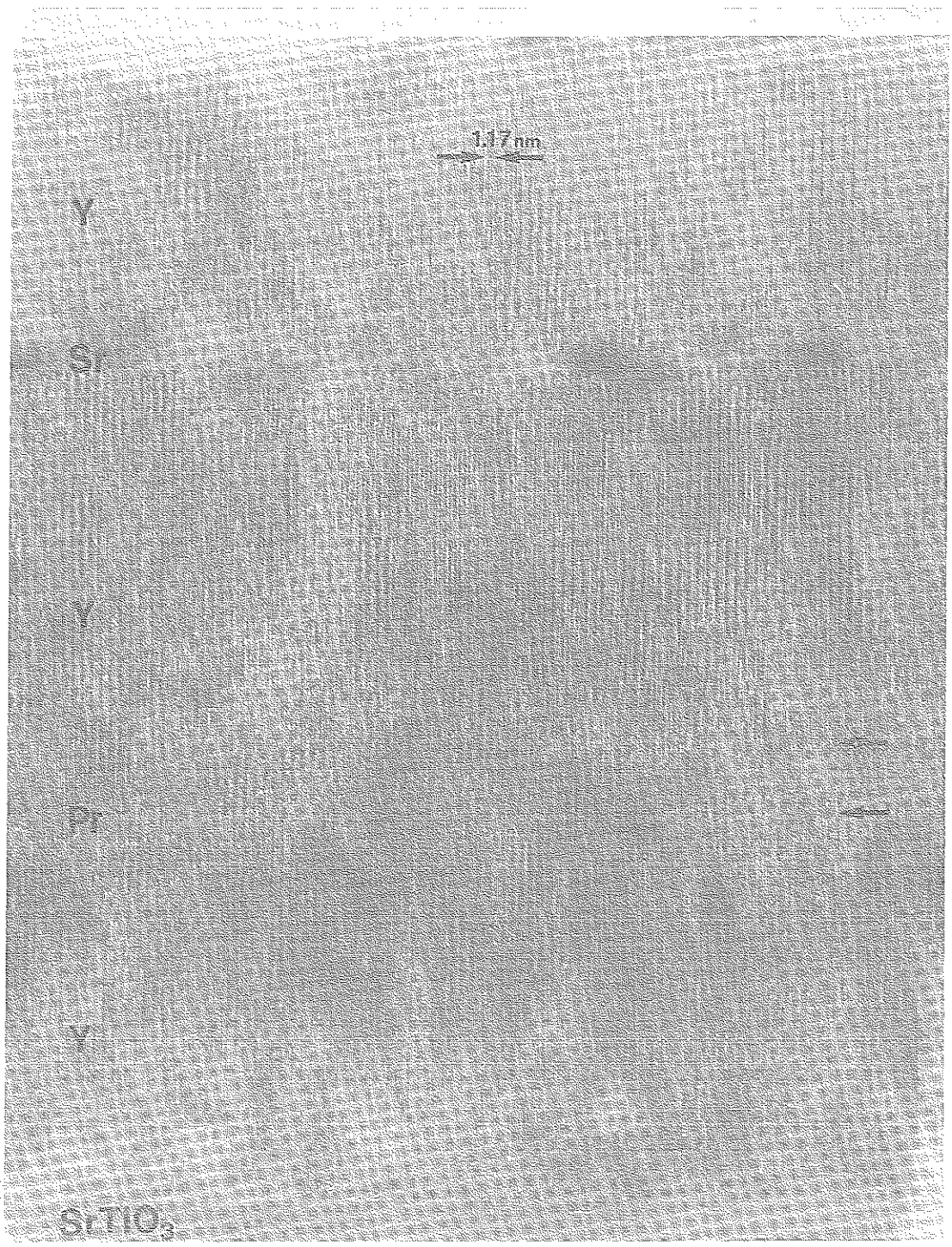


Abb.72 Querschnittpräparierte Vielfachschicht Y/Pr/Y/Sr/Y (Y = $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Pr = $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$, Sr = $SrTiO_3$) auf (110)-$SrTiO_3$. Alle Schichten besitzen (110)-Orientierung.

Kontrastunterschiedes kaum von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ zu unterscheiden, deshalb ist sie durch Pfeile zusätzlich gekennzeichnet. Die geringen Gitterparameterunterschiede zwischen diesen beiden Materialien führen nicht zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte an der Grenzfläche, wodurch diese dann besser sichtbar werden könnte. Ob die $PrBa_2CuO_{7-x}$-Schicht geschlossen ist oder Löcher aufweist, kann wegen des fehlenden Kontrastes nicht beantwortet werden.

Die hierauf deponierte, etwa 50 nm dicke $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wächst mit der gleichen Qualität und Orientierung auf wie die darunterliegenden; sie dient als Unterlage für eine etwa 3 nm dicke $SrTiO_3$-Schicht, die in (110)-Orientierung aufgewachsen ist. Diese ist durch ihren deutlich anderen Kontrast aufgrund ihrer unterschiedlichen Gitterstruktur zu erkennen. Besser als bei der $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht läßt sich hier die sehr wellige Oberfläche der (110)-orientierten Schicht erkennen. Die Amplitude für diese Oberflächenrauhigkeit beträgt etwa 5 nm, während als Wellenlänge etwa 25 nm angegeben werden kann. Die Gitterabbildung der $SrTiO_3$-Schicht ist in einigen Bereichen unscharf, so daß nicht genau auf eine durchgängige Schicht geschlossen werden kann, bzw. durch die Mittelung des Elektronenstrahls über die Probendicke eine Durchmischung einer welligen Oberfläche entlang der [110]-Richtung vorgetäuscht wird. Die zuletzt deponierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht wächst wieder in der bekannten Weise auf.

In einer anderen Probe wuchs die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht nicht mehr epitaktisch auf der darunterliegenden $SrTiO_3$-Schicht, wie Abb.73 zeigt. Zwar weist die etwa 3 nm dicke $SrTiO_3$-Schicht die oben erwähnte kristallographische Orientierung auf, aber die Supraleiterdeckschicht ist polykristallin. Der Verlust der Epitaxie mag in diesem Fall auf den Umstand zurückzuführen sein, daß die unterste Schicht schon eine relativ große Rauhigkeit aufweist mit Steigungswinkeln α an der Oberfläche im Bereich von 45°.

Abb.73 Querschnittpräparierte Dreifachschicht $YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Die beiden unteren Schichten sind in (110)-Orientierung aufgewachsen, die obere Schicht ist polykristallin.

10. Herstellung und Untersuchung von Josephsonkontakten aus heteroepitaktischen Schichten

Die Herstellung von Josephsonkontakten stellt eine erste Stufe der Realisierung von kryoelektronischen Bauelementen dar. Sie bestehen generell aus einer Schwachstelle (weak link) im Supraleiter, welche zwei supraleitende Elektroden voneinander trennt und den Ordnungsparameter (Energielücke) lokal herabsetzt. In diesem Kapitel sollen zwei Ansätze hierzu vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wurden. Zum Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Josephsonkontakten soll kurz auf die generellen Eigenschaften dieser Kontakte eingegangen werden. Eine kurze Ableitung wird im Anhang gegeben; für eine genauere Darstellung sei auf die dort aufgeführte Literatur verwiesen.

Bei der Verwendung von Isolatoren (I) wie $SrTiO_3$, Y_2O_3, CeO_2 oder MgO geschieht die Kopplung zwischen den beiden supraleitenden Elektroden (S) über den Tunneleffekt. Abb.74 gibt die örtliche Variation des Ordnungsparameters Δ und die dazugehörige I/U-Kennlinie bei einem Supralaleiter/Isolator/Supraleiter-Doppelkontakt(SIS-Tunnelkontakt) wieder. Diese ist gekennzeichnet

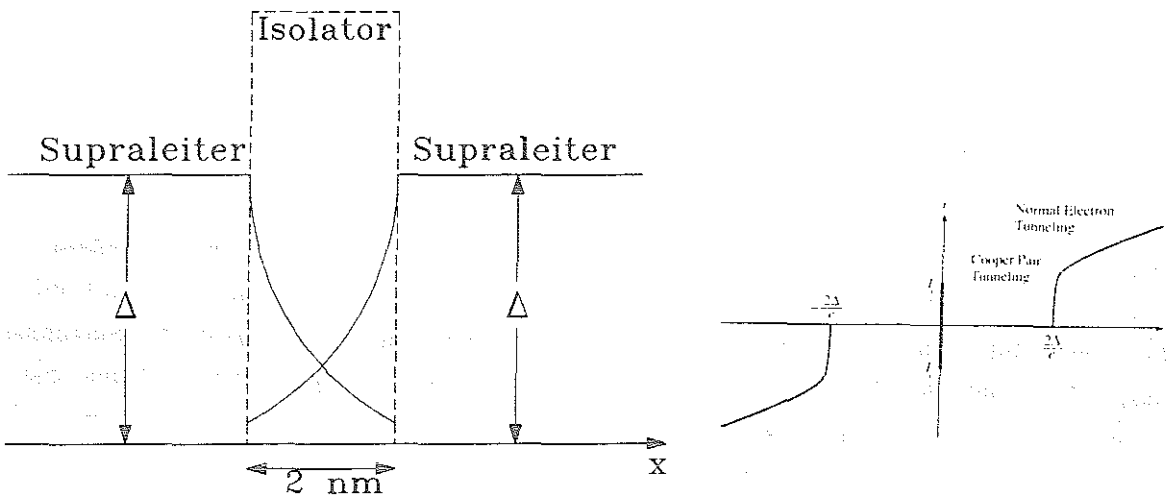


Abb.74 Variation des Ordnungsparameters Δ im Fall eines SIS-Tunnelkontaktes und die dazugehörige Strom-Spannungskennlinie

durch einen Josephsonstrom bei V = 0 und dem Einsetzen des Quasiteilchentunnelns bei einer Spannung, die dem doppelten Wert der Energielücke des Supraleiters entspricht.

Wegen des starken exponentiellen Abfalls der Paaramplitude innerhalb des als Tunnelbarriere wirkenden Isolators darf dieses Material nicht viel dicker sein als etwa 2 nm. Eine zusätzliche Degradation des Supraleiters an der Grenzfläche zum Isolator setzt den Ordnungsparameter schon vorher herab und muß deswegen auf einen Raumbereich an der Barriere begrenzt werden, der möglichst klein gegenüber der Kohärenzlänge des Supraleiters senkrecht zur Grenzfläche ist. Zur Beobachtung des Tunneleffekts müssen demnach extreme Anforderungen an die Perfektion der Grenzfläche und die Homogenität der Bedeckung gestellt werden. Es ist klar, daß aus diesem Grund eine Tunnelanordnung, die die relativ lange Kohärenzlänge entlang der ab-Ebene ausnutzt, einer solchen mit Tunneln entlang der c-Achsen-Richtung vorzuziehen ist. Die Untersuchungen in Kapitel 7 hatten zum Ziel, geeignete Isolatormaterialien zur Realisierung von SIS-Kontaktes zu finden.

Bei der Verwendung von halbleitenden oder metallischen Zwischenschichten (N) geschieht die Kopplung über den *Proximity*-Effekt, der z.B. in Supraleiter/Normalleiter/Supraleiter-Kontakten (SNS-Kontakten) auftritt. Wegen der endlichen Leitfähigkeit der Zwischenschicht können die Cooperpaare Supraleitung in dieser induzieren und im Vergleich zu den Tunnelkontakten auch größere Strecken

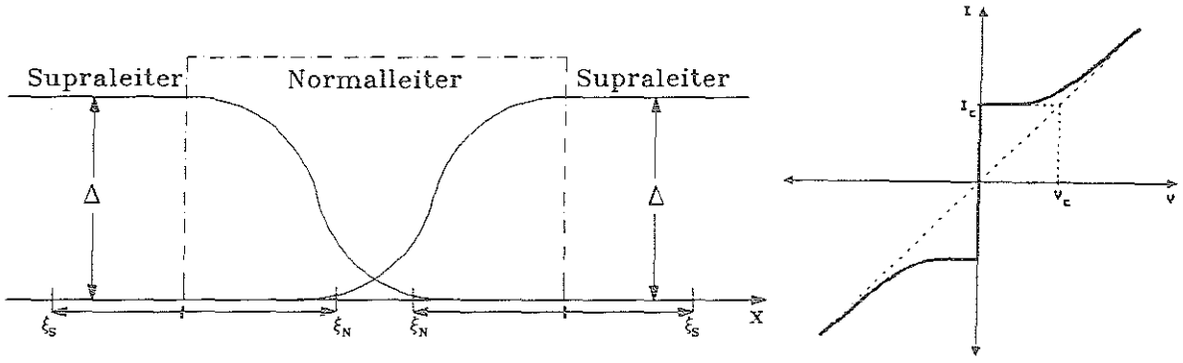


Abb.75 Variation des Ordnungsparameters Δ bei einem SNS-Kontakt (N = Halbleiter, Metall) und die dazugehörige Strom-Spannungskennlinie

überwinden. Die Größe des Überlapps bestimmt die kritische Stromdichte des Kontaktes. Die Leitfähigkeit dieser Schicht bedingt, daß beim Überschreiten des kritischen Stroms I_c ein endlicher Strom auch unterhalb von Spannungen auftritt, die der doppelten Energielücke des Supraleiters entsprechen. Abb.75 gibt für diesen Fall die Variation des Ordnungsparameters Δ und die zu erwartende I/U-Kennlinie an, welche sich mit dem RSJ-Modell (resistively shunted Josephson-junction, siehe Anhang) beschreiben läßt.

Zum Nachweis des Josephsoneffektes kann man das Auftreten von Shapirostufen in der I/U-Kennlinie bei Mikrowelleneinstrahlung heranziehen. Gut ausgebildete Kontakte sollten bei geeigneten Mikrowellenleistungen möglichst viele solcher Stufen aufweisen. Die Homogenität eines Kontaktes kann durch die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte durch die Zwischenschicht beurteilt werden. Räumliche homogene Kontakte sollten hierbei eine möglichst gute Ausbildung der Fraunhoferfigur (siehe Anhang) aufweisen.

10.1 Biepitaxiale Korngrenzenkontakten auf MgO-Substraten

Wegen der geringen Kohärenzlänge in Hochtemperatursupraleitern können allein schon Korngrenzen die kritische Stromdichte herabsetzen und somit als Bereiche schwacher Kopplung (weak links) wirken. Deswegen kann man durch künstliche, kontrolliert erzeugte Korngrenzen in epitaktischen Leiterbahnen aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Josephsonkontakte erzeugen, die zum Beispiel in SQUID-Strukturen Verwendung finden können.

Die ersten mit Hilfe von Dünnfilmen kontrolliert erzeugten Josephsonkontakte waren die Stufenkontakte; in einem zuerst von Daly *et al.*[189] vorgeschlagenen Verfahren muß ein $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film bei der Deposition eine durch Ionenätzen erzeugte Stufe im Substrat überwachsen. Wie eine Untersuchung der Mikrostruktur dieser Kontakte durch Jia *et al.*[190] gezeigt hat, bilden sich dort zwei Korngrenzen aus, von denen zumindest eine die kritische Stromdichte herabsetzt. Die elektrischen Eigenschaften wurden z.B. von Cui *et al.*[191] charakterisiert.

Eine andere Möglichkeit, kontrollierte Korngrenzen in den Film einzubringen, besteht darin, zwei Substrate -in bezug auf ihre gemeinsame Oberfläche- um einen Winkel verdreht aneinander wachsen zu lassen. Der auf diesem neu erzeugten Substrat, einem Bikristall, aufwachsende Supraleiterfilm übernimmt die kristallographische Orientierung seiner Unterlage und erzeugt ebenfalls eine Korngrenze diesen Winkels[192]. Die größte Reduktion der kritischen Stromdichte wird dabei für 45°-Korngrenzen beobachtet[193]. Nachteil dieser Bikristalle ist allerdings das Fehlen der Integrationsfähigkeit, also der Möglichkeit, viele solcher Korngrenzen auf einem Substrat unterzubringen, um damit später elektronische Schaltungen zu realisieren.

Berichte von Chew *et al.*[194], die allein schon durch eine halbseitige Oberflächenbehandlung von MgO-Substraten mit Argonionen eine unterschiedliche Orientierung der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht im Vergleich zur unbehandelten Seite erzielten, konnten von uns nicht bestätigt werden. Auch konnten diese Ergebnisse später von den Autoren selbst nicht mehr reproduziert werden[195].

Char *et al.*[196] haben als erste vorgeschlagen, epitaktische Zwischenschichten auf Substraten abzuscheiden und zu strukturieren, um die unterschiedlichen Wachstumsarten anderer Schichten hierauf auszunutzen. Ausgangspunkt hierbei ist z.B. die Drehung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf CeO_2 bzw. YSZ um 45°, die auf den etwa $\sqrt{2}$mal größeren Gitterparameter der beiden letzten Materialien im Vergleich zum Supraleiter zurückzuführen ist. Somit können auf der Oberflächendiagonalen der CeO_2- bzw. YSZ-Einheitszelle zwei a- bzw. b-Gitterkonstanten von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Platz finden.

Das Prinzip dieser biepitaxialen Korngrenzenkontakte wird an Abb.76 deutlich. Auf das Substrat wird eine Schicht aufgetragen und durch photolithograpische Prozesse und anschließendes Ionenätzen strukturiert, d.h. teilweise wieder entfernt. Die nachfolgend deponierte Pufferschicht wächst nun -je nach Materialkombination- entweder auf der Keimschicht ("Seed Layer" in Abb.76) oder auf der

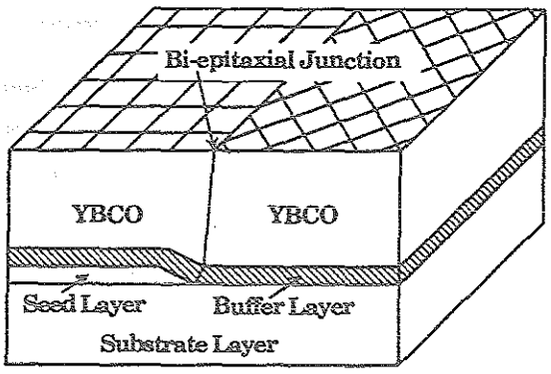


Abb.76 Prinzip der Erzeugung von 45°-Korngrenzen durch Biepitaxie. Die Orientierung der Pufferschicht dreht sich auf der Keimschicht (Seed Layer) um 45° (nach Char *et al.*[196]).

Pufferschicht um 45° verdreht auf. Diese Drehung wird an die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht weitergegeben und erzeugt somit eine 45°-Korngrenze. Das gesamte Verfahren wird als Bi-Epitaxie bezeichnet[197 198 199]. Die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht kann nun weiter strukturiert werden, indem z.B. für SQUIDs ein Ring mit zwei schmalen Brücken herausstrukturiert wird, von denen jeweils eine eine dieser Korngrenzen enthält.

Tabelle 3 gibt einige bisher z.B. von Wu *et al.*[200] beschriebene Beispiele für das Wachstums- bzw. Drehverhalten einer Schicht ("oberste Schicht") auf einer anderen ("unterste Schicht") bzw. auf einem Substrat an. Die Winkel sind diejenigen zwischen den kubischen Achsen der verglichenen Materialien. Die fett wiedergegebenen Punkte (a),(b) und (f) wurden noch zusätzlich aus unseren Erfahrungen mit aufgenommen; sie belegen, daß andere Depositionsprozesse zu anderen Ergebnissen führen, und man deshalb eigene Untersuchungen anstellen muß.

Die Tabelle zeigt, daß sich die Materialien anhand der Gitterparameter grob in zwei Klassen einteilen lassen, wobei die Grenze etwa beim MgO (a = 0,42 nm) gezogen werden kann. Materialien mit jeweils kleinerem oder größerem Gitterparameter wachsen unverdreht aufeinander auf, während eine Kombination zweier Materialien aus verschiedenen Klassen eine Drehung um 45° bezüglich der *In-Plane*-Orientierung hervorruft. MgO verhält sich für beide Klassen neutral und erzeugt keine Drehung, falls es überhaupt zu einer ausreichenden Epitaxie kommt.

Für Anwendungen in der Hochfrequenztechnik ist die Verwendung von Substraten mit geringer Dielektrizitätskonstante wünschenswert. Deshalb wurde MgO als Substratmaterial für die eigene Herstellung biepitaktischer Schichten verwendet. Bei RBS-Untersuchungen wirken sich die geringen Massen seiner Komponenten positiv aus, denn sie führen zu keinem störenden Untergrund für die Elemente der darauf deponierten Schichten. Ähnliches gilt für die Röntgenbeugung, mit der man wegen der sehr unterschiedlichen Gitterparameter von MgO und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sehr gut zwischen diesen beiden Materialien unterscheiden kann. Dies sind wichtige Punkte für eine Optimierung und Qualitätskontrolle der Schichten.

Tab.3 Gegenseitige Orientierungen der Achsen in der Basalebene zwischen den einzelnen Materialien nach Wu *et al.*[200]. Die fett unterlegten Winkelwerte wurden durch eigene Versuche bestätigt. Die unten genannten Punkte (a) bis (g) geben ggf. eine genauere Erklärung der Epitaxieverhältnisse.

oberste S.	$LaAlO_3$	YBaCuO	$SrTiO_3$	MgO	YSZ	CeO_2
Gitterpar.	0,379 nm	0,385 nm	0,3905 nm	0,42 nm	0,514 nm	0,5403 nm
unterste S.						
$LaAlO_3$	0°	**0°**	0°	0°	45°	45°
YBaCuO	0°	**0°**	**0°**	0°	45°	45°
$SrTiO_3$	0°	**0°**	**0°**	0°	45°(f)	45°(b)
MgO	0°	**0°** (e)	**0°** (a)	**0°**	**0°**	**0°** (b)
YSZ	45°	45°(e)	45°(d)	c	**0°**	**0°**
CeO_2	45°	45°	45°(d)	c	0°	**0°**

(a) in unseren Experimenten konnte eine ausreichende Epitaxie nur mit Hilfe einer $BaTiO_3$-Pufferschicht sichergestellt werden.

(b) in unseren Experimenten diffundiert CeO_2 bei normalen Depositionstemperaturen in $SrTiO_3$ bzw. MgO ein, Abhilfe durch YSZ-Pufferschicht.

(c) MgO-Filme zeigen vorzugsweise ein (110)-Wachstum auf YSZ bzw. CeO_2.

(d) eine reine (100)-Orientierung der $SrTiO_3$-Schichten auf YSZ wird nicht festgestellt.

(e) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wächst oft nur zu 80-90% unverdreht auf MgO auf, der Rest des Films ist im wesentlichen gegenüber dem Substrat[201] um 45° gedreht. Dieser Anteil kann durch eine vorherige Temperbehandlung des Substrats bei 1000°C herabgesetzt werden.

(f) bei sehr hohen Depositionstemperaturen von etwa 1200°C wächst YSZ unverdreht auf $SrTiO_3$ auf; wahrscheinlich kommt es zu einer Reaktion an der Grenzfläche der beiden Materialien, die eine Drehung verhindert.

(g) bei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen auf YSZ-Substraten kommt es je nach Depositionstemperatur zu einer 45°-Drehung oder zu einer Unterdrückung dieser Drehung[202].

Nach Tabelle 3 wächst CeO_2 auf MgO unverdreht auf, weil der Gitterparameterunterschied etwa 30% beträgt, und sich CeO_2 deswegen nur an den kubischen Achsen des MgO orientieren kann und diese übernimmt. Es wurden mit der Röntgenbeugung Φ-Messungen einer bei einer Ofentemperatur von 810°C deponierten CeO_2-Schicht ((024)-Reflex) auf einem MgO-Substrat durchgeführt. Diese belegen, daß die Schicht die Richtungen der kubischen Achsen der Unterlage übernommen hat. Die Rockingkurvenbreite der CeO_2-Schicht, gemessen am (200)-Reflex, beträgt etwa 1,1°.

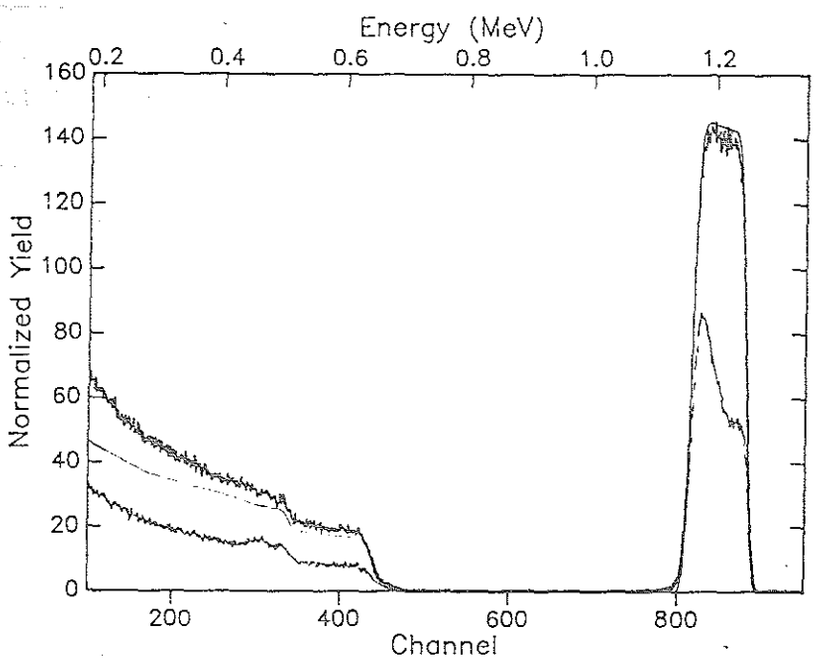


Abb.77 RBS- und *Channeling*-Spektrum eines CeO_2-Films auf MgO. Die Rückstreuausbeute verringert sich bei Parallelstellung des Ionenstrahls zur Probennormale auf 38%.

Abb.77 zeigt das RBS-Spektrum eines CeO_2-Films, der bei ähnlichen Parametern hergestellt wurde. Die reduzierte Rückstreuausbeute für die an den Cer-Atomen gestreuten Heliumionen liegt bei etwa 38%, was auf eine mäßige Epitaxie schließen läßt. Versuche, die Epitaxie der CeO_2-Schicht zu verbessern, scheiterten; bei niedrigeren Substrattemperaturen wurde die Schichtqualität schlechter, wahrscheinlich wegen der zu geringen Mobilität der auftreffenden Atome während des Depositionsprozesses. Bei höheren Temperaturen setzte eine verstärkte Diffusion des Cers in das Substrat ein, die schon bei Depositionstemperaturen von 880°C zu keinem *Channeling*-Effekt mehr führten. Das Temperaturfenster für die erfolgreiche Deposition von CeO_2 auf MgO mit Hilfe des Hochdrucksputterns ist damit recht klein.

Da die Epitaxie der CeO_2-Schicht als Puffer ausreichend erschien, wurde versucht, $SrTiO_3$ als Keimschicht zu deponieren. Wegen der großen Fehlpassung zum MgO von etwa 7% konnte hier allerdings nur eine schlechte Epitaxie erreicht werden, charakterisiert durch *Minimum-Yield*-Werte von fast 100% für das Sr-Signal eines 130 nm dicken Films. Eine signifikante Verbesserung wurde durch den Einsatz von $BaTiO_3$ als Epitaxievermittler zwischen MgO und $SrTiO_3$ erreicht, denn $BaTiO_3$ halbiert etwa die Gitterfehlpassung zwischen beiden Materialien. Ein Paket aus $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$ zeigte ein *Minimum Yield* von 15% für das Sr-Signal, wie Abb.78 zeigt.

Wie allerdings schon aus Versuchen mit $SrTiO_3$ als Substratmaterial bekannt war, kommt es bei einer Temperatur von 860°C, also bei Temperaturen, wie sie normalerweise für die Deposition des Supraleiters verwendet werden, zu Interdiffusionsvorgängen zwischen $SrTiO_3$ und CeO_2, die die Qualität der CeO_2-Schicht drastisch mindern. Eine bei dieser Temperatur hergestellte CeO_2-Schicht

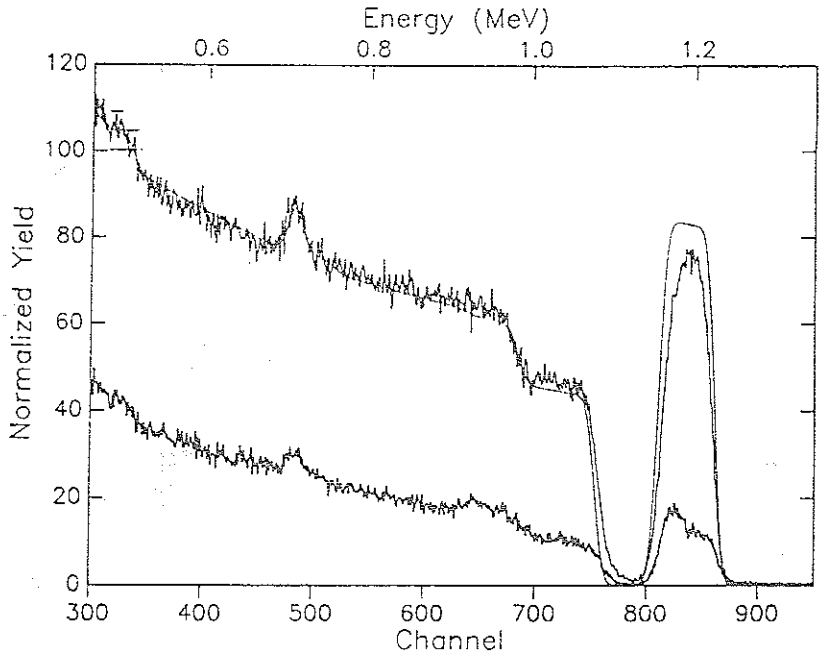


Abb.78 RBS- und *Channeling*-Spektrum eines Doppelschichtpaketes aus $BaTiO_3/SrTiO_3$ auf MgO. Ohne $BaTiO_3$-Zwischenschicht konnte keine Reduktion der Rückstreurate (untere Kurve) erhalten werden.

auf einem $SrTiO_3$-Substrat zeigte einen *Minimum-Yield*-Wert von 70%, erst die Herabsetzung der Depositionstemperatur auf 810°C konnte diesen Effekt vermeiden. Auf $SrTiO_3$-Substraten wurden hiermit χ_{min}-Werte von 6% erzielt, auf dem oben erwähnten Doppelpaket aus $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$ auf MgO immerhin 20%.

Φ-Messungen des (024)-Reflexes dieser CeO_2-Schicht bestätigen, daß sie tatsächlich relativ zum Substrat um 45% verdreht aufgewachsen ist. Damit wurde mit der Keimschicht aus $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$ bzw. mit CeO_2 als Pufferschicht eine günstige Kombination gefunden.

Zur Herstellung von Korngrenzenkontakten auf einem Substrat wurde die aufgebrachte Keimschicht aus den beiden Titanaten photolithographisch strukturiert, was eine teilweise Freilegung des MgO-Substrates durch Ionenstrahlen zur Folge hat. Danach wurden die CeO_2- und die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht aufgebracht.

Abb.79 zeigt die RBS-Spektren eines vollständigen, halbseitig strukturierten Schichtpaketes. Das Spektrum auf der linken Seite (a) bezieht sich auf den Bereich des Substrates, der nur die etwa 70 nm dicke Pufferschicht und die etwa 250 nm dicke $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht trägt. Das Spektrum auf der rechten Seite (b) wurde an dem Bereich aufgenommen, der noch zusätzlich die Keimschicht aus $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$, beide insgesamt etwa 10 nm dick, beinhaltet. Die reduzierte Rückstreuausbeute für beide Schichtbereiche liegt bei einem Wert von etwa 7% für das Bariumsignal. Die beiden RBS-Spektren sind im wesentlichen identisch bis auf die Beiträge von Ti und Sr aus der Keimschicht, die

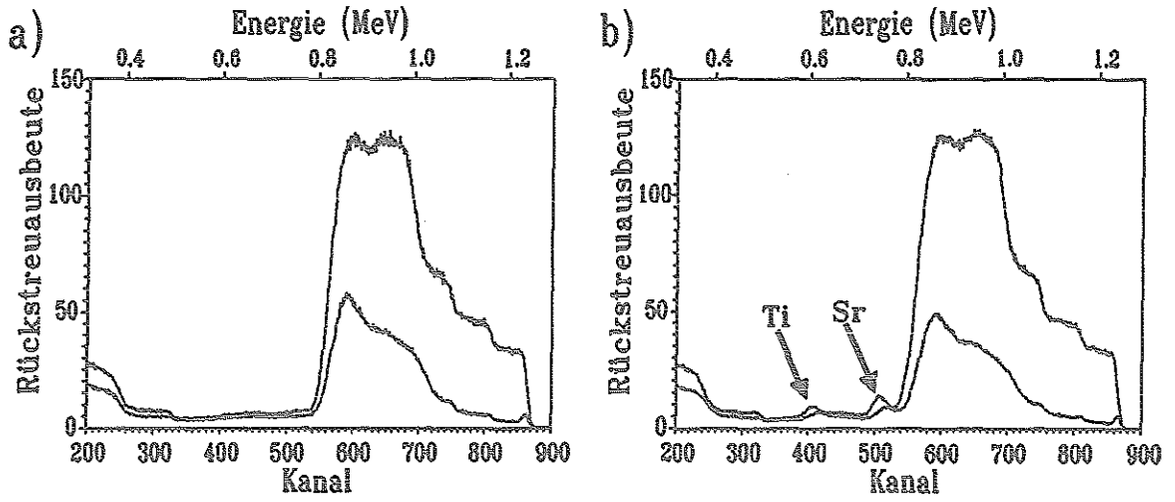


Abb.79 RBS- und *Channeling*-Spektren einer biepitaktischen Schicht an den Stellen ohne (a) und mit (b) Keimschicht. Die RBS-Spektren unterscheiden sich nur durch die zusätzlichen Beiträge von Sr und Ti der Keimschicht.

mit Pfeilen markiert sind; der Beitrag des Bariums verschwindet wegen seiner höheren Masse unter dem Hauptmaximum, der durch die Überlagerung der Beiträge der übrigen Elemente zustande kommt.

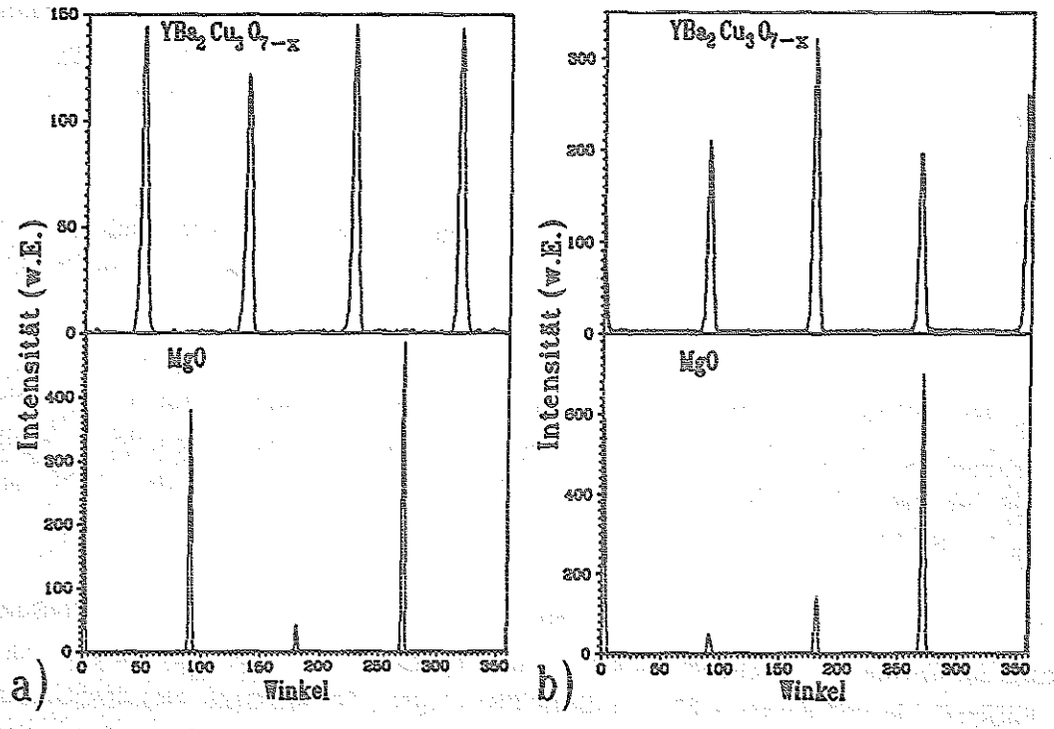


Abb.80 Φ-scans der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf den beiden Substratbereichen ohne (a) und mit (b) Keimschicht. Die Reflexe sind um 45°gegeneinander verschoben. Die Reflexe des MgO-Substrats (unten) dienen als Referenz.

Abb.80 zeigt die Φ-Messungen der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf der Seite ohne die $SrTiO_3/BaTiO_3$-Keimschicht (a) und auf der Seite mit dieser Schicht (b). Als Referenz sind darunter jeweils die (024)-Reflexe des Substrates mit angegeben. Die Verschiebung der Reflexe der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht um 45° bezüglich beider Bereiche entspricht der Drehung dieser Schicht um diesen Winkel. Die Drehung ist ebenfalls durch Elektronen-*Channeling* nachgewiesen worden. Die Drehung der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht drückt sich quasi in einer Vertauschung der in Abb.30 gezeigten schmalen und breiten Hauptlinien aus. Ein Vorteil des Elektronen-*Channelings* in diesem Fall ist, daß die Drehung –im Gegensatz zur Röntgenbeugung– auch sehr lokal z.B. auf beiden Seiten eines Kontaktes nahe der Korngrenze nachgewiesen werden kann.

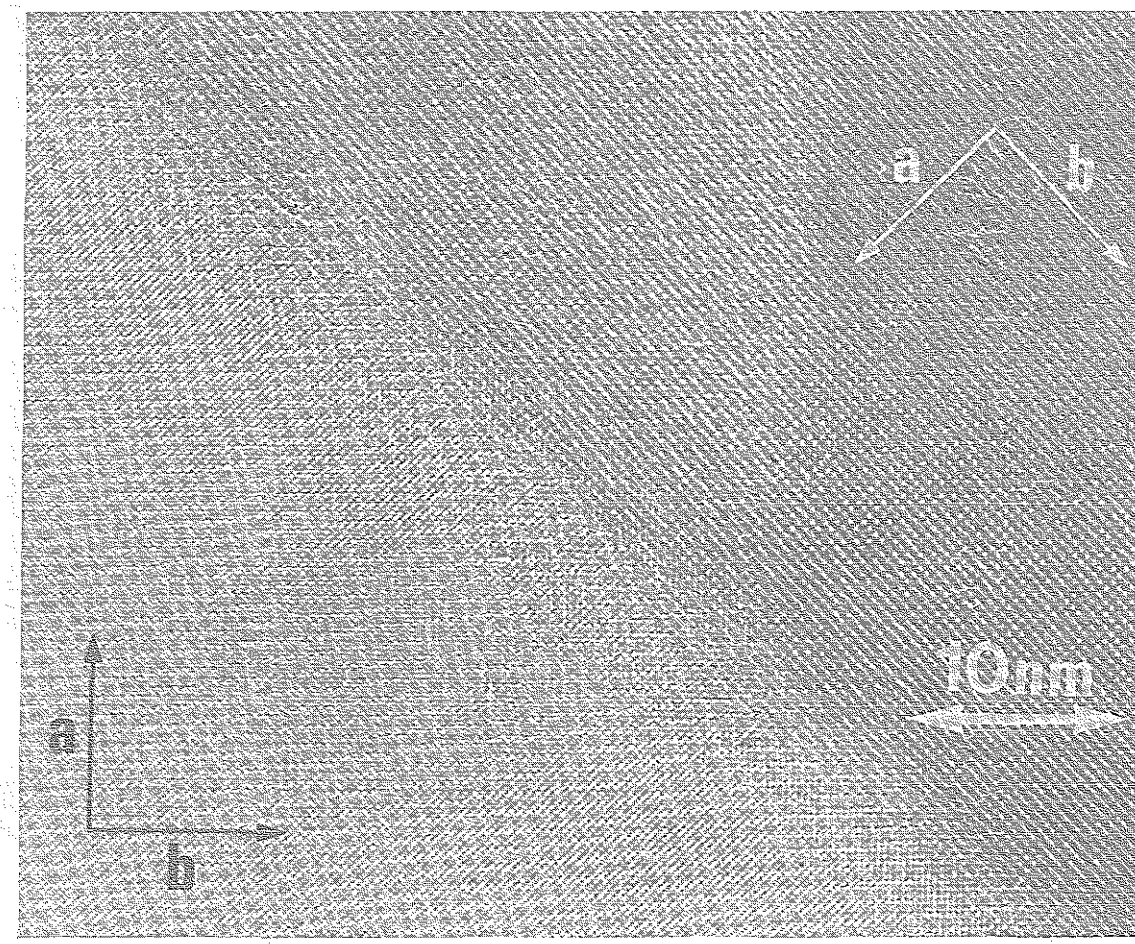


Abb.81 *Plane-view*-Aufnahme einer 45°-Korngrenze in einem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film, die durch Biepitaxie erzeugt worden war. Die Pfeile geben die a- bzw. b-Achsen des Supraleiterfilms in den beiden Schichtbereichen an.

Abb.81 zeigt eine *Plane-View*-Aufnahme einer Probe aus dem Korngrenzenbereich. Die Pfeile geben die Basalachsen der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht an, deren unterschiedliche Orientierung in beiden Schichtbereichen sich bei genauerem Hinsehen erschließt. Der unterschiedliche Kontrast ist auf die verschiedenen Höhen der Probe zurückzuführen, die durch das Einfügen der Keimschicht

zustandekommen. Die Korngrenze selbst scheint nur in einem kleinen Bereich entlang der [001]-Richtung des Filmes zu laufen; im mittleren Teil des Bildes ist eine deutliche Überlagerung der beiden Schichtbereiche zu erkennen. Dies kann auf eine Neigung der Korngrenze bezüglich der Substratnormalen zurückgeführt werden, die schon von Rosner *et al.*[198] in Querschnittsaufnahmen von auf ähnliche Art erzeugten Korngrenzen nachgewiesen wurde.

An diese Untersuchungen schlossen sich elektrische Messungen an durch Photolithographie strukturierten Brücken an, die auf solche Art präparierte Korngrenzen enthielten. Messungen von I/U-Kennlinien an 4 μm bzw. 16 μm breiten Brücken zeigten ein RSJ-ähnliches Verhalten. Bei Einstrahlung von Mikrowellen konnte eine Reihe von Shapirostufen beobachtet werden. Allerdings wiesen die I/U-Kennlinien für unterkritische Ströme eine endliche Steigung auf, was auf einen Serienwiderstand in den Kontaktzuführungen schließen läßt; dies ist auf eine teilweise Degradierung der Supraleiterschicht auf den Zuleitungen zur Brücke zurückzuführen. Bei anderen Proben wurde sogar eine völlige Zerstörung der supraleitenden Schicht beobachtet. Letztlich besteht der Grund für diese Degradierung in der ungenügenden Epitaxie der CeO_2-Schicht auf der durch Ionenätzen geschädigten MgO-Schicht.

Abhilfe wurde geschaffen durch eine YSZ-Schicht, die als Pufferschicht für CeO_2 eingesetzt wurde und die oben beschriebene Diffusion in das $SrTiO_3$ bzw. MgO verhinderte. Die CeO_2-Schicht wuchs mit einer Kristallqualität auf, die durch einen *Minimum-Yield*-Wert von 3 % charakterisiert war. Auch das epitaktische Aufwachsen dieser Schicht auf der $SrTiO_3$-Schicht war gewährleistet. Das gute Epitaxievermögen des YSZ war schon bei der Suche nach geeigneten Pufferschichten für die Deposition von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf Silizium beobachtet worden, wo sich während der Deposition eine Schicht aus amorphen SiO_2 auf dem Silizium bildet, ohne daß das weitere Wachstum von YSZ stark behindert wird. Offenbar kann dieses Material im Gegensatz zu CeO_2 größere Störungen überwinden. Allerdings wurde nicht auf CeO_2 verzichtet, denn allein auf YSZ wächst $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nicht vollständig verdreht auf, sondern bildet ähnlich wie auf MgO kleine Bereiche aus, die um 45° gegenüber der Matrix verdreht sind (siehe Tabelle 3).

Bei dickeren CeO_2-Pufferschichten von etwa 70 nm wurde im übrigen beobachtet, daß die Depositionstemperaturen für das darauffolgende $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ um bis zu 30°C nach unten korrigiert werden mußten, um ein epitaktisches Aufwachsen der Schicht zu gewährleisten.

In weiteren Versuchen wurde das MgO-Substrat vor der Deposition der bis hierhin besprochenen Schichten zusätzlich durch eine etwa 20 nm dicke $BaZrO_3$-Schicht passiviert. Dieses Perowskitmaterial besitzt mit einem Gitterparameter von 0,421 nm eine vernachlässigbare Fehlpassung zum MgO-Substrat und wächst deshalb auch sehr gut epitaktisch auf; eine $BaZrO_3$-Schicht auf MgO erzielte einen *Minimum-Yield*-Wert in der RBS-Messung von etwa 3%. Dies macht es für die Dünnschichtdeposition zu einem alternativen Material zu MgO. Im Gegensatz zu diesem wird es nicht von der Luftfeuchtigkeit angegriffen und reagiert auch höchstens in sehr geringem Umfang mit dem Supraleiter[203]. Das gesamte Schichtpaket ist in Abb.82 dargestellt.

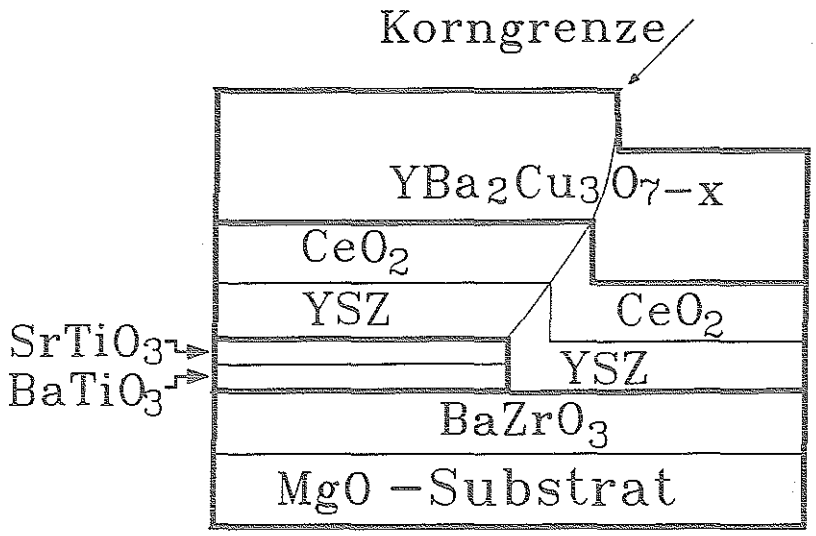


Abb.82 Schema des Schichtaufbaus zur Erzeugung biepitaktischer 45°-Korngrenzen. Die Keimschicht besteht aus einer Doppelschicht $BaTiO_3/SrTiO_3$, der Puffer aus YSZ/CeO_2.

Eine I/U-Kennlinie bei 4,2 K an einer über von dieser Schichten erzeugten strukturierten 20 μm breiten Supraleiterbrücke ist in Abb.83 gezeigt. Die Kennlinie besitzt eine für das RSJ-Modell charakteristische Form, die ohne Exzeßstrom d.h. asymptotisch in den Normalwiderstand der Brücke einmündet. Bei Mikrowellenbestrahlung mit einer Frequenz von 10 GHz zeigen die Kennlinien eine Vielzahl von Shapirostufen. Die kritische Spannung V_c beträgt in diesem speziellen Fall etwa 200 μV, gemessen bei 4,2 K. Es wurden Werte an ähnlichen Proben bis zu 400 μV gemessen.

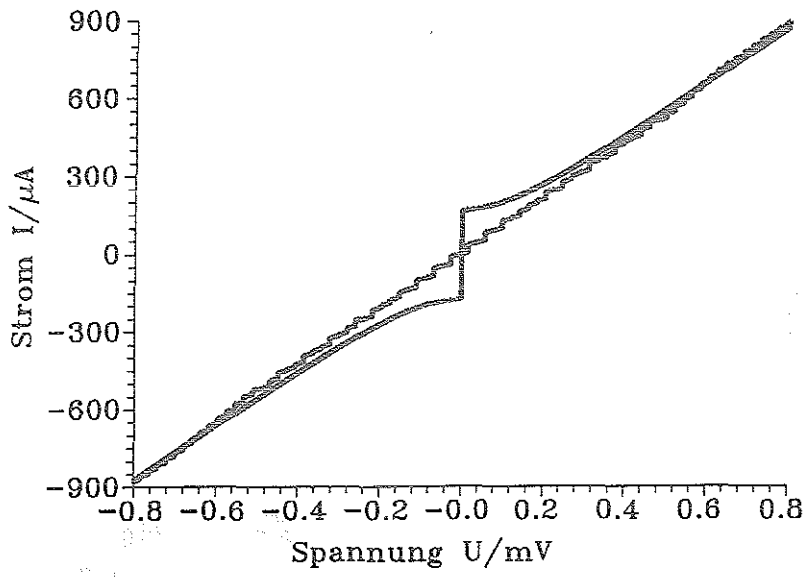


Abb.83 I/U-Kennlinie eines durch Biepitaxie hergestellten Korngrenzenkontaktes bei 4,2 K. Das RSJ-Verhalten wird bei Mikrowelleneinstrahlung (f = 10 GHz) durch zahlreiche Shapirostufen überlagert.

Abb.84 gibt die Kennlinie bei 77 K wieder und die vollständige Unterdrückung des kritischen Stroms durch die Mikrowellenstrahlung. Die kritische Spannung ist auf etwa 0,03 mV zurückgegangen. Die Shapirostufen lassen sich noch andeutungsweise erkennen.

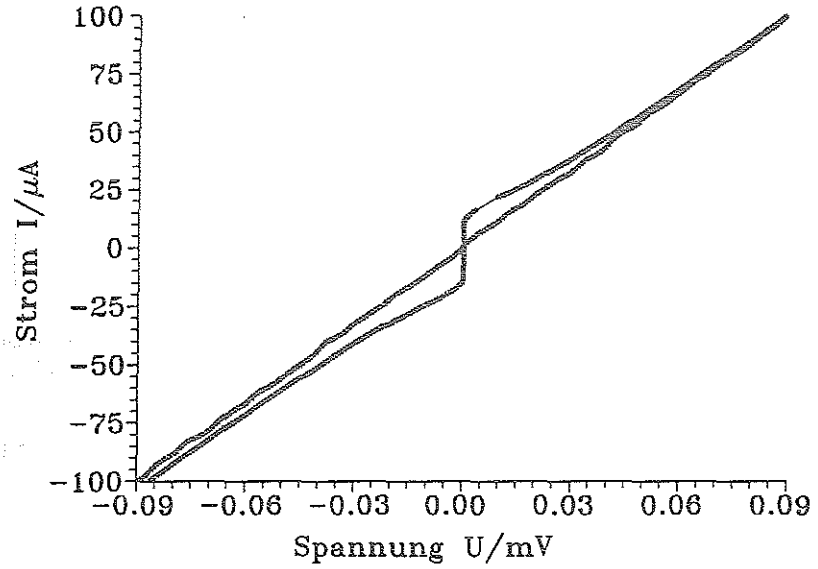


Abb.84 I/U-Kennlinie desselben Kontaktes bei 77 K und die Unterdrückung des kritischen Stroms durch Mikrowelleneinstrahlung (f = 10 GHz)

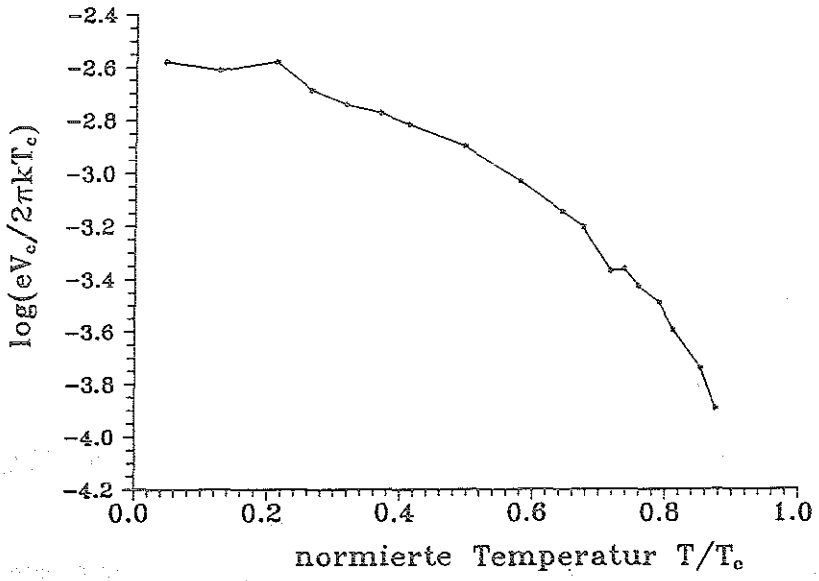


Abb.85 Verlauf des Logarithmus der kritischen Spannung V_c als Funktion der Temperatur für den biepitaxialen Korngrenzenkontakt. Die Kurve zeigt unterhalb von $T_c/2$ einen relativ flachen Verlauf.

Abb.85 zeigt den Verlauf des Logarithmus der kritischen Spannung V_c ($I_c \cdot R_n$-Produkt) dieses Kontaktes als Funktion der reduzierten Temperatur. Im wesentlichen spiegelt sich hier die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms I_c wieder; der Widerstand R_n dagegen zeigte ein fast temperaturunabhängiges Verhalten. Der Kurvenverlauf unterhalb von $T_c/2$ ist gegenüber vielen anderen Josephsonkontakten relativ flach. Hierauf wird in der Diskussion näher eingegangen.

10.2 Kantenkontakte mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Zwischenschicht

Um sich die guten supraleitenden Eigenschaften der c-Achsen-orientierten Schichten und gleichzeitig die längere Kohärenzlänge entlang der ab-Ebene zunutze zu machen, kann man eine Kantenkontaktgeometrie verwenden, die für die Hochtemperatursupraleiter zuerst von Laibowitz *et al.*[204] untersucht wurde. Sie benutzten eine durch Lithographie hergestellte und durch

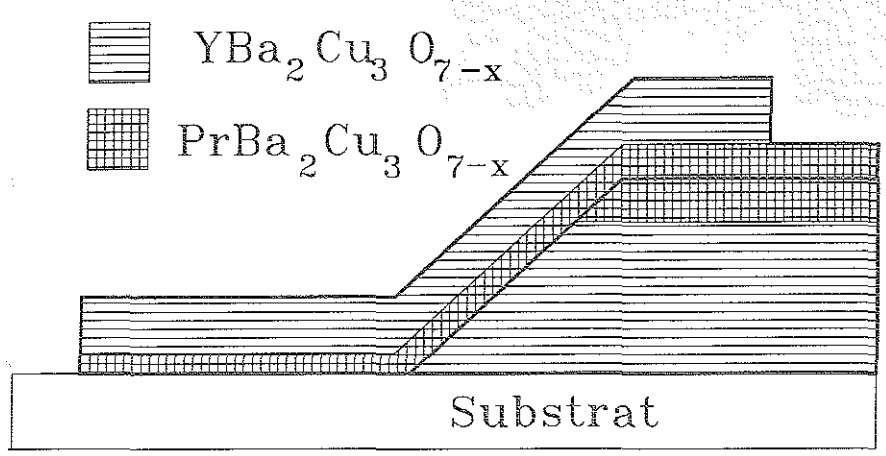


Abb.86 Schemaskizze der Kantenkontakte mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Zwischenschicht und als Isolationsschicht zur Vermeidung von Kurzschlüssen.

Plasmaätzen mit CF_4 degradierte Kante in einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht, welche von einer supraleitenden Elektrode überdeckt wurde. Alternativ verwendeten z.B. Gao *et al.*[205] bzw. Polturak *et al.*[206] statt einer geschädigten Zwischenschicht das halbleitende $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$. Das Prinzip dieser Kontakte ist in Abb.86 dargestellt. Nach der Deposition der Supraleiterschicht und einer dickeren, als Isolation wirkenden $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Lage wird diese Doppelschicht z.B. durch Ionenätzen auf einer Hälfte des Substrates wieder entfernt. Anschließend wird das Zwischenschichtmaterial und die Gegenelektrode aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ aufgebracht. Neben der Verwendbarkeit von c-Achsen-orientierten Schichten liegt ein weiterer Vorteil dieser Geometrie in der geringen Kontaktfläche; durch die Strukturierung dieses Überlappbereiches in Form schmaler Stege lassen sich im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Säulenkontakten Kontaktflächen mit der Größe 2 μm · 0,2 μm problemlos herstellen. Dies macht die Wahrscheinlichkeit für Kurzschlüsse kleiner und verringert die Kapazität der Kontakte. Letzteres ist insbesondere für die Realisierung von SQUIDs relevant. Die Herstellung von Randkontakten erscheint sehr attraktiv, weil sich mit ihrer Methode reproduzierbar SNS-Kontakte mit hohen I_cR_n-Produkten auf relativ einfache Weise herstellen lassen.

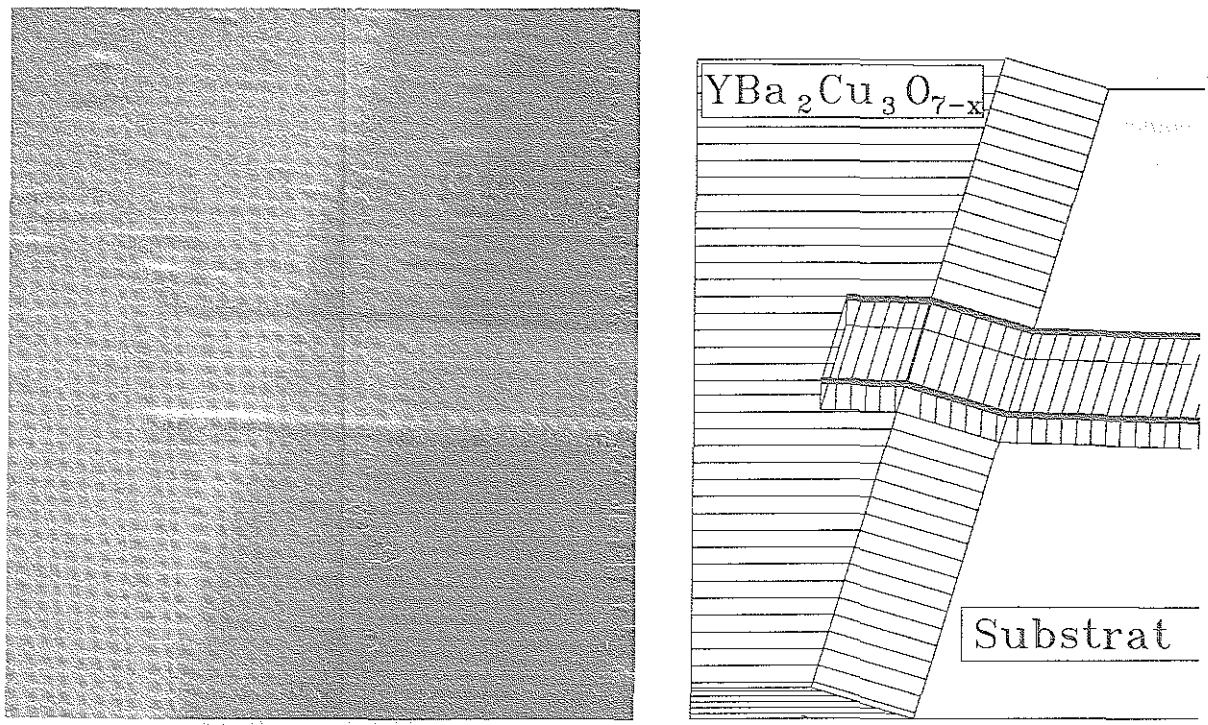


Abb.87 Rastermikroskopische Aufnahme eines Kantenkontaktes mit einer etwa 10 μm breiten Elektrode, die die Grundelektrode über die naßchemisch strukturierte Kante kontaktiert, mit Schemazeichnung rechts.

Um eine weitere Verbesserung der Eigenschaften dieser Kontakte zu erzielen, wurde von uns versucht, die Grundelektrode nicht mit Ionenstrahlen zu ätzen, sondern mit dem in Kapitel 4 vorgestellten naßchemischen Verfahren zu strukturieren. Da bekannt war, daß die mit Ionenstrahlen strukturierten einfachen Kantenkontakten ohne Barriere schon gegenüber den unstrukturierten Supraleiterfilmen eine geringere Stromdichte aufweisen, wurden zunächst solche Kantenkontakte mit Hilfe der Brom-Äthanol-Ätzung hergestellt, um die Schädigung des Films durch dieses chemische Verfahren zu untersuchen. Abb.87 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Schicht. Die mittlere, breite Elektrode wird von einem kleinen "Finger" der oberen Elektrode überdeckt. HREM-Aufnahmen an querschnittpräparierten Proben zeigten, daß der durch die Ätzung erzeugte Winkel etwa 5° beträgt. Die Stromdichten bei 77 K liegen tatsächlich im Bereich von 10^6 Acm^{-2}, also bei Werten, die man auch für gute epitaktische Filme mißt; die Schädigung durch dieses Verfahren ist somit gering.

Die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms eines solchen Kontaktes ist in Abb.88 dargestellt. Es ergibt sich ein Verhalten der Form $I_c(T) = I_c(0)\cdot(1-T/T_c)^{1,52}$, welches als Gerade mit eingezeichnet ist. Der Exponent kommt dem theoretischen Wert von 1,5 nahe, der für SNS-Kontakte gefordert wird.

Die Strom-Spannungskennlinien eines Kontaktes mit einer etwa 5 nm dicken $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Zwischenschicht sind in Abb.89 wiedergegeben. Die Messung wurde bei 77 K durchgeführt. Das RSJ-Verhalten ist am Knick der Kennlinie beim Überschreiten des kritischen Stromes zu erkennen (a).

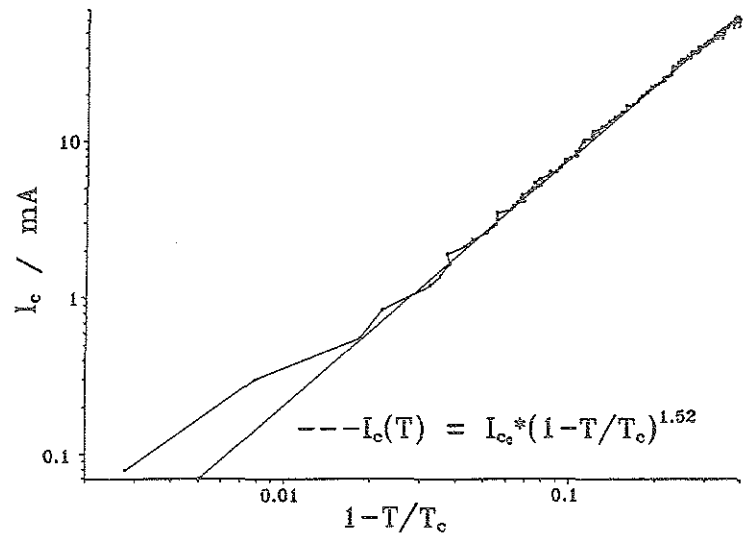


Abb.88 Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms einer Überkreuzung ohne halbleitende Zwischenschicht. Die Anpassungsgerade gibt einen Verlauf mit einem Exponenten nahe 1,5 wieder, der einem SNS-Verhalten entspricht.

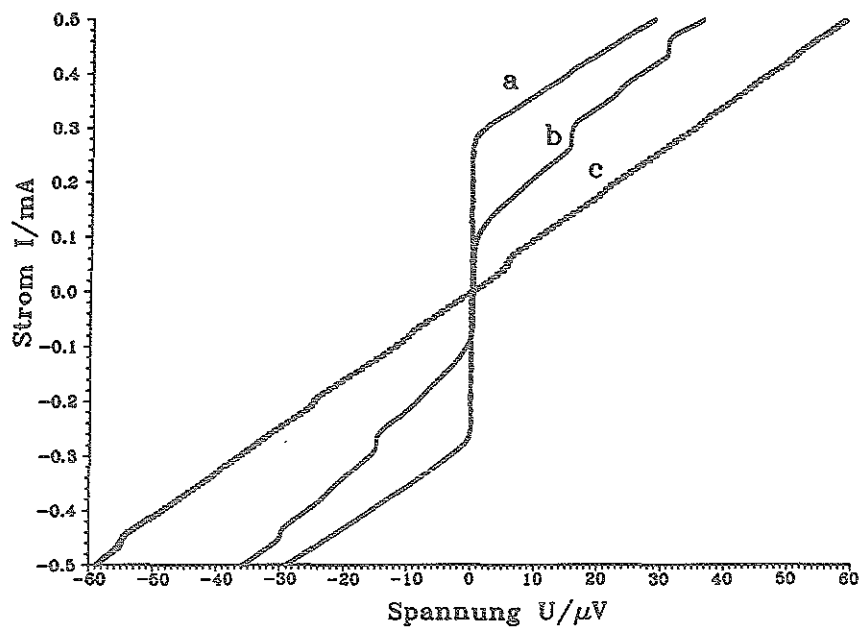


Abb.89 I/V-Kennlinien eines Kantenkontakts bei 77.4 K, ohne (a) bzw. mit Mikrowelleneinstrahlung bei mittlerer (b) und hoher Leistung (c). Die Kennlinie (a) mündet nicht asymptotisch in (c) ein (Exzeßstrom, vgl.Abb.84).

Das I_cR_n-Produkt beträgt in diesem Fall 40 μV (I_c = 200 μA, R_n = 0,2 Ω). Bei Einstrahlung von Mikrowellen verschiedener Leistung wird der kritische Strom unterdrückt (Kurven b und c), wie man es für das Verhalten eines Josephsonkontaktes erwartet. Bei 4,2 K konnten I_cR_n-Produkte bis zu 12 mV gemessen werden. Eine quantitative Analyse des Verlaufs der kritischen Spannung, wie sie bei den biepitaktischen Korngrenzen gegeben wurde, steht noch aus.

11. Diskussion des Wachstums und der Eigenschaften von Einzel- und Vielfachschichten verschiedener Orientierungen

In dieser Arbeit sind Schichten des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ einzeln als auch mit den verschiedensten Isolatormaterialien sowohl in (001)-Orientierung als auch in (110)-Orientierung hergestellt worden. Für die Anwendung dieser Schichten in passiven oder aktiven Bauelementen müssen diese Schichten bestimmte Forderungen hinsichtlich ihrer Qualität erfüllen. Hierbei stehen vor allem eine hohe kritische Stromdichte und geringe Verluste bei Frequenzen im Mikrowellenbereich bei 77 K bzw. bei 4,2 K im Vordergrund. Die laterale Homogenität der Schichten im bezug auf ihre Dicke soll ebenfalls über eine große Fläche gewährleistet sein, um die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften von elektronischen Bauelementen sicher zu stellen und damit eine industrielle Fertigung zu ermöglichen. Im mikroskopischen Bereich soll ein weitgehend defektfreies Wachstum angestrebt werden. Die Langzeitstabilität der Schichten ist ebenfalls ein wichtiger Punkt.

11.1 Anforderungen an das Substrat bzw. die Pufferschichten

Das Substrat hat im wesentlichen die Aufgabe, eine bestimmte kristallographische Orientierung an die auf ihm wachsende Schicht weiterzugeben, ansonsten aber nicht mit dieser wechselzuwirken. Zu unerwünschten Wechselwirkungen kann es durch Verzerrungen der Schicht durch nicht angepaßte Gitterparameter bzw. durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, chemische Reaktionen mit den Komponenten der Schicht bzw. der Laboratmosphäre, Fehlorientierungen des Substrats und Oberflächenrauhigkeit kommen. Während die letzten beiden Punkte durch eine geeignete Substratvorbehandlung ausgeschlossen werden können, handelt es sich bei den übrigen Punkten um intrinsische Parameter. Für Hochfrequenzanwendungen spielen noch die dielektrischen Eigenschaften eine große Rolle. Diese einzelnen Punkte sind je nach Anwendung und Herstellungsprozeß unterschiedlich stark zu bewerten. Für die Filmherstellung bei niedrigen Substrattemperaturen spielen die intrinsischen Faktoren eine geringere Rolle als bei höheren Temperaturen.

$NdGaO_3$ scheint das Material zu sein, das diese Forderungen am besten erfüllt. Seine Gitterparameter und seine Ausdehnungskoeffizienten stimmen am besten mit den Werten für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ überein. Dies ermöglicht unter anderem das rißfreie Wachstum von Filmen mit einer Dicke von mehreren Mikrometern mit der LPE-Methode[55]. Seine geringe Dielektrizitätskonstante machen es auch zu einem Kandidaten für Hochfrequenzanwendungen von Dünnfilmen. Demgegenüber besitzt $SrTiO_3$ eine zu hohe Dielektrizitätskonstante, und $LaAlO_3$ zeigt nach der Filmdeposition wegen der Ausbildung von Zwillingen eine unebene Oberfläche. Der Grund für die Nichtverwendung von $NdGaO_3$ in dieser Arbeit liegt im wesentlichen darin, daß dieses Material erst seit kurzem

zwillingsfrei verfügbar ist, und die richtige kristallographische Orientierung zur Herstellung von c-Achsen-orientierten Filmen nicht genau bekannt war. Für die Herstellung von Filmen mit anderer als der c-Achsen-Orientiertung ((110)- bzw. (103)-Orientierung) auf diesem Substratmaterial müssen noch weitere Optimierungsverfahren durchgeführt werden.

Als Alternative zu $NdGaO_3$ kann die Qualität von Filmen auf MgO geltend gemacht werden, wie sie von einigen Gruppen[90 91] hergestellt werden. Deren Ergebnisse können von uns aber nicht ohne weiteres reproduziert werden. Bei diesem Substratmaterial kommt es zu häufig wegen der Fehlpassung zum Supraleiter von etwa 8% zu einer Drehung von Filmbereichen um 45°; auch ist die Stabilität dieses Materials an feuchter Laboratmosphäre über längere Zeiträume nicht gegeben. Um gute Ergebnisse auf diesem Substratmaterial zu erhalten, mußten wir deswegen eine Pufferschicht aufbringen.

Der exponentielle Abfall des Oberflächenwiderstandes bei tiefen Temperaturen wurde von uns bisher nur auf $LaAlO_3$, MgO mit Pufferschicht und $NdGaO_3$ reproduzierbar beobachtet (Abb.18). Die Qualität der in dieser Arbeit auf Saphir bzw. Silizium auf Saphir (jeweils mit Pufferschicht) hergestellten Schichten stellen ermutigende Ergebnisse dar. Allerdings müssen noch weitere Optimierungen vorgenommen werden, um diese Substratmaterialien routinemäßig einsetzen zu können.

11.2 Diskussion der Eigenschaften von Einzelschichten

11.2.1 Überlegungen zum Zustandekommen der unterschiedlichen Filmorientierungen

Wie insbesondere in Kapitel 6 klar geworden ist, bestimmt im wesentlichen die Wachstumstemperatur -möglicherweise aber auch die Unterstützung durch einen Beschuß mit niederenergetischen Ionen- die Orientierung, mit der die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf dem Substrat aufwächst. Bei hohen Temperaturen, in unserem Fall bei einer Ofentemperatur von etwa 880°C, kommt es im wesentlichen zu einem Wachstum, bei dem die c-Achse entlang derjenigen <001>-Richtung des Substrates wächst, die die größte Komponente enlang der Substratnormalen besitzt. Bei (100)-orientiertem $SrTiO_3$ bedeutet das ein c-Achsen-Wachstum, bei (110)-orientierten Substraten ein (103)-orientiertes Wachstum der Schicht. Bei tieferen Temperaturen wird ein Wachstum der Schicht bevorzugt, das die c-Achse vollständig in die Ebene legt; d.h. bei (100)-orientierten und (110)-orientierten $SrTiO_3$-Substraten kommt es zu ebenfalls in dieser Weise orientierten Schichten.

Die genaue Anpassung des Substratgitterparameters scheint für die generelle Ausrichtungen nicht sehr relevant zu sein. So wachsen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auch auf (100)-MgO-Substraten bei höheren Temperaturen c-Achsen-orientiert auf, obwohl der Gitterparameterunterschied etwa 8% beträgt. Allerdings führt eine schlechtere *In-Plane*-Epitaxie oft zu einer Ausbildung von 45°-Korngrenzen. Bei niedrigeren Temperaturen findet man analog zu den besser gitterangepaßten Substraten a-Achsen-Wachstum[207].

Die im Phasendiagramm in Abb.4 wiedergegebenen Geraden beziehen sich auf die Orientierung von auf (100)-Substraten aufwachsenden Dünnfilme. Unterhalb der Linie c1 rechnet man mit c-Achsen-orientiertem Wachstum, während es oberhalb der Linie a1 zu a-Achsen-orientiertem Wachstum kommt. Im mittleren Bereich um die Linie c2 herum kommt es zu einem Mischwachstum beider Orientierungen. (Man beachte allerdings in diesem Zusammenhang die Ausführungen über die effektive Oxidationsfähigkeit des Sauerstoffs bei reaktiven Depositionstechniken in Abschnitt 11.2.7.)

Der Wachstumsmechanismus bei der Bildung von c-Achsen Filmen ist beispielsweise mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht worden; es handelt sich im wesentlichen um ein durch Schraubenversetzungen getriebenes Spiralwachstum; daneben wurde auch teilweise ein Inselwachstum festgestellt[208 209]. Die Dichte der Schraubenversetzungen und damit der Nukleationspunkte für das Filmwachstum hängt von der Wachstumsgeschwindigkeit ab. Filme, die mit geringerer Depositionsrate bzw. bei höherer Temperatur[210] hergestellt wurden, zeigen eine geringere Dichte solcher Defekte bzw. eine größere laterale Ausdehnung der Wachstumsinseln. Bei z.B. $SrTiO_3$-Substraten, deren Oberflächennormale um wenige Grad von der [100]-Richtung hin zur [010]- oder [001]-Richtung abweicht, kann es zu einem Wachstum kommen, bei dem die Keime an den Substratstufen beginnen und dann lateral auf der Terrassenstufe wachsen. Dies wurde zuerst von Lowndes *et al.*[211] beobachtet.

Zum Verständnis des Zustandekommens der unterschiedlichen Filmorientierungen muß man sich vor Augen halten, daß die einzelnen atomaren Schichten senkrecht zur c-Achse innerhalb der Einheitszelle des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nicht ladungsneutral sind und ein "Lage-auf-Lage"-Wachstum sehr stark behindert ist. Dies bedeutet, daß sich Einheitszellen immer nur als ganzes auf der Oberfläche des wachsenden Films bilden können[212], die auftreffenden Atome also gezwungen sind, längere Diffusionswege auf der Oberfläche zurückzulegen, um sich an den Stufen anlagern zu können. Da bei niedrigen Temperaturen eine geringere Mobilität der Atome vorhanden ist, werden hier kristallographische Orientierungen bevorzugt, die auf kleinen Diffusionslängen allen Atomen genügend Anlagerungsmöglichkeiten zur Verfügung stellen. Dies sind gerade diejenigen, bei denen die c-Achse zur Oberfläche geneigt ist.

Bei höheren Temperaturen jedoch ist eine größere Mobilität der auftreffenden Atome gegeben. Diese können dann auch längere Strecken, die keine entsprechende Anlagerungsmöglichkeit zur Verfügung stellen, durch Oberflächendiffusion zurücklegen und sich dann an den Seitenflächen der eine Einheitszelle hohen Stufen z.B. der Wachstumsspiralen anlagern, dort aber wieder an den kristallographisch richtigen Positionen. Im Prinzip wächst also der Film entlang der ab-Ebene, das Schichtwachstum kommt eigentlich nur durch die Anlagerung der verschiedenen Atomsorten an Stufen der Höhe einer Einheitszelle zustande. Erst bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von etwa 600°C kann wegen der sehr geringen Mobilität ein "Lage-auf-Lage"-Wachstum stabilisiert werden[59].

Bei der Diffusion der Atome auf der Oberfläche spielt natürlich neben der Temperatur auch die Depositionsrate eine Rolle. Wenn diese geringer ist, steht den Atomen eine größere Zeit zur

Verfügung, an die Stufen des wachsenden Films zu gelangen. Dies fördert die Ausbildung einer guten Mikrostruktur, insbesondere des Kationengitters, bevorzugt aber auch die Bildung von c-Achsen-orientierten Filmen gegenüber a-Achsen-orientierten Filmen. Tatsächlich konnten Ramesh *et al.*[213] nachweisen, daß eine geringere Depositionsrate zu besseren supraleitenden und mikrostrukturellen Eigenschaften ihrer mit Laserablation hergestellten dünnen Filme führt. Beim Sauerstoffhochdrucksputtern ist die Depositionsrate mit 20 nm/h - 80 nm/h a priori schon relativ gering.

11.2.2 Qualität der c-Achsen-orientierten Schichten

Die vorgestellten c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Einzelschichten sind durch folgende Charakteristika gekennzeichnet:

a) eine hohe Sprungtemperatur von über 90 K in Verbindung mit einem nichtlinearen Temperaturverlauf des Widerstandes oberhalb von etwa 150 K (Abb.16),
b) geringe spezifische Widerstände bei Raumtemperatur (Abb.17) und bei 100 K,
c) ein geringes Maß an Fremdphasen (Röntgenbeugungsspektrum (Abb.28), Messung der Magnetisierung (Abb.20), elektronenmikroskopische Querschnittaufnahme (Abb.31),
d) ein hohes Maß an Kristallperfektion (HREM-Querschnittsaufnahme (Abb.31), geringe Rückstreurate bei der *Channeling*-Messung (Abb.29))
e) hohe kritische Stromdichten bei 77 K und bei 4,2 K (Abschnitt 6.2.2),
f) geringe Mikrowellenverluste, insbesondere bei 4,2 K (Abb.18).

Viele andere Herstellungsverfahren kommen bei einigen dieser Punkte zu ähnlich guten Ergebnissen, doch insbesondere bei den spezifischen Widerständen erreichen nur wenige Gruppen[50] ähnlich gute Werte. Auch der zusätzliche Abfall des Mikrowellenoberflächenwiderstandes unterhalb von etwa 50 K, der von uns zum ersten Male gefunden wurde, und der auf eine besonders hohe Qualität der Schichtstruktur hindeutet, wurde bisher nur von wenigen Gruppen beobachtet. Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Supraleiterfilme dennoch eine Vielzahl von charakteristischen Defekten aufweisen, die ihre supraleitenden Eigenschaften und damit ihre Einsetzbarkeit als Einzelschicht oder für heteroepitaktische Schichtpakete beeinflussen können, sollen diese im folgenden genauer diskutiert werden.

11.2.3 Filmdefekte

- *CuO- und Y_2O_3-Ausscheidungen*

Die Oberflächenhomogenität der c-Achsen-orientierten Schichten wird oft durch die in Abb.26 abgebildeten CuO-Ausscheidungen beeinträchtigt. Daß es sich hierbei tatsächlich um Partikel mit dieser Stöchiometrie handelt, konnte allerdings immer nur indirekt nachgewiesen werden. In

Röntgenbeugungsspektren dickerer Schichten wurden bisweilen Reflexe geringer Intensität von CuO beobachtet; EDX-Analysen zeigten, daß diese Partikel einen hohen Kupferanteil besaßen; die RBS-Spektren von Filmen mit Ausscheidungen zeigten Verbreiterungen des Cu-Reflexes zu kleineren Energien hin, was auf eine kontinuierliche Tiefenverteilung dieser Fremdphase hindeutet. Schließlich konnten in einigen transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen CuO-Partikel anhand von Elektronenbeugungsdiagrammen identifiziert werden.

Der Ursprung dieser Teilchen ist bis heute nicht ganz geklärt. Da CuO jedoch mit 1326°C (bzw. Cu_2O mit 1235°C) gegenüber den Oxiden der anderen Komponenten einen relativ niedrigen Schmelzpunkt und deswegen einen relativ großen Dampfdruck bei den Depositionstemperaturen besitzt, liegt die Vermutung nahe, daß es während der Dünnschichtdeposition auf der heißen Ofenplatte verdampft und so auf die kühlere Substratoberfläche gelangt und damit den Film kontaminiert. Dies würde die Tatsache erklären, daß nur Filme, die bei hohen Substrattemperaturen gewachsen werden (c-Achsen-orientierte Filme, (103)-orientierte Filme), diese Ausscheidungen aufweisen, jedoch Filme, die bei niedrigeren Temperaturen ((110)-orientierte Filme, amorphe Filme) deponiert werden, frei davon sind. Die Verringerung der Anzahl der Ausscheidungen bei Verwendung des Rahmens könnte in diesem Sinn als die Verhinderung dieses Verdampfungsprozesses zu deuten sein.

Da diese Ausscheidungen die vom Volumen her größten Defekte darstellen, kann vermutet werden, daß sie das Schichtwachstum behindern können und damit z.B. auch andere Defekte im Film induzieren. So wurde z.B. von Mukaida *et al.*[214] beobachtet, daß sich Keime von CuO-Ausscheidungen bevorzugt an den eine Einheitszelle hohen Wachstumsstufen auf der Filmoberfläche bilden. Eigene Erfahrungen zeigen, daß die Dichte der Kupferausscheidungen unter anderem von der Rauhigkeit der Substratoberfläche abhängt. Auf Substraten, deren Oberflächen durch aufgebrachte Zwischenschichten zu großer Dicke (z.B. CeO_2, vgl. Kap. 7.1.6) künstlich aufgerauht waren, zeigte sich eine größere Dichte dieser Inhomogenitäten als auf glatten Oberflächen. Auch Kratzer auf der Oberfläche der Substrate wirken als Nukleationszentren für die CuO-Ausscheidungen und sind nach der Filmdeposition oft mit ihnen dekoriert.

Neben den im Prinzip vermeidbaren CuO-Ausscheidungen gibt es weitere Inhomogenitäten im Film, die immer wieder beobachtet wurden. Hierzu zählen die in Abb.33 dargestellten gitterkohärenten Y_2O_3-Ausscheidungen, die einen Durchmesser von etwa 10 nm und einen mittleren Abstand von etwa 70 nm voneinander aufweisen. Ihr Auftreten ist wohl darauf zurückzuführen, daß Y_2O_3 chemisch sehr stabil ist und mit 2410°C einen sehr hohen Schmelzpunkt aufweist. Einmal gebildete Cluster besitzen deswegen eine sehr geringe Beweglichkeit. Diese können daher auch nicht -im Gegensatz zu den relativ mobilen CuO-Clustern- größere Ausscheidungen bilden. Ihr Volumenanteil an der Schicht ist so gering, daß sie in Röntgenbeugungsexperimenten bisher nicht nachgewiesen werden konnten. Für die Flußverankerung können sie von großer Bedeutung sein (siehe Abschnitt 11.2.8).

In den (110)-orientierten Schichten konnten anhand der *Plane-View*-Abbildung keine Y_2O_3-Ausscheidungen nachgewiesen werden. Ob sie in den (103)-orientierten Filmen auftreten, wurde nicht untersucht.

- *Risse und Löcher*

Risse im Film konnten bei den c-Achsen-orientierten Filmen auf Saphir oder Silizium (jeweils mit Pufferschicht) festgestellt werden, sowie bei den (110)- bzw. (103)-orientierten Filmen auf (110)-$SrTiO_3$-Substraten. Ihr Auftreten ist in den beiden ersten Fällen im wesentlichen auf die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrates zurückzuführen, denn bei der Deposition wird der Supraleiter im wesentlichen unverzerrt aufwachsen. Ungünstig wirkt sich dabei auch die relativ hohe Depositionstemperatur des Hochdrucksputterverfahrens aus. Depositionstechniken, die mit niedrigeren Temperaturen auskommen, -wie z.B. die Molekularstrahlepitaxie- sind für die Verwendung dieser Materialien im Vorteil.

Die Rißbildung bei den nicht c-Achsen-orientierten Filmen ist ebenfalls schon in der Literatur beschrieben worden[186 215]. Bei den (110)- bzw. (103)-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen wurde im Rahmen dieser Arbeit (Abschnitt 9.1) eine kritische Schichtdicke von etwa 150 nm gefunden. Zwar ist der Ausdehnungskoeffizient des hier verwendeten $SrTiO_3$ besser als im Fall von Silizium bzw. Saphir an die der Schichten angepaßt, doch kommt hier der Umstand dazu, daß der Supraleiter wegen seines Schichtaufbaus schwache Bindungen in der CuO-Kettenebene senkrecht zur (001)-Ebene besitzt, so daß die Filme schon geringere Spannungen nicht mehr auffangen können. An (103)-orientierten Filmen wurde von Kimura *et al.*[215] als weiterer Rißbildungsmechanismus die Verkürzung der c-Achse bei der Sauerstoffbeladung erkannt. Dieser Art von Rißbildung könnte man vorbeugen, indem man beim Hochdrucksputterverfahren bei noch höherem effektiven Sauerstoffdruck die orthorhombische 123-Phase *in situ* herstellt und somit die nachträgliche Beladung umgeht. Eine dazu notwendige effektivere Ionisierung des Sauerstoffplasmas könnte durch die zusätzliche Einstrahlung von Mikrowellen in die Sputterkammer erreicht werden.

Zwar wirken sich die Risse nachteilig auf die Schichteigenschaften wie kritische Stromdichte oder wegen der Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit auf die Stabilität der Filme aus, doch könnte man versuchen, in die einmal entstandenen Risse Gold oder Silber zu dampfen, um sich den *Proximity*-Effekt zwischen den beiden supraleitenden Bereichen[215] zu Nutze zu machen. Erste erfolgversprechende Versuche hierzu wurden von uns schon unternommen[216].

- *Punktdefekte*

Wie durch Röntgenbeugungsexperimente gezeigt, weisen die von uns hergestellten Filme im vollbeladenen Zustand meistens c-Achsen-Gitterparameter auf, die mit dem Wert für Keramiken von 1,167 nm übereinstimmen. Von anderen Autoren[217] werden jedoch oft Werte angegeben, die um

einige Prozent höher liegen. Hierfür werden oft Punktdefekte im Kationenuntergitter verantwortlich gemacht[218] bzw. das Auftreten von Fehlstellen in der BaO-Ebene[219]. Falls dies zutrifft, weisen die mit dem Hochdrucksputterverfahren hergestellten Filme eine geringere Dichte solcher Defekte auf.

Als Punktdefekte im Sauerstoffuntergitter sind vor allem Leerstellen in den CuO-Ketten zu nennen, die primär auf eine ungenügende Beladung der Probe zurückzuführen sind oder durch Verzerrungen des Gitters induziert werden. Zusätzlich können jedoch -thermisch aktiviert- Frenkeldefekte gebildet werden, indem z.B. die Sauerstoffatome von der O(1)-Position in die O(5)-Position überwechseln. Ähnlich zu unseren Vorstellungen[136] begründen Goldschmidt und Eckstein[220] das Auftreten des nichtlinearen Verlaufs des Widerstands in c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen mit der Bildung dieser Defekte (siehe Abschnitt 11.2.6). Nach Kresin und Wolf[221] weisen die Endpunkte solcher Kettensegmente magnetische Momente auf und können somit paarbrechend wirken, also den Ordnungsparameter reduzieren. Diese Autoren beschreiben den Supraleiter durch zwei Energielücken, eine für die CuO_2-Ebenen und eine für die Ketten. Die Energielücke in den Ketten ist nach ihrer Theorie[222] für den weiteren Abfall des Mikrowellenoberflächenwiderstandes unterhalb von etwa 50 K verantwortlich. Sie ist aber auch in besonderem Maße vom Beladungszustand der Proben abhängig; dies erklärt, warum die weitere Reduktion der Mikrowellenverluste nur bei Schichten sehr hoher Qualität beobachtet wird.

Wenn (110)-orientierte Filme ohne *Template* bei sehr niedrigen Temperaturen hergestellt werden, sind ihre supraleitenden Eigenschaften sehr stark herabgesetzt. Der Grund für diese im Vergleich zu den c-Achsen-orientierten Filmen verschlechterten Eigenschaften ist zunächst verwunderlich, denn HREM-Aufnahmen an querschnittpräparierten Schichten zeigen im Vergleich zu c-Achsen-orientierten Schichten -auch zu denen mit verbesserter Mikrostruktur- eine deutlich geringere Anzahl von Stapelfehlern und anderen Inhomogenitäten, also eine bessere Mikrostruktur. Sodtke[128] schließt die Möglichkeit der Diffusion des Sauerstoffs aus seinen ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen hergestellten (100)-orientierten Filmen aus; er argumentiert anhand von Messungen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie, daß eine Unordnung im Sauerstoffuntergitter, die auch und gerade bei hohem Sauerstoffgehalt vorliegen könne, für die T_c-Absenkung verantwortlich sei. Als Argument hierfür nennt er die relativ gute Beweglichkeit der Sauerstoffatome in den Ketten, die die Ausbildung vielfältiger Defektstrukturen zuläßt. Er nimmt dabei bezug auf den nach Anderson[223] benannten Lokalisierungsmechanismus, also der Lokalisierung von Ladungsträgern durch statistische Fluktuationen eines ansonsten periodischen Potentials und wendet dies auf die CuO-Ketten an. Eine dortige Lokalisierung von Ladungsträgern hätte wegen ihrer Dotierungsfunktion für die Ebenen direkten Einfluß auf die Sprungtemperatur.

Um die schlechten supraleitenden Eigenschaften der (110)-orientierten Schichten zu verbessern, wurde das *Template*-Verfahren angewendet, bei dem eine Keimschicht bei niedriger Temperatur aufgebracht wurde, die weitere Deposition aber bei hohen Temperaturen vorgenommen wurde. Hierdurch konnten die supraleitenden Eigenschaften verbessert werden, allerdings wurden im Einklang mit den Ergebnissen anderer Gruppen vermehrt Oberflächendefekte in Form von Löchern und -bei

höheren Schichtdicken- Rissen beobachtet. Dieser Umstand schränkt die Verwendbarkeit dieser Filme in heteroepitaktischen Schichtsystemen ein.

- *Stapelfehler, Versetzungen*

Stapelfehler treten in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ oft als eingeschobene CuO-Ketten auf. Lokal wird dadurch die z.B. die 224-Phase (Abb.44) oder die 124-Phase gebildet, die als Massivmaterial eine Sprungtemperatur von etwa 80 K aufweist. Dieser Defekt hat wegen der hohen Sprungtemperatur wahrscheinlich auf die supraleitenden Eigenschaften der übrigen Matrix einen nur geringen Einfluß. In Röntgenbeugungsexperimenten konnte er wegen ihres lokalen Auftretens nicht nachgewiesen werden. Durch die Verwendung des Rahmens (siehe Abschnitt 11.2.5) konnte die Anzahl dieser Defekte stark reduziert werden, wie durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt werden konnte (Abb.31, Abb.32).

In den (110)-orientierten Schichten wurde eine geringere Dichte solcher Stapelfehler gefunden, jedoch trat hier ein neuer, intrinsischer Stapelfehler auf, der lokal eine 235-Stöchiometrie definiert.

Versetzungen traten in den c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen als Fehlpassungsversetzungen aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von Substrat und Schicht auf. Die in Abb.35 gezeigten Versetzungen liegen in einer Dichte von etwa 10^{11} cm^{-2} vor. Auf $LaAlO_3$-Substraten konnten sie nicht in dieser Deutlichkeit nachgewiesen werden, weil die Grenzfläche zum Supraleiter unschärfer ist, was möglicherweise auf eine begrenzte chemische Reaktion des Supraleiters mit dem Substratmaterial zurückzuführen ist. Eine solche etwa 2 nm breite Reaktionsschicht wurde bei mit Hilfe der Laserablation hergestellten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten nachgewiesen[224]. Dies deutet auf höhere Prozeßtemperaturen der Laserablation im Vergleich zum Hochdrucksputterverfahren hin.

- *Antiphasengrenzen*

Die in Abb.44 dargestellten Antiphasengrenzen in c-Achsen-orientierten Schichten können z.B. durch Substratstufen mit der Höhe einer Einheitszelle -also einem Drittel der c-Achse von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$- zustande kommen. Selbst wenn es gelänge, ein Substrat mit atomar ebener Oberfläche herzustellen, so könnte bei den Depositionstemperaturen immer noch ein Teil der Gitterdefekte im Innern des Substrats ausheilen und damit zu einer rauhen Oberfläche auf dieser Skala führen. Diese Antiphasengrenzen können zu a-Achsen-orientierten Bereichen führen, wie diese Abbildung zeigt.

Eine andere Entstehungsmöglichkeit von Antiphasengrenzen ist durch den Wachstumsmechanismus der Schichten gegeben. Hawley *et al.*[208] haben durch rastertunnelmikroskopische Aufnahmen gezeigt, daß der Film in Wachstumsspiralen wächst, die in ihrer Mitte jeweils eine Schraubenverzetzung aufweisen. Beim Zusammenwachsen des Films treffen solche Wachstumsinseln

aufeinander und bilden dann an ihrer gemeinsamen Grenze Antiphasengrenzen aus. Gleiches gilt für das ebenfalls beobachtete Inselwachstum[212].

Die in Abb.71 dargestellten Antiphasengrenzen von (110)-orientierten Schichten kommen durch die unterschiedlichen Nukleationsorte der Wachstumsinseln auf dem Substrat und deren anschließendes Zusammenwachsen zustande; ihr mittlerer Mittelpunktabstand von etwa 20 nm gibt somit Auskunft über die Keimdichte zu Beginn des Schichtwachstums.

- *fehlorientierte Bereiche*

In c-Achsen-orientierten Schichten treten mehr oder weniger häufig a-Achsen-orientierte Bereiche auf, die an Antiphasengrenzen (Abb.44) oder Fremdphasen[225] nukleieren. Dieses Verhalten scheint vor allem mit der Depositionstemperatur und mit der Schichtdicke zusammenzuhängen. Zu geringe Temperaturen begünstigen eine Ausbildung von solchen Bereichen mit unerwünschter Orientierung. Bei höheren Schichtdicken kommt es ebenfalls zu deren Ausbildung; die in Kapitel 6 beschriebene Verschlechterung der Rückstreuausbeute bei der RBS-Messung und die Reduktion des magnetischen Momentes könnte ebenfalls damit zusammenhängen. Die veränderte Absorptionsfähigkeit der Wärmestrahlung während des Wachstums der Schicht könnte diesen Effekt erklären, weil die hierdurch induzierte Temperaturerniedrigung nach einer Analyse von Vassenden *et al.*[101] etwa 20 K beträgt. Zwar argumentieren diese Autoren, daß diese Temperaturerniedrigung nicht für eine Nukleation von solchen Bereichen ausreicht, weil vollständig a-Achsen-orientierte Filme bei einer etwa 100 K niedrigeren Temperatur gewachsen werden, doch zeigen unsere Experimente[226], daß eine um einen solchen Betrag zu niedrige Temperatur zu einer vermehrten Ausbildung solcher Bereich führt. Humphreys *et al.*[195] können *in situ* durch RHEED-Messungen das Auftreten von a-Achsen-orientierten Bereichen nachweisen und diese durch eine Erhöhung der Temperatur während der Deposition um etwa 30 K vermeiden. Eine weitergehende Optimierung der Filme mit größeren Schichtdicken wird somit möglicherweise auf eine Veränderung der Temperatur während des Sputterprozesses abzielen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, durch gezieltes Unterbrechen der Supraleiterschicht mittels einer $SrTiO_3$-Schicht von etwa 20 nm Dicke die entstandenen a-Achsen-orientierten Bereiche zu unterbrechen und die Supraleiterschicht wieder wie im Anfangsstadium wachsen zu lassen, wie durch die Analyse der Abb.45 nahegelegt wird.

Auf MgO-Substraten treten oft bei der Schichtdeposition um 45° fehlorientierte Körner auf. Ladermann *et al.*[227] konnten zeigen, daß die Verringerung des Volumenanteils dieser unerwünschten Schichtbereiche mit einer Verbesserung des Oberflächenwiderstandes ihrer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten einherging. Dieses Verhalten erscheint auch vor dem Hintergrund der Reduktion der kritischen Stromdichte[193] in den entprechenden 45°-Korngrenzen plausibel. Die positive Auswirkung der von uns auf MgO-Substraten verwendeten Pufferschicht aus der Materialkombination $BaZrO_3/YSZ/CeO_2$ auf den Oberflächenwiderstand (Abb.18) könnte demnach auch in der Bereitstellung einer gut angepaßten Unterlage zu suchen sein, die nur wenige solcher Korngrenzen

in der Supraleiterschicht hervorruft. Eine quantitative Analyse hierzu muß allerdings noch durchgeführt werden. Cheung *et al.*[228] konnten zwar erfolgreich eine einfachere, aus $SrTiO_3$ bestehende Pufferschicht anwenden, in unserem Fall führte eine direkte Deposition dieses Materials auf MgO jedoch zu einer sehr schlechten Epitaxie (siehe Kapitel 10).

- *Zwillingsgrenzen*

Die in Abb.33 dargestellten Zwillingsgrenzen kommen durch die orthorhombische Struktur des Supraleiters zustande. Sie beginnen oder enden oft an den schon diskutierten Y_2O_3-Ausscheidungen. Roas *et al.*[45] haben nachgewiesen, daß diese Zwillingsgrenzen als Verankerungszentren für Flußschläuche wirken.

Für Grundlagenuntersuchungen wäre es wichtig, unverzwillingte Filme herzustellen. Dies ist möglicherweise auf $NdGaO_3$-Substraten möglich, doch konnten die bisherigen Informationen[94] hierzu von uns[229] nicht bestätigt werden.

11.2.4 Langzeitstabilität

Der Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist im Prinzip an der feuchten Laboratmosphäre chemisch nicht stabil; wegen seines Bariumgehalts kann es zur Reaktion unter Bildung von BaOH und $BaCO_3$ kommen. Dieses Verhalten ist besonders kritisch bei der Tendenz zur Rißbildung aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten (Abb.60) und insbesondere, wenn die c-Achse eine Komponente entlang der Substratoberfläche aufweist (Abb.64, Abb.68).

Im übrigen kommt es an den oberflächennahen Schichten zur Ausdiffusion von Sauerstoff. In Kapitel 6 ist anhand magnetischer Messungen an sehr dünnen c-Achsen-orientierten Schichten gezeigt worden, daß die Probe sich durch eine Wiederholung des Beladungsschrittes erneut beladen läßt. Die chemische Zersetzung konnte durch das Aufbringen einer amorphen Y-Ba-Cu-O-Schicht verhindert werden. Aus Messungen des Oberflächenwiderstands ist bekannt, daß der Abfall unterhalb von etwa 40 K, wie in Abb.18 dargestellt, sich nach einigen Tagen reduziert und in ein Verhalten mündet, wie sie für Filme mit schlechterer Mikrostruktur beobachtet wird (siehe z.B. Abb.59). Ob sich diese Degradation durch eine Passivierungsschicht aufhalten läßt, ob also dieser Effekt auf Sauerstoffverlust an der Oberfläche zurückzuführen ist, muß noch untersucht werden.

11.2.5 Einfluß der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Ofenabdeckung

Durch die Verwendung der Ofenabdeckung (Rahmen) aus polykristallinem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurde eine spürbare Verbesserung der Filmeinschaften erzielt. Es konnten reproduzierbar c-Achsen-orientierte Filme mit sehr geringen spezifischen Widerständen und -insbesondere bei sehr niedrigen Temperaturen- geringen Mikrowellenverlusten hergestellt werden. HREM-Untersuchungen belegen

die geringe Defektdichte der Filme im Vergleich zu den ohne Rahmen hergestellten Filmen. Die Anzahldichte der CuO-Auscheidungen konnte ebenfalls mit Hilfe dieser Technik reduziert werden.

Nach der Diskussion in Abschnitt 11.2.3 könnte die Wirkung des Rahmens aus einer polykristallinen Scheibe aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ primär in der Verhinderung des Abdampfprozesses des auf der heißen Ofenplatte deponierten CuO zu suchen sein, denn die Oberfläche der Scheibe besitzt eine geringere Temperatur als eine freiliegende Ofenplatte. Für diese Beobachtung spricht, daß die Dichte der Ausscheidungen an den Randbereichen eines ohne Rahmen besputterten Substrates höher ist als in der Mitte. Ursprünglich war denn auch der Rahmen als Verlagerung des Randes des Substrates nach außen konzipiert worden, um eine Homogenisierung im gesamten Substratbereich zu erhalten. Inzwischen verwenden auch Schmitt *et al.*[230] eine ähnliche Technik, um damit Filme der $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$-Phase ("2212-Phase") herzustellen. Bei ihnen besteht dieser Rahmen aus weiteren Substraten, die neben das zu beschichtende Substrat gelegt werden. Weil die Filme dieser Phase näher an der Zersetzungslinie hergestellt werden, können ohne diese Modifikation keine homogenen Schichten hergestellt werden. Auch von Schubert[173] wurde inzwischen eine Modifikation für die Schichtherstellung mittels Laserablation entwickelt.

11.2.6 Analyse des spezifischen Widerstandes der c-Achsen-orientierten Schichten

Mikroskopisch gesehen führt diese Verwendung des Rahmens zu einer besseren Ausbildung der 123-Struktur mit weniger Stapelfehlern bzw. anderen Gitterdefekten; dies wird durch HREM-Aufnahmen an querschnittpräparierten Schichten belegt, die defektfreie Bereiche mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 30 nm zeigen. Nach unserer Meinung[136] führt diese Verbesserung der Mikrostruktur zu der von uns erstmals beobachteten Nichlinearität im spezifischen Widerstand (Abb. 16). Friedman *et al.*[231] konnten dieses Verhalten in Messungen an unverzwillingten Einkristallen entlang der Kettenrichtung beobachten; bei Messungen entlang der a-Achsen-Richtung zeigte sich jedoch ein fast lineares Verhalten. Goldschmidt und Eckstein[220] beobachteten ein ähnliches nichtlineares Verhalten des spezifischen Widerstandes an polykristallinen Sinterproben und gingen für die Erklärung des nichtlinearen Widerstands von der thermisch aktivierten Bildung von Frenkeldefekten im Sauerstoffuntergitter der CuO-Kettenebenen aus. Diese Defekte wirken bei höheren Temperaturen als zusätzliche Streuzentren für die Ladungsträger sowohl in den Ketten als auch in den CuO_2-Ebenen.

Der spezifische Widerstand läßt sich nach Goldschmidt und Eckstein empirisch durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T + \rho_d \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \qquad (4)$$

Der konstante und der zur Temperatur proportionale Beitrag beschreiben das normale Debye-Verhalten, welches in Abb.16 durch die zusätzlich eingezeichnete Gerade repräsentiert wird. Der letzte Term beschreibt den thermisch aktivierten Prozeß der Bildung von Frenkelpaaren, der bei höheren Temperaturen zu einem zusätzlichen Ansteigen des Widerstandes aufgrund der Streuung der Ladungsträger in den CuO-Ketten und den CuO_2-Ebenen an diesen Defekten führt. Nach Kresin und Wolf[221] weisen die Endpunkte solcher Kettensegmente magnetische Momente auf und können somit paarbrechend wirken und den Ordnungsparameter herabsetzen.

Tatsächlich lassen sich aus Widerstandskurven, wie die in Abb.16 wiedergegebene, Aktivierungsenergien E_d errechnen, die mit den von Goldschmidt und Eckstein ermittelten Werten von 120 meV gut übereinstimmen. Der Wert für ρ_d beträgt etwa 2 Ωcm. Voraussetzung für die Beobachtung eines solchen Streumechanismus der Ladungsträger ist natürlich die Ausbildung von längeren, nicht durch andere Gitterdefekte gestörte Kettensegmente. Dies erfordert eine hohe Kristallqualität über größere Bereiche, wie sie von den HREM-Aufnahmen (Abb.31), durch die niedrigen Oberflächenwiderstände (Abb.18) und durch die geringen Rückstreuintensitäten der *Channeling*-Messung (Abb.29) nahegelegt wird. In diesem Zusammenhang erscheint die Tatsache wichtig, daß nicht nur Gitterdefekte selbst, sondern auch deren Verzerrungsfelder lokal die Sauerstoffordnung ändern und damit zu vermehrter Streuung beitragen können und somit die Auswirkungen des thermisch aktivierten Prozesses überlagern können.

Eine alternative Interpretation der Nichtlinearität des Widerstands im Sinne einer erweiterten Bloch-Grüneisen-Theorie[232] würde Debye-Temperaturen im Bereich von etwa 900°C erfordern[136 233] und erscheint deswegen wenig wahrscheinlich. Tsuei *et al.*[234] führen das nichtlineare Verhalten des spezifischen Widerstands von $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-\delta}$ auf eine verstärkte Elektron-Elektron-Streuung zurück; wegen der Lagenstruktur dieser Verbindung könnte eine ähnliche Argumentation auch auf $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ angewendet werden. Ein Grund, der gegen diese beiden Möglichkeiten spricht, ist dadurch gegeben, daß -wie aus unseren Plasmabeladungsexperimenten geschlossen werden kann- schon eine geringfügige Reduktion des Sauerstoffgehalts in den Ketten die Nichlinearität zum Verschwinden bringt. Auch liegt bei Proben mit gestörter Mikrostruktur nicht nur der Absolutwert des spezifischen Widerstands höher, sondern auch das nichtlineare Widerstandsverhalten ist vollständig unterdrückt. Beide Effekte sollten einen nur geringen Einfluß auf die Zustandsdichte der Phononen oder die Art der Elektron-Elektron-Wechselwirkung haben.

11.2.7 Einfluß der Sauerstoffplasmabeladung

Der Sauerstoffgehalt der Filme spielt gemäß der Diskussion in der Einleitung eine herausragende Rolle für ihre supraleitenden Eigenschaften. Anders als bei der Kationenanordnung, die kurz nach der Filmherstellung für *in situ* hergestellte Filme festliegt, kann die Sauerstoffstöchiometrie auch nach der Filmherstellung bei Temperaturen unterhalb von 550°C in weiten Grenzen verändert werden; zur Herstellung supraleitender Schichten ist dies auch notwendig, denn die meisten Depositionstechniken sind im Phasendiagramm kurz oberhalb der Zersetzungslinie L1 angesiedelt, bei welchem das

Sauerstoffdefizit nahe bei x = 1 liegt (siehe Phasendiagramm Abb.4). Erst durch den zweiten Schritt, die Verringerung der Substrattemperatur auf etwa 450°C und das Fluten der Kammer mit molekularem Sauerstoff, wird der volle Sauerstoffgehalt in der Probe eingestellt.

Allerdings muß man bei der Interpretation des Phasendiagramms in bezug auf die Filmherstellung vorsichtig sein, denn es gibt natürlich nur Gleichgewichtszustände wieder; beim Prozeß der Filmherstellung handelt es sich aber nicht um einen solchen; kinetische Effekte können hier eine große Rolle spielen und z.B. Nichtgleichgewichtsphasen (wie z.B $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bei Normalbedingungen, siehe Abb.4) stabilisieren.

Für Methoden, bei denen nicht mit ionisiertem Sauerstoff gearbeitet wird wie z.B. MBE oder MOCVD ist die Positionierung innerhalb des Phasendiagramms noch in etwa gerechtfertigt, für Filmdepositionen in Gegenwart eines Sauerstoffplasmas jedoch nicht. Beim Sauerstoffhochdrucksputtern stützt sich diese Aussage z.B. auf die Beobachtung, daß ein c-Achsen-orientierter Film, der nach der Herstellung im Sputterplasma beim Depositionsdruck abgekühlt wird, die gleiche Übergangstemperatur erhält wie ein auf konventionelle Weise (Kapitel 4) beladener Film. Filme, die ohne Plasma beim Depositionsdruck abgekühlt werden, zeigen jedoch nur ein T_c von etwa 60 K. Offensichtlich besitzt das Sauerstoffplasma eine viel höhere Oxydationsfähigkeit als molekularer Sauerstoff bei gleichem Druck. Dieser Effekt spielt für die Stabilität von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in der Molekularstrahlepitaxie mit Ozon oder atomarem Sauerstoff eine große Rolle, bei der ein viel geringerer Partialdruck an ionisiertem Sauerstoff angeboten werden kann, als nach dem Phasendiagramm zu erwarten wäre. Tsukamoto *et al.*[137] und Eom *et al.*[62] konnten zeigen, daß die Oxidationsfähigkeit eines Sauerstoffplasmas bei Temperaturen unterhalb von 700°C 100 bis 1.000mal größer ist als die von molekularem Sauerstoff. Eine realistische Eintragung der verschiedenen Methoden in ein Diagramm, wie es in Abb.4 wiedergegeben ist, muß somit die effektive Sauerstoffaktivität während der Deposition mit in Betracht ziehen.

Durch die Sauerstoffplasmabeladung konnte die Sprungtemperatur eines c-Achsen-orientierten Films auf 95 K erhöht werden. Aus seinem leicht gegenüber dem Ausgangszustand (a) erhöhten spezifischen Widerstand läßt sich ein geringes Sauerstoffdefizit ($x \approx 0{,}06$) abschätzen. Dieses Ergebnis läßt sich mit Hilfe der von Veal *et al.*[235] durchgeführten Experimente an Keramiken mit $x \approx 0{,}5$ (der Ortho-II-Phase bzw. 60 K-Phase) deuten, nach denen die Übergangstemperatur nicht nur vom gesamten Sauerstoffgehalt in den Ketten abhängt, sondern auch vom Ordnungszustand der Sauerstoffatome in ihnen, der sich z.B. bei Veal *et al.* schon durch Auslagerung der Probe bei Raumtemperatur änderte. Nur bei einem schnellen Abkühlvorgang können eventuell Nichtgleichgewichtszustände mit geringem Sauerstoffdefizit eingefroren werden, die aufgrund ihrer speziellen Sauerstoffverteilung über eine optimale Dotierung der CuO_2-Ebenen eine höhere Übergangstemperatur erzeugen. Solche Überstrukturen in der CuO-Ketten-Ebene sind z.B. von Ceder *et al.*[236] theoretisch vorausgesagt worden. Eine Voraussetzung für die Ausbildung langer Kettenfragmente oder auch Überstrukturen sind Proben mit einer möglichst defektfreien Mikrostruktur mit geringen lokalen inneren Spannungen.

11.2.8 Flußverankerung

Ein perfekter Typ-II-Supraleiter dürfte im Prinzip keine Stromtragfähigkeit aufweisen, weil in ihm Flußschläuche nicht verankert werden könnten. Die mit der Rahmen-Methode hergestellten Filme sind zwar in ihrer Mikrostruktur verbessert, doch sind die kritischen Stromdichten gegenüber defektreicheren Filmen mit einigen 10^6 Acm^{-2} bei 77 K nicht reduziert. Dies liegt wahrscheinlich an den oben diskutierten noch immer in genügendem Maße vorhandenen Filmdefekten, die zu einer ausreichenden Flußverankerung führen. Insbesondere diejenigen Defekte, die in ihrer Größe vergleichbar mit der Kohärenzlänge sind, können hierbei sehr effektiv sein. Nach einer Abschätzung von Gerber *et al.*[209] wird eine Punktdefektdichte von etwa 10^{10} bis 10^{11} cm^{-2} benötigt, um die kritischen Stromdichten von mehr als 10^7 Acm^{-2} bei 4,2 K zu erklären. Die oben erwähnten gitterkohärenten Y_2O_3-Ausscheidungen bzw. die Zwillingsgrenzen stehen in einer Dichte von etwa 10^{10} cm^{-2} zur Verfügung; die Fehlpassungsversetzungen an der Grenzfläche zum Substrat treten sogar 10mal häufiger auf. Diese Defekte könnten somit die gemessenen kritischen Stromdichten erklären. Möglicherweise spielen hierbei nicht nur die Defekte selbst, sondern auch die von ihnen ausgehenden Verzerrungsfelder, die erst in einiger Entfernung im Film z.B. durch lokale Sauerstoff-Unordnung (Frenkeldefekte, Abschnitt 11.2.3) abgebaut werden können, eine entscheidende Rolle.

11.2.9 Anisotropie des Widerstands und der kritischen Ströme von (110)- und (103)-orientierten Filmen

Aus Abb.63 ist zu entnehmen, daß die kritische Stromdichte von (103)-orientierten Filmen entlang der [110]-Richtung vergleichbar ist mit derjenigen von c-Achsen-orientierten Filmen entlang der ab-Ebene. Dies wird von Zheng *et al.*[237] mit einem Wert von $j_c = 8{,}5 \cdot 10^5$ Acm^{-2} bei 70 K in etwa bestätigt und auch Eom *et al.*[238] finden ähnliche Werte. Dies ist umso erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß die leitenden Ebenen entlang dieser Richtung immer wieder durch senkrecht zu ihnen stehende Ebenen unterbrochen werden und somit nicht durchgehend sind. Eom *et al.* vermuten, daß es sich bei diesen Dreh-Korngrenzen nicht um Bereiche schwacher Kopplung handelt.

Demgegenüber finden Zheng *et al.* für die Stromdichte entlang der [001]-Richtung mit $5 \cdot 10^2$ Acm^{-2} bei 70 K Werte, die um mehr als zwei Größenordnungen unter den von uns gefundenen liegen. Wir vermuten, daß dieser Effekt durch die von uns beobachtete Bildung von Rissen senkrecht zu dieser Richtung in den Filmen mit größerer Schichtdicke zu erklären ist.

Der nur entlang der [110]-Richtung beobachtete nichtlineare spezifische Widerstand (Abb.62) läßt darauf schließen, daß die b-Achse des Films sich vorzugsweise entlang dieser Richtung orientiert hat, und der Film somit möglicherweise unverzwillingt vorliegt. Weitergehende Röntgenuntersuchungen sollen diese Frage klären.

11.2.10 Widerstandsverhalten der c-Achsen-orientierten $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$- und $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$-Filme

In dieser Arbeit sind Filme der halbleiterähnlichen Materialien $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$ mit Hilfe des Hochdrucksputterverfahrens hergestellt worden. Die in der Literatur

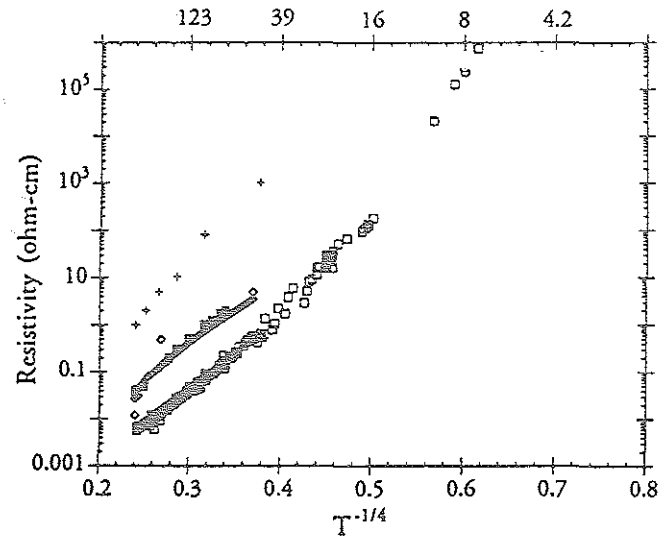


Abb.90 Widerstandsverhalten von Schichten und Keramiken aus $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ nach Lew *et al.*[239]

angegebenen Widerstandswerte für $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ zeigen relativ große Unterschiede, wie die Graphik (Abb.90) von Lew *et al.*[239] belegt. Bei 100 K (d.h. $(T/K)^{-1/4} = 0,32$) liegen die Werte zwischen 0,03 Ωcm (c-Achsen-orientierter Film der Autoren) und 10 Ωcm (Keramik-Material, hergestellt von Peng *et al.*[44]). Unsere in Abb.34 wiedergegebenen Werte mit etwa 1 Ωcm liegen zwischen diesen Werten. Zwar könnte der Wert für die Sinterpobe von Peng *et al.* auf ein Sauerstoffdefizit hinweisen, doch findet Gao[240] für seine sicherlich fast vollständig beladenen c-Achsen-orientierten $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Dünnfilme einen Wert von etwa 20 Ωcm. Sodtke dagegen findet bei dieser Temperatur einen Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ Ωcm, der sich durch Ga-Substitution in $PrBa_2Cu_{2,9}Ga_{0,1}O_7$ auf etwa 5 Ωcm steigern läßt. Zur Erklärung dieser unterschiedlichen Werte gehen Fisher *et al.*[241] von der Möglichkeit aus, daß das chemische Potential μ des Materials in der Nähe eines Energiebereichs liegt, innerhalb dessen sich die Zustandsdichte relativ stark ändert. Möglicherweise spielt auch die Leitfähigkeit in den Ketten eine entscheidende Rolle für das Widerstandsverhalten dieser Verbindung. Anders als beim Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wird das Widerstandsverhalten nicht durch supraleitende CuO_2-Ebenen kurzgeschlossen; somit könnten geringe Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie oder der Defektstruktur einen großen Einfluß auf die Gesamtleitfähigkeit haben.

Gemäß der Auftragung in Abb.90 läßt sich der Widerstandsverlauf unserer $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten durch ein *Variable-Range-Hopping*-Modell (VRH) beschreiben. Dies wird auch von Fisher

et al.[241] durch Messungen an durch Laserablation hergestellten $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten bestätigt. Demnach läßt sich der spezifische Widerstand durch einen Ausdruck der Form

$$\rho = \rho_0(T)\exp\left(\frac{T_o}{T}\right)^p \tag{5}$$

beschreiben, wobei der Exponent p für dreidimensionale Systeme den Wert ¼ und für zweidimensionale Systeme den Wert ⅓ annimmmt. Die Temperatur T_0 hängt ebenfalls von der Dimensionalität, aber auch von der Zustandsdichte und vom Lokalisierungsvolumen der Ladungsträger ab. Für unsere Schichten sollte also eher das Modell für VRH in drei Dimensionen anwendbar sein (p = 1/4), oft wird jedoch auch ein Verhalten festgestellt, welches je nach Temperaturbereich mehr zum einen oder anderen Wert tendiert.

Das Widerstandsverhalten von $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$ ist in sofern interessant, als es in dieser Verbindung nur CuO_2-Ebenen, aber im Gegensatz zu $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ keine CuO-Ketten gibt. Im Vergleich zu den $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme zeigten die von uns mit dem Hochdrucksputterverfahren hergestellten c-Achsen-orientierten $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$-Filme einen etwa um zwei Zehnerpotenzen höheren spezifischen Widerstand, der bei Raumtemperatur etwa 1 Ωcm beträgt. Demgegenüber finden Rosseinsky *et al.*[156] für Sinterkeramiken dieser Zusammensetzung bei dieser Temperatur einen Wert von 3000 Ωcm, der zu 180 K hin auf etwa 8 MΩcm ansteigt. Die von ihnen gemessene Temperaturabhängigkeit läßt sich durch das Vorhandensein thermisch aktivierter Ladungsträger erklären. Die große Diskrepanz zu den von uns gemessenen Werten ist möglicherweise durch die Tatsache zu erklären, daß dieses Material wahrscheinlich einen stark anisotropen spezifischen Widerstand aufweist und der wahrscheinlich höhere spezifische Widerstand entlang der c-Achsenrichtung bei der Messung von polykristallinen Keramiken mitgemessen wird. Eine weitere Erkärung könnte in der möglicherweise anderen chemischen Zusammensetzung der Kristallitoberflächen in den Keramiken zu suchen sein.

12. Diskussion der Eigenschaften von heteroepitaxialen Schichtsystemen und Bauelementen

Für die Anwendungen von Vielfachschichten in aktiven oder passiven Bauelementen sind noch weitergehende Anforderungen an die einzelnen Materialien zu stellen, die sich im wesentlichen aus der Kombination der schon aufgeführten Anforderungen für Substrate und Einzelschichten ergeben. Die Epitaxie muß über das gesamte Schichtpaket erhalten bleiben, wobei es nicht zu einer Degradation der Qualität kommen darf. Hierzu müssen die einzelnen Depositionsparameter genau eingehalten werden bzw. die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen der verschiedenen Zwischenschichten berücksichtigt werden. Für die Anwendung zur Isolation z.B. von Streifenleitern oder Leiterbahn-Überkreuzungen sind dicke Isolatorschichten von vielleicht mehreren hundert Nanometern möglich. Es sollen sich keine Löcher in der Isolatorschicht befinden, die zu supraleitenden Kurzschlüssen führen könnten. Für die Anwendung in Tunnelbarrieren kommt als verschärfte Forderung noch die geringe Dicke der Tunnelbarriere und geringe Grenzflächendiffusion hinzu.

Eine Schwierigkeit besteht in der geeigneten Strukturierung der Heterostrukturen. Durch naßchemische oder Trockenätzverfahren können die Oberflächen so stark degradiert werden, daß nachfolgend deponierte Schichten nur mit geringerer Qualität aufwachsen können. Bei den Ionenätzverfahren muß neben der Ionenstrahlschädigung damit gerechnet werden, daß scharfe Kanten im Film entstehen, die die Epitaxie der nachfolgend deponierten Schichten behindert, unter Umständen muß dann ein nachfolgender Planarisierungsschritt eingeführt werden. Bei den chemischen Ätzverfahren kann es zu einer Unterätzung der Strukturen unterhalb des Photolacks kommen.

12.1 Untersuchung der Heterostrukturen in bezug auf elektrische Isolation

Unsere HREM-Untersuchungen in Kapitel 7 belegen, daß eine 20 nm dicke Schicht aus $SrTiO_3$ oder CeO_2 zwei supraleitende c-Achsen-orientierte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten vollständig voneinander isolieren können. Unsere Messungen an Überkreuzungen zeigen, daß eine etwa 160 nm dicke $SrTiO_3$-Schicht in der Lage ist, zwei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten elektrisch voneinander zu trennen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Roas *et al.*[242], der für $SrTiO_3$-Schichtdicken von mehr als 100 nm ein stetiges Ansteigen des Widerstands bei Verringerung der Temperatur zwischen den beiden Elektroden der Überkreuzung mißt. Eine 400 nm dicke Schicht lieferte bei 77 K einen Widerstand von etwa 25 kΩ zwischen zwei jeweils 0,4 mm breiten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Streifen; dies entspricht einem spezifischen Widerstand der $SrTiO_3$-Schicht von 10^6 Ωcm. Für Schichten, die eine geringere Dicke als 100 nm aufweisen, findet Roas keine Isolation. Die höchsten spezifischen Isolationswiderstände

von etwa 400 nm dicken $SrTiO_3$-Schichten wurden unseres Wissens von Kingston *et al.*[162] mit $4 \cdot 10^9$ Ωcm angegeben, gemessen bei 77 K für eine Überlappfläche von 0,2 mm^2. Für unsere Untersuchung der Isolationseigenschaften dieses Materials mußte auf die Ausscheidungsfreiheit der Schichten geachtet werden, um Kurzschlüsse zu vermeiden.

Die Isolationseigenschaften von CeO_2 wurden von uns nicht überprüft, weil es gegenüber $SrTiO_3$ die nachteilige Eigenschaft besitzt, die Depositionstemperatur der nachfolgenden Supraleiterschichten zu stark zu beeinflussen, und weil es bei Schichtdicken um etwa 100 nm Risse ausbildet. Kusumori *et al.*[243] hingegen haben die Isolationseigenschaften von CeO_2 in Dreifachschichten untersucht und finden, daß dieses Material in 30 nm bis 40 nm Dicke nicht ausreicht, Kurzschlüsse zwischen den supraleitenden Elektroden zu verhindern. Erst bei Schichtdicken von 60 nm bis 70 nm finden sie einen von Null verschiedenen Widerstand mit halbleitendem Verhalten zwischen den Supraleiterschichten, der einem spezifischen Widerstand der CeO_2-Schicht von 10^3-10^4 Ωcm bei Raumtemperatur entspricht. Diesen relativ geringen Wert können die Autoren nicht erklären, weil es einerseits nicht zu einer Interdiffusion zwischen den verschiedenen Materialien komme –CeO_2-Schichten, die bei geringerer Temperatur abgeschieden wurden, zeigten ähnliches Verhalten–, und Schichtdicken-Inhomogenitäten der Isolatorschicht wegen der geringen Oberflächenrauhigkeit der Probe von etwa 1 nm aber ausgeschlossen werden können. Andererseits beobachten sie Strom-Spannungskennlinien, die sie auf einen kombinierten Tunneleffekt entlang der c-Achse und der a-Achse schließen lassen; dies wiederum erscheint bei Betrachtung der CeO_2-Schichtdicke von 60 nm fragwürdig. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache interessant, daß die Leitfähigkeit von CeO_2-Einkriallen vom ihrem Sauerstoffdefizit abhängt, wie Tuller und Nowick[244] zeigten.

Für Hochfrequenzanwendungen von Vielfachschichten ist der Einsatz von $SrTiO_3$ wegen seiner großen dielektrischen Konstanten und der damit verbundenen Leistungsverluste nicht möglich. Die in der Literatur berichteten Werte der Dielektrizitätskonstanten schwanken zwischen 36 [245] und 1300 [246], wobei die gemessenen Werte noch von der Schichtdicke, der Temperatur und sicherlich auch von der Filmqualität abhängen. Immerhin zeigen die dünnen $SrTiO_3$-Filme bei 4,2 K eine mindestens um den Faktor 10 geringere Dielektrizitätskonstante als keramisches Material.

Wegen der hohen Dielektrizitätskonstante versuchten es Missert *et al.*[246] mit einer Kombination von $SrTiO_3$ und CeO_2, auch deshalb, weil ihre bis zu 300 nm dicken CeO_2-Einzelschichten keine Isolation zeigten. Eine Doppelschicht aus 130 nm $SrTiO_3$ und 70 nm CeO_2 zeigte dann auch einen effektiven spezifischen Widerstand von fast 10^6 Ωcm bei 4,2 K.

Boikov *et al.*[247] untersuchten die Isolationseigenschaften von $NdGaO_3$-Zwischenschichten, die sie durch Laserdeposition herstellten. Sie finden spezifische Isolationswiderstände von 10^8 Ωcm bei 300 K für 300 nm $NdGaO_3$-Schichten zwischen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Elektroden. Ähnlich wie Roas *et al.* für das $SrTiO_3$ beobachten auch sie, daß 100 nm dicke Filme keine Isolation zeigen sondern zu Kurzschlüssen führen.

Offensichtlich scheinen die Isolationseigenschaften der $SrTiO_3$-Schicht im Vergleich zu anderen Materialien relativ gut zu sein. Dies mag mit dem Umstand zusammenhängen, daß die Ionenstruktur der Perowskite ein Lagenwachstum begünstigt, denn die SrO- und TiO_2-Ebenen, aus denen sich $SrTiO_3$ zusammensetzt, sind ladungsneutral. Erst bei sehr geringen Schichtdicken von etwa 4 nm konnten Diskontinuitäten (Abb.46) nachgewiesen werden. Um die hohe dielektrische Konstante der Titanate zu vermeiden, kann man alternativ das perowskitähnliche Material Sr_2AlTaO_6 einsetzen. Formal entsteht es durch Verdoppelung der $SrTiO_3$-Einheitszelle unter Ersetzung von Ti zu gleichen Teilen durch Al und Ta. Sein Gitterparameter ist mit 0,7795 nm (= 2 · 0,3895 nm) etwa doppelt so groß wie der von $SrTiO_3$. Findikoglu *et al.*[248] bzw. Brandle und Fratello[249] haben dieses Material zur Herstellung von heteroepitaktischen Schichten mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ verwendet und finden ein sehr gutes Epitaxievermögen in Verbindung mit dem Supraleiter. Für die dielektrische Konstante werden Werte zwischen 11,8 und 30 angegeben, also signifikant geringer als für $SrTiO_3$.

Die Qualität des in Kapitel 7 ebenfalls untersuchten $BaTiO_3$ war vergleichbar mit der des $SrTiO_3$, wenn man die *Minimum-Yield*-Werte der beiden Dreifachschichten zugrundelegt. Weil $BaTiO_3$ aber doch ungünstigere Gitterparameter besitzt und änliche dielektrische Eigenschaften besitzt, wurde es für Isolationszwecke nicht verwendet. Die übrigen in Kapitel 7 untersuchten Isolatormaterialien brachten beim Wachstum größere Schwierigkeiten mit sich, wie z.B. unerwünschte Bildung von Fremdphasen im Falle des $CaNdAlO_4$, oder schlechtere Epitaxie im Fall des Y_2O_3 .

Zwei der untersuchten Materialien (MgO, YSZ) konnten nicht bei den üblichen Depositionsparametern gewachsen werden. MgO muß bei geringeren Depositionstemperaturen hergestellt werden, eine genaue Optimierung bezüglich der Temperatur wurde deswegen nicht durchgeführt. Für die Heteroepitaxie mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist es im übrigen wegen seiner schlechten Gitteranpassung problematisch. Auch das später für biepitaktische Josephsonkontakte an seiner Stelle verwendete $BaZrO_3$, das sich sehr viel unproblematischer in guter Qualität herstellen ließ, eignet sich wegen der hohen Gitterfehlpassung wenig für Isolationszwecke. YSZ muß wahrscheinlich bei Temperaturen gewachsen werden, die höher sind als die zur Zeit erreichbaren, im übrigen würde dies aber schon die darunterliegende Supraleiterschicht zerstören. Für die meisten Isolationszwecke kommen die halbleiterähnlichen Materialien $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $Nd_{2-x}(Ce,Sr)_xCuO_4$ wohl nicht in Frage, weil diese doch noch einen zu geringen Widerstand aufweisen, auch wenn Sodtke[128] durch Ga-Substitution den Widerstand von $PrBa_2Cu_2Cu_{1-x}Ga_xO_7$-Filmen um 3 Größenordnungen erhöhen konnte, und von uns gezeigt werden konnte, daß dünne Filme aus $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$ einen etwa hundertfach höheren Widerstand aufweisen als Filme aus unsubstituiertem $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Die Entwicklung eigener biepitaktischer Kontakte (Kap. 10) führte zu der Erkenntnis, daß es bei unterschiedlichen Depositionstechniken auch zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen kann. So konnten wir nicht direkt $SrTiO_3$-Schichten auf MgO aufbringen, auch wenn diese Substrate vorher getempert worden waren, sondern mußten erst eine Zwischenlage aus $BaTiO_3$ als Epitaxievermittler einfügen. CeO_2-Schichten konnten ebenfalls nur in mittlerer Qualität auf MgO abgeschieden werden, und wieder mußte hier zur Verbesserung der Epitaxie eine Zwischenschicht aus YSZ mit Hilfe der

Laserablation aufgebracht werden. Diese beiden Tatsachen legen die Vermutung nahe, daß das Hochdrucksputterverfahren für Isolatoren nur dann gute Ergebnisse liefert, falls die Gitterparameter von Schicht und Substrat gut angepaßt sind.

12.2 Josephsonkontakte mit isolierenden Tunnelbarrieren (SIS) verschiedener Orientierung

12.2.1 Säulenkontakte

Die Herstellung von SNS- und SIS-Kontakten aus heteroepitaktischen Schichten der Hochtemperatursupraleiter muß wegen der Anisotropie der Kohärenzlänge besondere Rücksicht auf die kristallographische Orientierung der Schichten nehmen. In der Anfangszeit der Schichtpräparation wurden von den verschiedenen Gruppen vor allem c-Achsen-orientierte Schichten hergestellt, weil sich deren Wachstum und ihre supraleitenden Eigenschaften am einfachsten optimieren ließen und sie hohe kritische Stromdichten aufwiesen. Die offensichtlichste Art, mit ihnen einen Josephsonkontakt zu realisieren, besteht in der *In-Situ*-Abscheidung der drei Filme und deren nachträglicher Strukturierung. Abb.90 gibt den prinzipiellen Aufbau einer solchen strukturierten Schicht wieder.

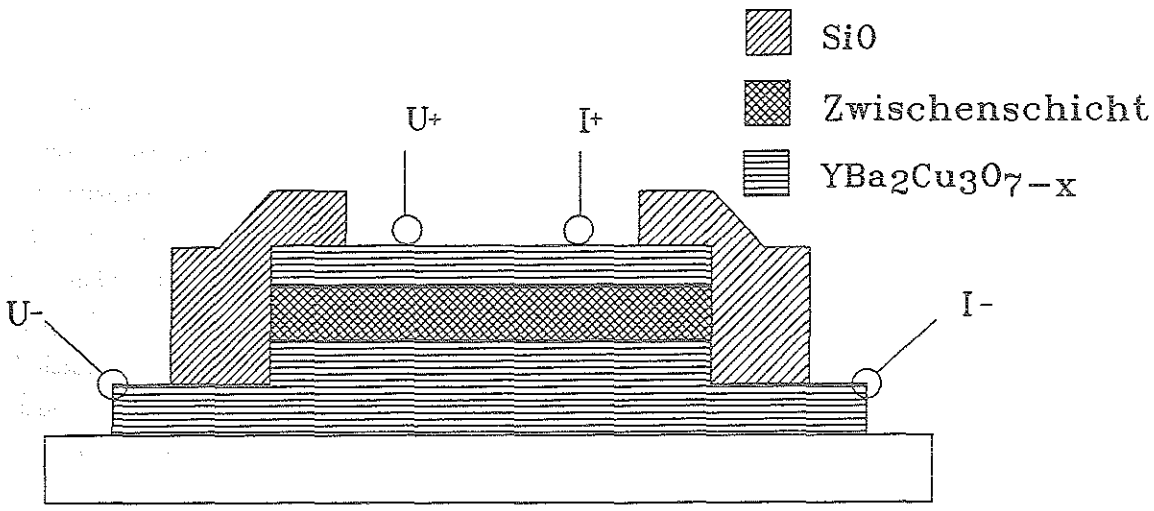


Abb.91 Schemaskizze zur Kontaktierung von planaren Kontakten (Säulenkontakte), die aus Dreifachschichten strukturiert werden. SiO o.ä. dient zur Isolation der Kanten.

Die *In-Situ*-Herstellung gewährleistet eine relativ gut definierte Barriere mit bekannter Dicke. Die minimalen Kontaktflächen sind durch die Lithographie vorgegeben und liegen im Bereich von 2 μm · 2 μm. Auf dieser Fläche darf der Film keine Ausscheidungen oder andere Inhomogenitäten besitzen.

Iguchi und Kusumori[250] stellten diese Art von Kontakten mit CeO_2 als Barriere her und beobachten ausgeprägte Strukturen in den I/U-Kennlinien bei 9 mV und 20 mV, darüber hinaus aber

auch Strukturen bei höheren Spannungen. Dieses Ergebnis ist um so erstaunlicher, als die Schichtdicken des Isolators im Bereich von 60 nm - 70 nm liegen. Man muß annehmen, daß es sich um eine inhomogene Tunnelbarriere handelt, denn für die Herstellung von SIS-Kontakten auf dieser Basis müßte man Isolatorschichten im Bereich von etwa 2 nm Dicke wählen. Bei diesen Schichtdicken würde selbst bei Vermeidung von a-Achsen-orientierten Bereichen hier schon die Oberflächenrauhigkeit aufgrund des Spiral- oder Inselwachstums dieser Schichten wenn nicht zu einer Diskontinuität, so doch zu einer Inhomogenität in der Schichtdicke von etwa 50% führen. Das Resultat wäre eine sehr inhomogene Tunnelbarriere. Gleiches gilt, wenn es gelingt, den Supraleiter durch eine geringe Misorientierung der Substratoberfläche zu einem Wachstum zu zwingen, bei dem der Film ausgehend von einer Substratstufe zur nächsten Stufe wächst: die Misorientierung führt immer zu Stufen auf einer Nanometerskala; wegen der größeren Kohärenzlänge in der ab-Ebene könnte der Josephsonstrom möglicherweise bevorzugt in diese Richtung fließen.

Die Untersuchungen in Kapitel 7 waren ursprünglich zur Findung eines geeigneten Isolatormaterials zum Tunneln in SIS-Strukturen ausgelegt, aus diesem Grund wurden auch Zwischenschichten mit sehr geringen Dicken untersucht. Im Prinzip kommt ebenfalls eine Säulengeometrie mit Schichten, die eine andere als die c-Achsen-Orientierung aufweisen, zur Untersuchung des Tunneleffektes in Frage. Die Filme dieser Orientierungen bringen jedoch zusätzliche Schwierigkeiten wegen ihrer schlechteren supraleitenden bzw. strukturellen Eigenschaften mit sich. Uns sind in diesem Zusammenhang auch keine Ergebnisse anderer Autoren bekannt. Die entsprechende Geometrie wird allerdings bei der Diskussion solcher Filme mit halbleitenden oder normalleitenden Zwischenschichten genauer erörtert.

12.2.2 Kantenkontakte

Um sich die guten supraleitenden Eigenschaften der c-Achsen-orientierten Schichten und gleichzeitig die längere Kohärenzlänge entlang der ab-Ebene zunutze zu machen, kann man auf die Kantenkontaktgeometrie zurückgreifen, die für Hochtemperatursupraleiter zuerst von Laibowitz *et al.*[204] hergestellt wurde. Das Prinzip dieser Kantenkontakte ist schon in Abschnitt 10.2 dargestellt worden, dort allerdings für $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Zwischenschichtmaterial.

Während die Verwendung der Kantenkontaktgeometrie für die Herstellung von SNS-Kontakten mit halbleitenden Materialien somit sehr erfolgversprechend erscheint, stellt sich die experimentelle Situation bei der Herstellung von SIS-Tunnelbarrieren auf der gleichen Grundlage unklar dar. Robertazzi *et al.*[251] berichten von der Realisierung einer isolierenden Barriere aus MgO mit Dicken von 0,8 nm bis 3,6 nm. Ying *et al.*[252] benutzten zur Herstellung eines SIS-Kontaktes Y_2O_3 mit einer nominellen Schichtdicke von 20 nm, sehen aber auch bei 50 nm Isolatordicke noch Strukturen, die auf einen Ordnungsparameter in der richtigen Größe von etwa 20 meV hindeuten. Diese großen Dicken lassen die Autoren schließen, daß es sich um relativ inhomogene Barrieren handelt.

12.3 Josephsonkontakte mit schwacher Kopplung über halbleitende bzw. normalleitende Zwischenschichten (SNS)

An dieser Stelle sei auf die theoretischen Ausführungen im Anhang verwiesen, die die wesentlichen Eigenschaften von Josephsonkontakten und ihre Charakterisierung durch den Nachweis des RSJ-Verhaltens (Resistively Shunted Josephson junction) der Strom-Spannungskennlinie und des Auftretens von Shapiro-Stufen bei Mikrowelleneinstrahlung bzw. der Modulation des kritischen Stroms durch Magnetfelder rekapitulieren.

Betrachten wir zuerst den Fall der Kopplung zwischen zwei Supraleitern, die durch eine hinreichend dünne Schicht eines normalleitenden Metalls wie z.B. Gold oder Silber voneinander getrennt sind. Infolge des *Proximity*-Effekts[253] treten Cooperpaare aus dem Supraleiter in den Normalleiter über, was für den Supraleiter eine Erniedrigung der Cooperpaardichte an der Grenzfläche zur Folge hat, während in den grenzflächennahen Bereichen der Normalleiter supraleitend wird. Bei einem realen Kontakt kommt es allerdings durch Verunreinigungen wie z.B. Oxidbarrieren oder chemischen Reaktionen zwischen den beiden Materialien, aber auch durch unterschiedliche Fermigeschwindigkeiten beiderseits der Grenzfläche zu endlichen Grenzflächenwiderständen R_b und zu einer Verringerung des *Proximity*-Effektes.

Die Stärke der Kopplung der supraleiten Elektroden hängt somit sehr stark von den Bedingungen an den Grenzflächen, Dicke und Art des Barrierenmaterials ab. Eine theoretische Untersuchung des *Proximity*-Effektes in SNS- und SNINS-Strukturen wurde von de Gennes[253], Likharev[254], Kupriyanov und Lukichev[255] bzw. Golubov und Kupriyanov[256] geleistet. In Kupriyanovs und Lukichevs Formulierung wird die Absenkung des Ordnungsparameters an der Grenzfläche in *Proximity*-Kontakten durch die dimensionslosen Parameter γ und γ_b beschrieben,

$$\gamma = \frac{\rho_s \, \xi_s}{\rho_n \, \xi_n} \tag{6}$$

$$\gamma_b = \frac{R_b}{\rho_n \xi_n} \tag{7}$$

wobei $\rho_{s,n}$ und $\xi_{s,n}$ die spezifischen Widerstände und Kohärenzlängen des supraleitenden bzw. normalleitenden Materials angeben und R_b den auf die Fläche normierten Übergangswiderstand vom Normalleiter zum Supraleiter darstellt. Diese beiden Parameter beschreiben folgende physikalische Auswirkungen auf die Dichte der Cooperpaare an der Grenzfläche. Für $\gamma \gg 1$ ist der supraleitende Ordnungsparameter im Supraleiter in der Nähe der Grenzfläche abgesenkt; für $\gamma \ll 1$ haben die

Cooperpaare im Normalleiter eine von Null verschiedene Konzentration in einem Bereich, der etwa durch die induzierte Kohärenzlänge in diesem Material gegeben ist. Der Parameter γ_b hingegen beschreibt die Qualität der Grenzfläche zwischen dem Normalleiter und dem Supraleiter und den Sprung des Ordnungsparameters an der Grenzfläche. Eine sehr dünne isolierende Schicht zwischen den beiden Materialien oder sehr unterschiedliche Fermigeschwindigkeiten in Verbindung mit einer scharfen Grenzfläche werden durch einen hohen Grenzflächenwiderstand R_b beschrieben und führen zu einer Unterdrückung des Ordungsparameters schon an der Grenzfläche.

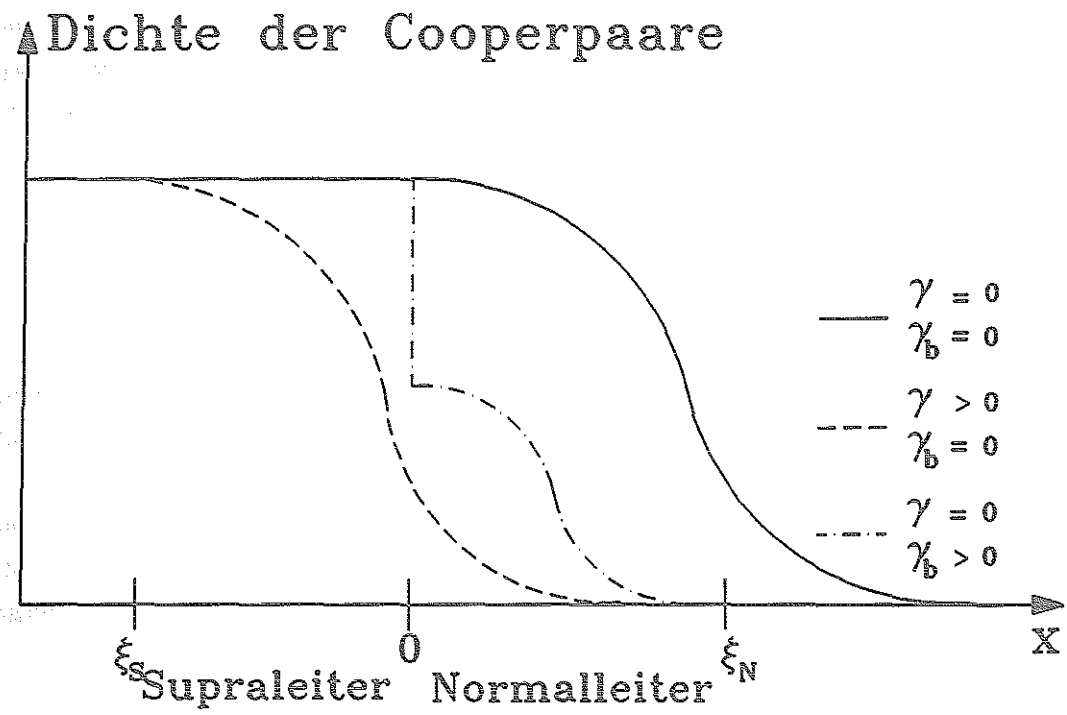


Abb.92 Verhalten der Cooperpaardichte an einem Supraleiter/Normalleiter-Übergang für drei Kombinationen von γ und γ_b, die die Reduktion der Dichte im Supraleiter bzw. an der Grenzfläche beschreiben.

Abb.92 gibt den Einfluß von drei extremen Fällen für die Kombination von γ und γ_b wieder. Für *Proximity*-Strukturen sind Barrieren mit hoher Transparenz an der Grenzfläche und geringer Absenkung des Ordnungsparameters in den supraleitenden Elektroden wünschenswert, charakterisiert durch verschwindende Werte von γ und γ_b.

Zwar weisen die Edelmetalle relativ hohe Kohärenzlängen von einigen 100 nm auf, doch kommt es an den Grenzflächen zum Supraleiter oft zu einer Degradation z.B. durch Sauerstoffverlust des Supraleiters. Außerdem sind die Fermigeschwindigkeiten etwa 100mal größer als im Hochtemperatursupraleiter. Beides resultiert in einem höheren Grenzflächenwiderstand R_b. Die geringsten Werte für γ, die sich im Fall von Gold oder Silber als N-Metall geben lassen[257], liegen bei etwa 5 bzw. 100 für den Stromtransport entlang der ab-Ebene bzw. der c-Achsen-Richtung. Für die Werte von γ_b

ergeben sich Werte von etwa 20 bzw. 10^4. Eine Kopplung entlang der ab-Ebene der Supraleiter ist also zu bevorzugen.

Zur Vermeidung der hohen Übergangswiderstände R_b bei Verwendung von Edelmetallen bieten sich die halbleitenden Oxide wie $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ bzw. Mischverbindungen wie $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Nd_{1,94}Sr_{0,06}CuO_4$ oder mit Niob dotiertes $SrTiO_3$ an mit ihren allerdings geringeren Kohärenzlängen. Bei $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurden Kohärenzlängen bis zu etwa 30 nm gemessen, bei mit Niob dotiertem $SrTiO_3$ von etwa 5 nm. Typische Werte für den spezifischen Widerstand ρ_n von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ liegen bei 0,3 Ωcm - 3 Ωcm und mit $R_b < 10^{-8}$ Ωcm ergibt sich $\gamma \approx 10^{-4}$ und $\gamma_b < 10^{-1}$. Kompliziertere Verhältnisse können unter Umständen z.B. beim $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ durch ein Resonanztunneln der Quasiteilchen über mögliche Zustände in der Barriere auftreten[258]. Eine zusätzliche Schwierigkeit kommt durch die möglicherweise paarbrechende Wirkung durch die magnetischen Momente der Pr-Ionen[143] zustande. Eine solche Wechselwirkung kann durch einen zuätzlichen Parameter, eine charakteristische Streuzeit τ^*, beschrieben werden.

12.3.1 *Proximity*-Kontakte mit normalleitenden Zwischenschichten

Eine mögliche Kontaktgeometrie kann z.B. durch *Off-Axis*-Sputtern oder Aufdampfen von c-Achsen-orientierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten über eine in das Substrat geätzte Stufe realisiert werden[259]. Bei hinreichend niedrigem Sputterdruck wird kurz hinter der Kante keine Supraleiterschicht deponiert, diese Lücke, die typischerweise eine Größe von einigen hundert Nanometern aufweist, kann dann durch das Aufdampfen oder Aufsputtern von Edelmetallen wie Gold oder Silber geschlossen werden (siehe Abb.93). Cooperpaare können diese großen Lücken wegen der großen induzierten Kohärenzlänge in diesen Materialien überbrücken, doch wirken sich die Grenzflächenreaktionen zwischen dem Normalmetall und dem Supraleiter sowie -wie einleitend diskutiert- die unterschiedlichen Fermigeschwindigkeiten störend aus.

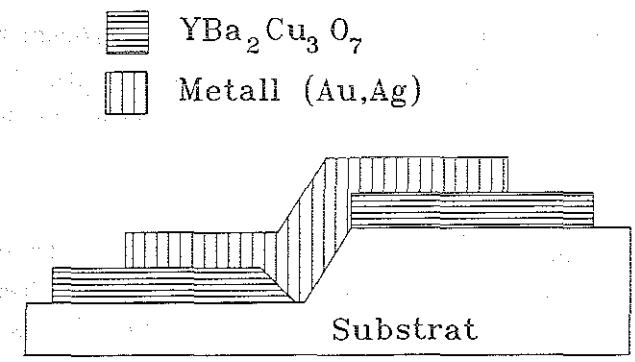


Abb.93 Schemaskizze des Aufbaus eines *Proximity*-Kontaktes mit Edelmetall als Zwischenschicht zwischen zwei $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten.

Um so interessanter erscheinen die Ergebnisse von DiIorio *et al.*[259], die unter Verwendung von Silber oder einer Silber-Gold-Legierung trotzdem kritische Spannungen ihrer SNS-Kontakte im Bereich 0,1 mV - 2 mV bei 4,2 K und 5 μV - 100 μV bei 77 K erhalten.

12.3.2 Säulenkontakte mit halbleitenden Zwischenschichten

- *c-Achsen-orientierte Schichten*

Kurz nach der Entdeckung des halbleiterähnlichen Verhaltens von $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ [141] versuchte man, c-Achsen-orientierte Dreifachschichten des SNS-Typs mit diesem Material herzustellen, um den Josephsoneffekt entlang der Wachstumsrichtung zu beobachten. Wegen des geringen spezifischen Widerstands dieses Materials benötigt man Querschnittsflächen des Säulenkontaktes von etwa $(20\ \mu m)^2$, um Widerstände in der gewünschten Größenordung von 1 Ω zu erhalten.

Rogers *et al.*[260] stellten SNS-Kontakte mit aus c-Achsen-orientierten Schichten mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Barriere her. Die von ihnen veröffentlichten Kennlinien zeigten nur eine geringe Reaktion auf Mikrowelleneinstrahlung, was für einen nur kleinen Anteil des Josephsoneffektes an der Leitfähigkeit spricht. Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen an solchen Schichten zeigten auch recht bald, daß der schwache Josephsoneffekt wahrscheinlich auf die Durchdringung der drei Schichten mit a-Achsen-orientierten Körnern zurückzuführen war, entlang derer der Suprastrom fließen konnte. Die Parallelstellung vieler solcher Körner läßt sich oft nicht vermeiden, weil diese schon an kleinen Störungen wie Antiphasengrenzen oder Fremdphasen nukleieren können. Im Gegensatz zu z.B. $SrTiO_3$ kann $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ solche fehlorientierten Körner wegen seiner ähnlichen Struktur nicht aufhalten. Die Tendenz dieses Materials, a-Achsen-orientiert zu wachsen, ist sogar noch etwas ausgeprägter als für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

- *Schichten, die nicht c-Achsen-orientiert sind*

Die Schwierigkeiten, die die kurze Kohärenzlänge entlang der c-Achse mit sich bringt, können durch Verwendung von Schichten mit anderer als der c-Achsen-Orientierung –unter Beibehaltung der planaren Kontaktgeometrie– umgangen werden. Hierbei können (100)-orientierte Schichten auf (100)-orientierten Substraten verwandt werden, bzw. (110)- oder (103)-orientierte Schichten auf (110)-orientierten Substraten (siehe auch Kapitel 9). Bei diesen Schichtorientierungen weist die ab-Ebene in die Stromrichtung (bei (100)- bzw. (110)-Orientung) oder besitzt zumindest eine große Komponente in diese Richtung (bei (103)-Orientierung). In dieser Arbeit sind (110)- sowie (103)-orientierte Filme und Vielfachschichten untersucht worden.

Nachteil der (100)- bzw. (110)-orientierten Schichten ist ihre relativ aufwendige Herstellungsmethode (*Template*-Verfahren) mit oft trotzdem noch reduzierten supraleitenden Eigenschaften aufgrund der niedrigen Herstellungstemperaturen. Die Korngrenzen, die bei den

(100)-orientierten Filmen auftreten, könnten allerdings als supraleitende Schwachstellen wirken, die den Effekt der schwachen Kopplung durch die $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht überdecken. Ähnliches könnte für die Antiphasengrenzen der (110)-orientierten Schichten gelten. Nachteilig bei den Schichten auf den (110)-Substraten wirkt sich deren Tendenz zur Rißbildung bei höheren Schichtdicken aus, wie sie für die Herstellung von Dreifachschichten benötigt werden. (Beim Ionenätzen muß z.B. die untere Schicht etwas dicker sein, um einen gewissen Sicherheitsabstand zum Substrat einzuhalten.) Ein weiterer Nachteil, den diese Schichten gerade wegen ihrer zur Laboratmosphäre hin offenen Struktur besitzen, besteht in der möglichen zusätzlichen Degradierung durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus den Ketten auch bei Raumtemperatur, Bildung von mikroskopischen Rissen etwa durch innere Spannungen und ihre Empfindlichkeit auf die Methoden der Photolithographie (Auftragen des Photolacks, Entwickeln, Ionenätzen).

Unsere elektronenmikroskopische Untersuchungen an Vielfachschichten mit (110)-Orientierung mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $SrTiO_3$ belegen, daß die Oberflächenrauhigkeit bei diesen Schichten auf einer Skala von etwa 10 nm stärker ausgeprägt ist als bei c-Achsen-orientierten Schichten. Diese Oberflächenrauhigkeit verhinderte in einem Fall sogar das epitaktische Wachstum der obersten Supraleiterschicht (siehe Abb.73); sind nämlich die Winkel, die die kubische Isolatorschicht mit der Oberflächennormalen bildet, im Bereich von 45°, so kann es analog zu dem Wachstum an gestuften Substraten (step edges) zu einem Mischwachstum an der Kante kommen. Die Kontrolle der Oberflächenrauhigkeit stellt also sowohl für (110)-orientierte als auch (100)-orientierte Schichten, die im *Template*-Verfahren hergestellt werden, ein großes Problem dar.

A-Achsen-orientierte Vielfachschichten mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ sind von Eom *et al.*[261] hergestellt worden. Diese wiesen mit einem *Minimum Yield* von etwa 3% bei der RBS-Messung und vielen Überstrukturreflexen im Röntgenbeugungsspektrum sehr gute strukturelle Eigenschaften auf, doch wurden diese Vielfachschichten nicht strukturiert, weil sie nicht supraleitend waren.

Barner *et al.*[262] veröffentlichten eine Arbeit über Säulenkontakte an (100)-orientierten Dreifachschichten mit $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$, die im *Template*-Verfahren hergestellt worden waren. Die Kontakte zeigten ein schwaches RSJ-Verhalten mit hohem Exzeß-Strom und Shapirostufen. Saubere Fraunhofer-Figuren konnten nicht erhalten werden. Immerhin konnte eine Skalierung des kritischen Stromes mit der Kontaktfläche und der Barrierendicke nachgewiesen werden. Insgesamt konnte keine befriedigende Reproduzierbarkeit der Kontakteigenschaften erreicht werden.

Lew. *et al.*[263] untersuchten ebenfalls (100)-orientierte Dreifachschichten. Für Barrierendicken unter 40 nm konnten kritische Ströme gemessen werden, die mit der Zwischenschichtdicke skalierten. Für 150 nm dicke Barrieren traten entweder niederohmige Kontakte mit kritischem Strom oder aber hochohmige Kontakte ohne kritischen Strom auf. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die gemessenen I_c-Werte durch Kurzschlüsse in der Barriere verursacht werden, wobei der eigentliche Kontakt möglicherweise durch eine Korngrenze in der Basiselektrode unterhalb eines Kurzschlusses gebildet wird. Als Grund für die Kurzschlüsse werden die oben angesprochenen Löcher vermutet.

Dagegen haben Hashimoto *et al.*[264] die Funktionsfähigkeit eines solchen Kontaktes aus a-Achsen-orientierten Schichten, die nicht im *Template*-Verfahren hergestellt worden waren, demonstriert. Hier wurden also schlechtere Supraleitereigenschaften gegen bessere Oberflächen in Kauf genommen. Ein kritischer Strom konnte nur für $T < 25$ K gemessen werden. Es wurden saubere Fraunhoferfiguren beobachtet, so daß tatsächlich eine homogene geschlossene Barrriere vorliegen könnte. Sie finden I_cR_n-Produkte ihrer mit dem RSJ-Modell beschreibbaren Brücken bis zu 80 μV. Sie schätzen eine induzierte Kohärenzlänge im $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ von etwa 30 nm bei 4,2 K ab. Leider wurde nicht versucht, eine Mikrowelleneinstrahlung durchzuführen.

Eine routinemäßige und reproduzierbare Herstellung von SNS-Kontakten scheint für (110)-orientierte bzw. (100)-orientierte Schichten somit nur sehr schwer realisierbar zu sein.

12.3.3 Kantenkontakte mit halbleitenden Zwischenschichten

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Versuche machen deutlich, wie schwierig es ist, mit Hilfe der planaren Geometrie Josephsonkontakte zu realisieren. In dieser Situation bieten sich die Kantenkontaktgeometrie unter Verwendung von c-Achsen-orientierten Schichten an. Sie vereinigt die Vorteile dieser Schichten wie hohe Qualität und gute Reproduzierbarkeit mit der längeren Kohärenzlänge entlang der ab-Ebene.

Gao *et al.*[205] [265] benutzten in einem *In-Situ*-Prozeß $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ als Zwischenschicht; Lebedev *et al.*[266] veröffentlichten als erste elektonenmikroskopische Untersuchungen dieser Schichtstruktur. Polturak *et al.*[206] benutzten $Y_{0,6}Pr_{0,4}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ als Zwischenschichtmaterial. Niob-dotiertes $SrTiO_3$ zeigt halbleitendes Verhalten und wurde von Chin und Van Duzer[267] benutzt.

Die SNS-Kontakte von Gao *et al.* scheinen bisher am besten charakterisiert worden zu sein. Die Strom-Spannungs-Charakteristiken zeigen ein RSJ-Verhalten. Das Josephson-Verhalten wird durch das Auftreten von Shapiro-Stufen untermauert, die Modulationstiefen der Fraunhofer-Figuren liegen bei etwa 95%. Die I_cR_n-Produkte liegen über 1 mV bei 4,2 K. Sie schätzen eine Kohärenzlänge des $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ von 5 nm bis 8 nm ab. Die *Proximity*-Effekt Parameter lauten $\gamma = 10^{-4}$ und $\gamma_b = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$. Da die Kapazität der Kontakte überdies noch recht gering ist, eignen sie sich für weitere Anwendungen; beispielsweise wurden diese Kontakte schon erfolgreich in SQUIDs eingesetzt.

Bei der Erklärung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Spannung $V_c(T)$ dieser von Gao *et al.* hergestellten Josephson-Kontakte werden Boguslavkij *et al.*[268] auf das gleiche SNINS-Modell geführt, wie es auch schon bei unseren biepitaktischen Korngrenzenkontakten besprochen worden ist. In dem konkreten Fall eines Kantenkontaktes mit einer kritischen Spannung bei 4,2 K von etwa 1,5 mV beträgt der entsprechende Fitparameter $L/\xi_N = 1,5$, also signifikant weniger als bei den biepitaktischen Korngrenzenkontakten. Boguslavskij *et al.* suchen die Ursache für die Paarbrechung in der magnetischen Wirkung der Pr-Ionen, die sich in der Zwischenschicht befinden.

Die Kantenkontakte von Gao *et al.* sind sämtlich durch Ionenätzen mit Argon hergestellt worden. Allein durch diese Behandlung kann es schon zu Strahlenschädingungen der Supraleiterschichten oder unerwünschter Deposition von Fremdmaterial von Substrat oder anderen Schichten kommen, die die kritische Stromdichte von einfachen Überkreuzungen (also ohne Zwischenschicht) kleiner werden läßt als die von ungeschädigten Filmen. Für die von Gao *et al.* hergestellten Überkreuzungen beträgt dieser Wert nur etwa 10^5 Acm^{-2} bei 4,2 K (siehe Ref.268). Trotz der geringen *Proximity*-Parameter für γ und γ_b kommt es also zu einer Degradierung der Grenzfläche. Diese ließ sich in eigenen Versuchen durch ein naßchemisches Ätzverfahren unter Verwendung von Brom-Methanol-Lösung ausschalten, denn Vasquez *et al.*[102] wiesen durch XPS-Messungen nach, daß hiermit behandelte Oberflächen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten keine Degradierung aufweisen. Eigene Versuche mit auf diese Art hergestellten Kantenkontakten zeigten auch tatsächlich eine kritische Stromdichte von 10^6 Acm^{-2} bei 77 K (Kapitel 10). Hieraus schätzen wir γ_b-Werte ab, die im Bereich von 10^{-6} liegen.

Die hohe kritische Stromdichte machen wir für die in den I/U-Kennlinien beobachteten hohen Exzeß-Stöme verantwortlich, die bei den biepitaktischen Korngrenzenkontakten nicht beoachtet wurden. Eine weitere Verbesserung dieser Kontakte wird eine Verringerung der kritischen Ströme durch Vergrößerung der Zwischenschichtbreite oder durch Verkleinerung der Brückendimension bis möglicherweise hinunter zu 2 μm - 3 μm zum Ziel haben.

12.4 Josephsonkontakte durch schwache Kopplung über Korngrenzen

12.4.1 Substratstufenkontakte

Durch die gezielte Herstellung einer Substratstufe mit Hilfe der Ionenstrahlstrukturierung lassen sich in dem aufgebrachten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Film zwei Korngrenzen erzeugen, weil sich auf dem Kantenbereich ein a-Achsen-orientiertes Korn ausbildet. Die Geometrie ist in Abb.94 nochmals verdeutlicht. Durch eine Optimierung des Stufenwinkels läßt sich erreichen, daß nur eine dieser

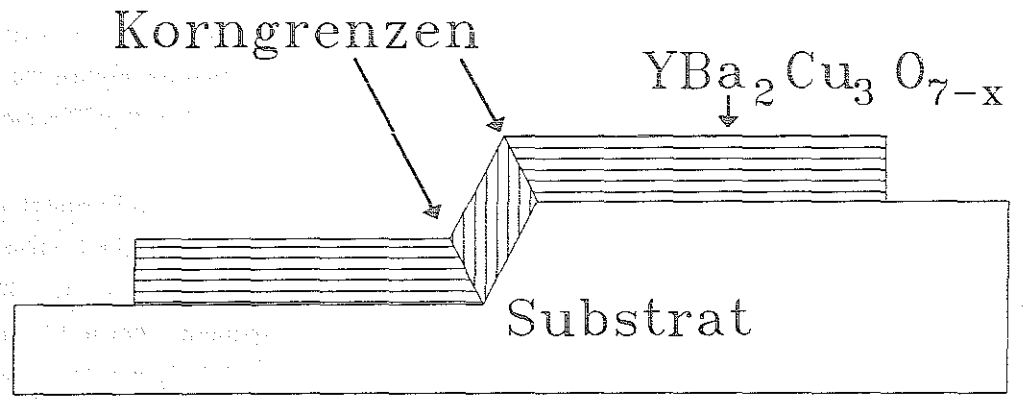


Abb.94 Prinzip des Stufenkontaktes. Durch eine künstlich erzeugte Stufe im Substrat bildet sich ein a-Achsen-orientiertes Korn und damit zwei Korngrenzen im Supraleiterfilm aus.

Korngrenzen das elektrische Verhalten dieser supraleitenden Schwachstelle bestimmt. Für die Beschreibung der Mikrostruktur sei auf Jia *et al.*[190] verwiesen.

Eine elektrische Charakterisierung der entsprechenden Kontakte und der hieraus resultierenden SQUIDs wurde z.B. von Herrmann *et al.*[269], Siegel *et al.*[270] und Simon *et al.*[271] geleistet. Die Josephsonkontakte von Siegel *et al.* sind durch I_cR_n-Produkte von 30 μV bis 500 μV bei 77 K gekennzeichnet; bei 4,2 K werden etwa zehnfach höhere Werte gemessen. Der *Proximity*-Parameter wird zu $\gamma_b = 30$ angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Spannung legt ein SNS-Verhalten der Kontakte nahe. Die Autoren glauben allerdings, daß das Josephsonverhalten der Kontakte nicht durch normalleitende Bereiche an den Korngrenzen zustandekommt -deren Zustandekommen sich durch eine Sauerstoffverarmung aufgrund von Spannungen an der Korngrenze erklären ließe- sondern durch Resonanztunneln[258] der Ladungsträger über lokalisierte Zustände in der Barriere.

12.4.2 Biepitaktische Schichten

Die Ergebnisse zweier Gruppen bezüglich der biepitaktischen Schichten sind in Abb.95 von Char *et al.*[202] zusammengestellt worden. Die I_cR_n-Produkte liegen im Bereich von 0,1 mV bis 1 mV; die von uns erreichten Werte liegen im Bereich von 0,2 mV bis 0,4 mV bei 4,2 K und sind somit vergleichbar mit den Werten dieser Autoren. Im Gegensatz zu den Kantenkontakten scheinen somit die kritischen Spannungen auf Maximalwerte von etwa 1 mV begrenzt zu sein.

Golubov und Kupriyanov[272] haben den Temperaturverlauf der kritischen Spannung für solche Korngrenzenkontakte theoretisch analysiert und finden, daß sich diese oft mit einem SNINS-Modell beschreiben lassen. Dies würde bedeuten, daß die Korngrenze räumlich inhomogen ist, und aus einem isolierenden Teil (I) in der Mitte besteht, an dem sich auf beiden Seiten normalleitende Bereiche (N) anschließen. Der Ordnungsparameter wird in diesen beiden normalleitenden Bereichen herabgesetzt,

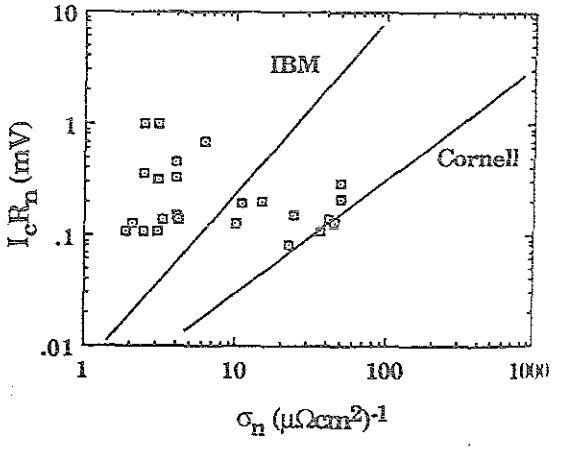


Abb.95 I_cR_n-Produkte bei 4,2 K als Funktion der Raumtemperaturleitfähigkeit biepitaktischer Schichten (nach Char *et al.*[202]). Werte über etwa 1 mV konnten nicht erreicht werden.

was an der isolierenden Barriere zu einer reduzierten Cooperpaardichte und deswegen zu einem verringerten I_cR_n-Produkt führt. Die Reduktion des Ordnungsparameters im normalleitenden Bereich kann dabei nach Meinung dieser beiden Autoren durch eine relativ große Dicke des normalleitenden Bereiches oder durch geringe Transparenz des NS-Übergangs oder durch eine temperaturunabhängige magnetische Paarbrechung zustande kommen. Das für unsere Korngrenzenkontakte in Abb.85 wiedergegebene Temperaturverhalten der kritischen Spannung läßt sich am besten durch den Prozess der magnetischen Paarbrechung beschreiben. Dieses Modell geht von einer hohen Transparenz des NS-Übergangs aus, charakterisiert durch $\gamma_b \ll 1$ und eine charakteristische Streuzeit τ^* für die Paarbrechung, die indirekt proportional zur Übergangstemperatur ist: $\pi k T_c = \hbar/\tau^*$. Abb.96 gibt die nach diesem Modell zu erwartenden Temperaturverläufe der kritischen Spannung $V_c = I_cR_n$ an, wobei als Parameter die Breite L des normalleitenden Bereiches, normiert durch die dortige Kohärenzlänge ξ_N, dient. Zum Vergleich sind unsere Werte aus Abb.85 mit eingetragen. Diese Daten lassen sich durch Werte des Fitparameters zwischen 3 und 4 erklären. Die beiden oben erwähnten, alternativen Möglichkeiten der Reduktion der Paaramplitude führen insbesondere bei tiefen Temperaturen zu größeren Diskrepanzen mit den hier wiedergegebenen Meßergebnissen.

Die Ursache der magnetischen Paarbrechung kann möglicherweise auf eine Ausdiffusion des Sauerstoffs aus der Korngrenze zurückgeführt werden. Diese kann auf die Verspannung der Korngrenze durch die zwei aneinanderstoßenden Bereiche mit inkommensurablen Gitterabständen zurüchzuführen sein. Im übrigen kommt es zu einer Auftrennung der CuO-Ketten an diesen Korngrenzen; wegen der von der Kresin und Wolf[221] vorgeschlagenen Existenz von magnetischen Momenten an den Kettenenden kann eine magnetische Paarbrechung an den Kettenenden auftreten.

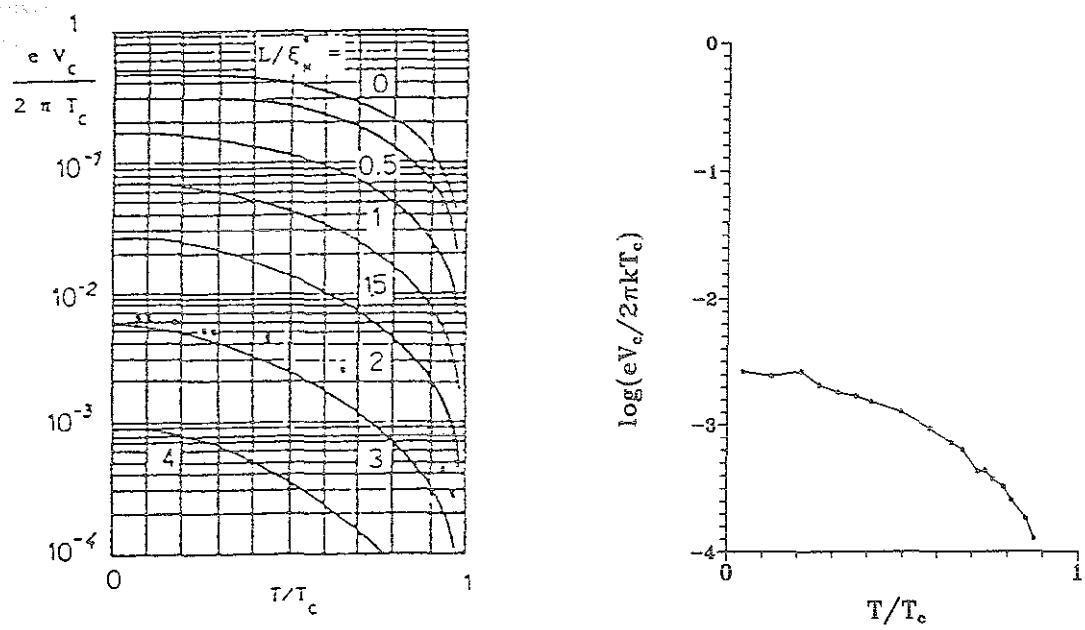


Abb.96 Temperaturabhängigkeit der kritischen Spannung V_c für SNINS-Kontakte mit magnetischer Paarbrechung in den normalleitenden Bereichen (N) mit der Länge L. Zum Vergleich nochmals rechts unsere Werte aus Abb.85.

13. Anhang: Charakteristische Eigenschaften von Josephson-kontakten

Im Jahr 1962 legte Josephson[273] in einer später mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Arbeit die Effekte dar, die man erwartet, wenn man zwei Supraleiter über eine Schwachstelle (weak link) miteinander koppelt. Hierbei kann es sich um den Kontakt über eine hinreichend dünne Isolatorbarriere oder den Kontakt durch eine normalleitende Schicht wie z.B. $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ im Fall der Hochtemperatursupraleiter oder um Edelmetalle wie Gold oder Silber handeln. In allen Fällen versteht man unter dem Josephsoneffekt den Übertritt von Cooperpaaren von einem Supraleiter in den anderen bei Aufprägung eines Stroms. Im Fall der Isolatoren ist hierfür der quantenmechanische Tunneleffekt verantwortlich, in die normalleitenden Materialien wird teilweise Supraleitung induziert, die auf die Diffusion der Cooperpaare durch die Grenzfläche hindurch zurückzuführen ist, man spricht in diesem Zusammenhang auch vom *Proximity*-Effekt.

In den Jahren 1964 und 1965 hat Josephson seine Voraussagen in den Josephsongleichungen zusammengefaßt[274 275]:

$$j = j_c \sin(\varphi) \tag{8}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \tag{9}$$

$$\nabla \varphi = \frac{2ed}{\hbar c} \cdot \vec{H} \times \vec{n} \tag{10}$$

$$\Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varphi = \frac{\sin(\varphi)}{(\lambda_J)^2} \tag{11}$$

Dabei sind die Bezeichnungen wie folgt:

j, j_c Stromdichte bzw. kritische Stromdichte
φ Phasendifferenz der Supraleiter zwischen zwei sich gegenüberliegenden Punkten der Barriere
e Elementarladung
V Spannung, die über dem Kontakt abfällt
h Plancksche Konstante
c Vakuumlichtgeschwindigkeit
d effektive Eindringtiefe (s.u.)
$\mathbf{H}$ Magnetfeld an der Barriere
$\mathbf{n}$ Normaleneinheitsvektor senkrecht zur Barriere
λ_j Josephson-Eindringtiefe (s.u.)

Gl.(8) beschreibt die Existenz eines Suprastroms bei V = 0, des Josephson-Gleichstroms. Bei von Null verschiedener, konstanter Spannung zwischen den beiden Supraleitern ändert sich die Phase zeitlich (Gl.(9)) und führt damit (siehe Gl.(8)) zu einem Wechselstrom mit einer Kreisfrequenz, die durch die rechte Seite von Gl.(9) gegeben ist. Die Frequenz dieses Stroms beträgt 1 GHz bei einer Spannung von 2 μV am Kontakt. Die Amplitude dieses Strom ist durch die kritische Stromdichte über diese Brücke gegeben. In einer mikroskopischen Theorie von Ambegaokar und Baratoff[276] findet man folgenden Ausdruck für die kritische Stromdichte bei Verwendung eines Isolators als Zwischenschicht:

$$j_c(T) = \left(\frac{\Delta(T)\cdot\pi}{2eR_n}\right) \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2kT}\right) \tag{12}$$

Hierbei bezeichnen $\Delta(T)$ und R_n die Energielücke bzw. den Raumtemperaturwiderstand des Supraleiters. Insbesondere bei T = 0 findet man eine direkte Proportionalität zur Energielücke.

$$j_c(T=0) = \left(\frac{\Delta(0)\cdot\pi}{2eR_n}\right) \tag{13}$$

Ein guter Kontakt ist deswegen auch durch ein hohes Produkt von kritischem Strom I_c und Normalwiderstand (I_cR_n-Produkt) charakterisiert. Der Maximalwert beträgt für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ etwa 20 meV, insbesondere für die Korngrenzenkontakte werden allerdings Werte gemessen, die um einen Faktor 10 niedriger liegen.

Ein direkter Nachweis des Josephson-Wechselstroms ist schwierig. Seine erste Bestätigung erfolgte deshalb auf indirekte Weise. Bei Mikrowelleneinstrahlung beobachtet man in der Strom-Spannungskennlinie charakteristische äquidistante Stufen, die Shapiro-Stufen[202], wie sie in Abb.97

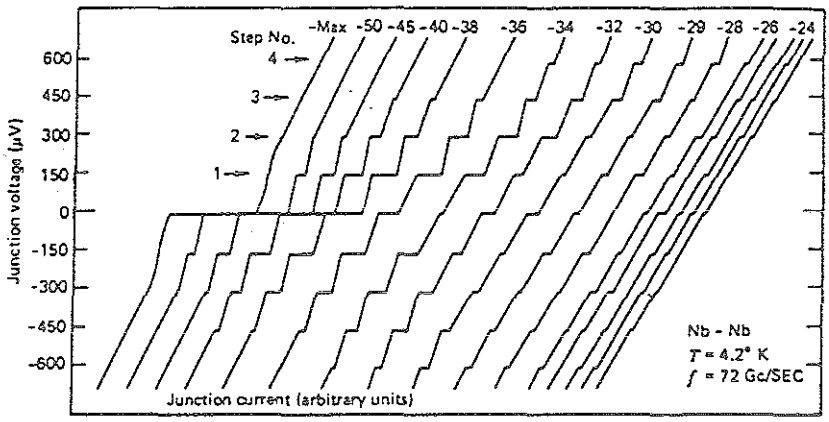


Abb.97 Shapirostufen in einer I/U-Kennlinie für einen Punktkontakt zweier Supraleiter aus Nb in Abhängigkeit von der eingestrahlten Mikrowellenleistung (nach Shapiro *et al.*[277])

(nach Shapiro *et al.*[277]) dargestellt sind. Sie entstehen durch die Frequenzmischung des Josephson-Wechselstroms mit dem Mikrowellenfeld.

In Gl.(10) beschreibt $d = \lambda_1 + \lambda_2 + s$ eine effektive Eindringtiefe, wobei λ_1 und λ_2 die London-Eindringtiefen der Supraleiter auf beiden Seiten der Barriere sind; s bezeichnet die Dicke der Barriere.

Bei Anlegen eines Feldes folgt der maximale Suprastrom als Funktion des magnetischen Flusses durch den Kontakt einer Fraunhoferschen Beugungsfigur, wie sie auch schon aus der Optik bekannt ist,

$$I_{C_{max}}(\phi) = I_{C_{max}}(0) \cdot \left| \frac{\sin\left(\pi \frac{\phi}{\phi_0}\right)}{\pi \frac{\phi}{\phi_0}} \right| \tag{14}$$

dabei ist Φ der vom Feld in der Tunnelanordnung erzeugte magnetische Fluß und Φ_0 ist das elementare Flußquant ($\Phi_0 = h/2e = 2{,}07 \cdot 10^{-15}$ Wb).

Gl.(11) beschreibt die elektrodynamischen Eigenschaften des Josephsonkontaktes, insbesondere das Eindringen von Flußquanten in die Tunnelanordnung. Die Josephsoneindringtiefe ist gegeben durch

$$\lambda_j = \frac{\hbar c^2}{8\pi e d_j} \tag{15}$$

Vergleicht man nun die Strom-Spannungscharakteristiken von Josephsonkontakten wie planaren Tunnelkontakten, Mikrobrücken oder Punktkontakten, so stellt man große Unterschiede fest; deshalb haben McCumber, Stewart und Johnson[278] ein einfaches Modell, das Stewart-McCumber-Modell, entwickelt, bei dem zum eigentlichen Josephsonkontakt noch parallel eine Kapazität C und ein Widerstand R eingefügt sind (Abb.98).

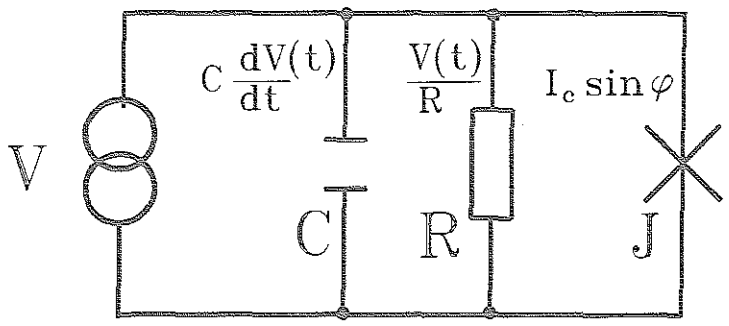


Abb.98 Stewart-McCumber-Ersatzschaltung für einen realen Josephsonkontakt bestehend aus einem idealen Josepsonkontakt J mit parallelem Widerstand R bzw. Kondensator C

Nach diesem Modell setzt sich der Strom aus drei Komponenten zusammen.

$$I_{dc} = C \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{V(t)}{R} + I_c \cdot \sin(\varphi(t)) \tag{16}$$

Wie auch schon aus der Theorie des physikalischen Pendels bekannt ist, besitzt diese Gleichung keine analytische Lösung; für den Grenzfall kleiner Kapazitäten wird man nach Aslamazov *et al.*[279] auf das RSJ-Modell geführt (resistively shunted Josephson junction).

$$\alpha = \beta_j \frac{\partial}{\partial t}\varphi + \sin(\varphi) \tag{17}$$

mit den Abkürzungen $\alpha = I_{dc}/I_c$ und $\beta_j = 1/\omega_j \cdot RC$, wobei $\omega_j = (2\pi \cdot I_c/c)^{1/2}$. Insbesondere Kontakte mit geringer Kontaktfläche lassen sich mit diesem Modell gut beschreiben[280 281]. Diese Vereinfachung ist in sofern relevant, als Josephsonkontakte, die in SQUIDs zur Anwendung kommen, idealerweise eine geringe Kapazität aufweisen sollen, um die Kennlinie bei kleinen Spannungen nicht hysteretisch werden zu lassen.

Die letzte Gleichung läßt sich analytisch integrieren:

$$\varphi(\tau) = 2 \cdot \arctan\left(\frac{(\alpha^2 - 1)^2}{\alpha^4} \cdot \tan\left(\frac{\pi \cdot \tau}{T}\right) - \alpha\right) \tag{18}$$

mit den Abkürzungen $\tau = \omega_j \cdot t$ und $T = 2 \cdot \pi \cdot \beta_j/(\alpha^2-1)^{1/2}$.

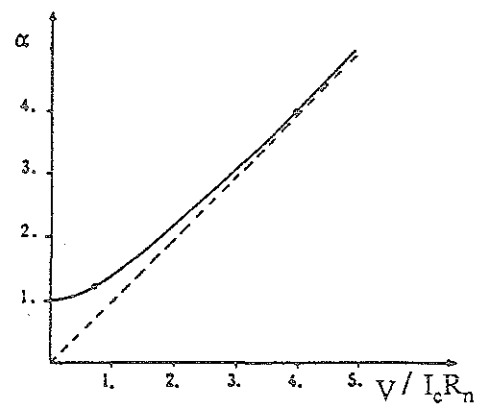


Abb.99 Die nach dem RSJ-Modell zu erwartende I/U-Kennlinie. Bei Überschreitung des kritischen Stroms tritt eine Spannung auf, die sich asymptotisch den Werten des ohmschen Widerstands R_n nähert.

Abb.99 zeigt die aus dieser Vereinfachung resultierende, theoretische RSJ-Kurve. Dabei erkennt man, daß die Spannung null ist, solange der eingeprägte Strom nicht größer als I_c wird ($\alpha < 1$), eine Spannung über dem Kontakt abfällt, wenn der Strom größer als der kritische Strom wird ($\alpha > 1$) ist, und die Kurve für sehr große Ströme in die Ohmsche Gerade übergeht ($\alpha \gg 1$). Das Abbiegen der Kennlinie in diese Gerade findet bei der Spannung statt, die der Energielücke des Supraleiters entspricht.

Bei von Null verschiedenen Temperaturen treten allerdings noch zusätzlich thermische Fluktuationen auf, die sich durch den Parameter $\gamma = \hbar \cdot I_c(T)/(ekT)$ beschreiben lassen. Abb.100 zeigt den Einfluß verschiedener γ-Werte auf die I/U-Kennlinie.

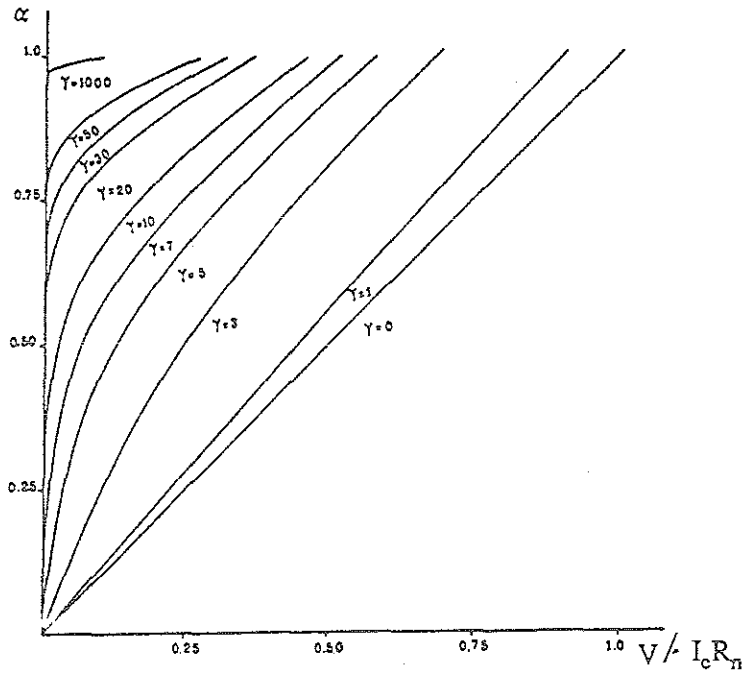


Abb.100 Verrundung der I/U-Kennlinie eines Josephsonkontaktes durch thermische Fluktuationen bei höheren Temperaturen.

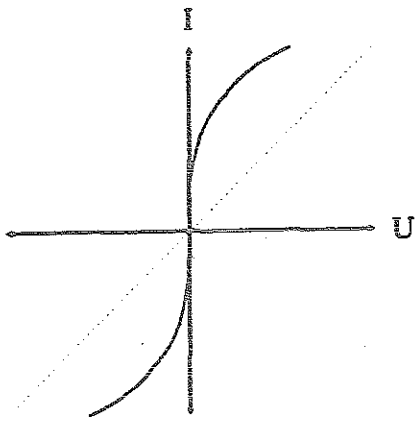


Abb.101 I/U-Kennlinie einer einfachen supraleitenden Brücke bei Überschreiten des kritischen Stroms (*Flux-Flow*-Typ). Sie ist verrundet und zeigt kein asymptotisches Verhalten.

Diese Kennlinie muß allerdings unterschieden werden von derjenigen, die durch die Bewegung von Flußschläuchen (*flux flow*) zustandekommt, also der Unterdrückung der Supraleitung durch Anlegen eines zu hohen Stromes z.B. an einer einfachen supraleitenden Brücke. Eine solche Abhängigkeit ist in Abb.101 wiedergegeben. Im Gegensatz zur thermisch verrundeten RSJ-Kennlinie laufen die beiden Äste der Kurve nicht asymptotisch gegen eine Gerade, die dem normalen Widerstand bei hohen Temperaturen entspricht.

14. Literaturverzeichnis

1. J.G.Bednorz, K.A.Müller; Z.Phys.B. **64**, 189-193 (1986)
2. C.Michel, L.Er-Rakho, B.Raveau; Mat.Res.Bull. **20**, 667 (1985)
3. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.H.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu; Phys.Rev.Lett. **58**(9), 908-913 (1987)
4. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano; Jap.J.Appl.Phys. **27**, L209 (1988)
5. Z.Z.Sheng, W.Kiehl, J.Bennett, A. El Ali, D.Marsh, G.D.Mooney, F.Arammash, J.Smith, D.Viar, A.M.Hermann; Appl.Phys.Lett. **52**, 1738 (1988)
6. S.D.Arnold, G.M.Talley; Proc. Society for Occupational and Environmental Health, Annual Conference, Bethesda, M.D., April 23-25 1990
7. siehe z.B. "Advances in Biomagnetism", herausgegeben von S.J.Williamson, M.Hoke, G.Stroink, M.Kotani; Plenum Press, New York (1989)
8. J.S.Martens, D.S.Ginley, J.B.Beyer, J.E.Nordman, G.K.G.Hohenwarter; IEEE Trans. on Appl. Superc. **1**, 95-101 (1991)
9. J.Mannhart, J.G.Bednorz, K.A.Müller, D.G.Schlom; Z.Phys.B.-Cond.Matt. **83**, 468-470 (1991)
10. G.Müller; Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity, Tsukuba, KEK report 89-21 (1990)
11. A.A.Valenzuela, P.Russer; Appl.Phys.Lett. **55**(10), 1029-1031 (1989)
12. A.I.Braginski; FED Journal **1**(1) (1990)
13. J.Fröhlingsdorf, W.Zander, B.Stritzker; Solid State Comm. **67**(10), 965 (1988)
14. B.Roas, G.Endres, L.Schultz; Appl.Phys.Lett. **53**(160), 1557 (1989)
15. C.T.Rogers, A.Inam, M.S.Hedge, B.Dutta, X.D.Wu, T.Venkatesan; Appl.Phys.Lett. **55**(19), 2032 (1989)
16. G.Koren, E.Polturak, B.Fisher, D.Cohen, G.Kimel; Appl.Phys.Lett. **53**(23), 2032 (1989)
17. H.Ohnishi, K.Hanaoka, Y.Goto, H.Harima, K.Tachibana; Physica C **190**, 134 (1991)
18. X.X.Xi, J.Geerk, G.Linker, Q.Li, O.Meyer; Appl.Phys.Lett. **54**(23), 2367 (1989)

19. A.Höhler, D.Guggi, H.Neeb, C.Heiden; Appl.Phys.Lett **54**(11), 1066 (1989)

20. J.Gao, B.Häuser, H.Rogalla; J.Appl.Phys. **67**, 2512 (1990)

21. U.Poppe, J.Schubert, R.R.Arons, W.Evers, Ch.Freiburg, W.Reichert, K.Schmidt, W.Sybertz, K.Urban; Solid State Comm. **66**(6), 661 (1988)

22. J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer; Phys.Rev. **108**, 1175 (1957)

23. J.S.Tsai, Y.Kubo, J.Tabuchi; Phys.Rev.Lett. **58**, 1979 (1987)

24. B.K.Chakraverty; J.Less-Comm.Met. **150**, 11 (1989)

25. N.F.Mott; Physica C **205**, 191-205 (1993)

26. J.F.Schooley, H.P.R.Frederikse, W.R.Hosler, E.R.Pfeiffer; Phys.Rev. **159**, 301 (1967)

27. D.C.Johnston, H.Prakash, W.H.Zachariasen, R.Visnuwathan; Mat.Res.Bull. **8**, 777 (1973)

28. A.W.Sleight, J.L.Gillson, P.E.Bierstedt; Solid State Comm. **17**, 27 (1975)

29. M.A.Benno, L.Soderholm, D.W.Capone, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang; Appl.Phys.Lett. **51**(10), 57 (1987)

30. R.J.Cava, A.W.Hewat, E.A.Hewat, B.Batlogg, M.Marezio, K.M.Rabe, J.J.Krajewski, W.F.Peck, L.W.Rupp; Physica C **165**, 419 (1990)

31. R.Feenstra, T.B.Lindemer, J.D.Budai, M.D.Galloway; J.Appl.Phys. **69**(9), 6569-6585 (1991)

32. T.B.Lindemer, F.A.Washburn, C.S.MacDougall, R.Feenstra, O.B.Cravin; Physica C **178**, 93 (1991)

33. T.B.Lindemer, J.F.Hunley, J.E.Gates, A.L.Sutton jr., J.Brynestad, C.R.Hubbard, P.K.Gallagher; J.Am.Ceram.Soc. **72**, 1775 (1989)

34. R.K.Williams, K.B.Alexander, J.Brynestad, T.J.Henson, D.M.Kroeger, T.B.Lindemer, G.C.Marsh, J.O.Scarbrough; J.Appl.Phys. **67**, 6934 (1990)

35. J.W.Lynn; in "High Temperature Superconductivity", herausgegeben von J.W.Lynn, Springer Verlag, New York 1990

36. Y.Nakazawa, M.Ishikawa, T.Takabatake; Physica B **148**, 404 (1987)

37. H.A.Borges, R.Kwak, T.D.Thompson, G.L.Weles, J.L.Smith, Z.Fisk, D.E.Peterson; Phys.Rev.B **36**, 2404 (1987)

38. T.Wada, N.Suzuki, H.Yamauchi, S.Tanaka; J.Am.Ceram.Soc. **72**(10), 2000-2003 (1989)

39. L.Soderholm, K.Zhang, D.G.Hinks, M.A.Beno, J.D.Jorgensen, C.U.Segre, I.K.Schuller; Nature **328**, 604 (1987)

40. D.P.Norton, D.H.Lowndes, S.J.Pennycook, J.D.Budai; Phys.Rev.Lett. **67**, 1358 (1991)

41. H.B.Radousky; J.Mater.Res. 7(7), 1917-1955 (1992)

42. A.Kapitulnik; Physica C **153-155**, 520-526 (1988)

43. L.Krusin-Elbaum, R.L.Greene, F.Holtzberg, A.P.Malozemoff, Y.Yeshurun; Phys.Rev.Lett. **62**, 217 (1989)

44. J.L.Peng, P.Klavins, R.N.Shelton, H.B.Radousky, P.A.Hahn, L.Bernandez; Phys.Rev.B. **40**(7) 4517-4526 (1989)

45. B.Roas, L.Schultz, G.Saemann-Ischenko; Phys.Rev.Lett **64**(4), 479-482 (1990)

46. T.K.Worthington, W.J.Gallagher, D.L.Kaiser, F.H.Holtzberg, T.R.Dinger; Physica C **153-155**, 32-37 (1988)

47. T.Krekels, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, J.Karpinski, S.Rusiecki, E.Kaldis, E.Jilek; Physica C **178**, 383-389 (1991)

48. C.L.Jia, B.Kabius, H.Soltner, U.Poppe, K.Urban; Physica C **169**, 279-284 (1990)

49. R.Ramesh, D.M.Hwang, T.S.Ravi, A.Inam, X.D.Wu, T.Venkatesan; Physica C **171**, 14-18 (1990)

50. M.P.Siegal, J.M.Phillips, Y.Hsieh, J.H.Marshall; Physica C **172**, 282-286 (1990)

51. R.Hiskes, S.A.DiCarolis, J.L.Young, S.S.Laderman, R.D.Jacowitz, R.C.Taber; Appl.Phys.Lett. **59**, 606-609 (1991)

52. Y.Q.Li, J.Zhao, C.S.Chern, W.Huang, G.A.Kulesha, P.Lu, B.Gallois, P.Norris, B.Kear, F.Cosandey; Appl.Phys.Lett. **58**, 648-651 (1991)

53. V.Matiasevic, P.Rosenthal, K.Shinohara, A.F.Marshall, R.H.Hammond, M.R.Beasley; J.Mater.Res. **6**, 682 (1991)

54. H.Hayashi, Y.Yamada, K.Sugawara, Y.Shiohara, S.Tanaka; Jap.Journ.Appl.Phys. **30**(3A), L352-L354 (1991)

55. S.N.Barilo, G.L.Bychkov, A.V.Zubets, N.Z.Orlova, V.I.Gatalskaya, D.I.Zhigunov, L.A.Kurnevich, N.M.Olekhnovich, A.V.Pushkarev; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

56. N.G.Chew, S.W.Goodyear, J.A.Edwards, J.S.Satchell, S.E.Blenkinsop, R.G.Humphreys; Appl.Phys.Lett. **57**, 2016 (1990)

57. H.M.Appelboom, A.W.Fortuin, G.Rietveld, V.C.Matijasevic, P.Hadley, D.van der Marel, J.E.Mooij; Proc. ICAM'91, Strasbourg (France), 1991; zur Veröffentlichung vorgesehen in J.Less.Comm.Met.

58. M.Obry, J.Tate, P.Berberich, H.Kinder; Physica C **162-164**, 389-390 (1989)

59. H.Tabata, T.Kawai, S.Kawai; Appl.Phys.Lett. **58**, 1443 (1991)

60. J.J.Cuomo, R.J.Gambino, J.M.E.Harper, J.D.Kuptsis; IBM J.Res.Develop. **17**, 580-583 (1977)

61. J.R.Gavaler, J.Talvacchio, T.T.Braggins, M.G.Forrester, J.Greggi; J.Appl.Phys. **70**(8), 4383-4391 (1991)

62. C.B.Eom, J.Z.Sun, B.M.Lairson, S.K.Streiffer, A.F.Marshall, K.Yamamoto, S.M.Anlage, J.C.Bravman, T.H.Geballe, S.S.Laderman, R.C.Taber, R.D.Jacowitz; Physica C **171** 354-382 (1990)

63. G.Linker, X.X.Xi, O.Meyer, Q.Li, J.Geerk; Solid State Comm. **69**(3), 249-253 (1989)

64. T.I.Selinder, G.Larsson, U.Helmersson, S.Rudner; J.Appl.Phys. **69**(1), 390-395 (1991)

65. U.Poppe, J.Schubert, R.R.Arons, W.Evers, Ch.Freiburg, W.Reichert, K.Schmidt, W.Sybertz, K.Urban; Solid State Comm. **66**(6), 661-665 (1988)

66. Koaxialheizleiter SEI 15/50 von Philips, Meiendorfer Str. 205, 2000 Hamburg 73

67. F.Schmidt, ZAT KFA Jülich, private Mitteilung

68. HNC 600-500 ump von Heinzinger

69. K.I.Wust, Institut für Halbleitertechnik, RWTH Aachen, private Mitteilungen

70. P.Prieto, D.Araujo, M.Chacon, M.E.Gómez, L.F.Castro, E.Solarte; Physica C **185-189**, 2029-2030 (1991)

71. C.Tomé-Rosa, G.Jakob, M.Maul, A.Walkenhorst, M.Schmitt, P.Wagner, P.Prszysłupski, H.Adrian; Physica C **171**, 231-237 (1990)

72. G.K.Muralidhar, G.Mohan Rao, J.Raghunathan, S.Mohan; Physica C **192**, 447-452 (1992)

73. M.Guilloux-Viry, M.G.Karkut, A.Perrin, O.Peña, J.Padiou, M.Sergent; Physica C **166**, 105-110 (1990)

74. L.P.Wang, Y.C.Chen, R.J.Lin, J.J.Chu, W.H.Lee, P.T.Wu; Proc. ICMC '90 Topical Conference on Materials Aspects of High Temperature Superconductors, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 1990, vol.1, p.279

75. H.Behner, G.Gieres, B.Sipos; Proc. ICMC'90 Topical Conference on Materials Aspects of High Temperature Superconductors, Garmisch-Partenkirchen (Germany) 1990, vol.2, p.651

76. M.Schnell; Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1991

77. P.Prieto, M.E.Gómez, L.F.Castro, H.Soltner, U.Poppe, W.Sybertz, A.Lubig; Surface Science 251/252, 712-716 (1991)

78. J.Schubert, P.Prieto, U.Poppe; Proc. 7th International Conference on Ion & Plasma Assisted Techniques, Geneva (Switzerland), 1989, p.9

79. LSG GmbH, Im Schilling 8, 7307 Aichwald

80. Silberleitkleber PC 860005 von W.C.Heraeus GmbH, Postfach 1553, 6450 Hanau

81. Hitec-Materials GmbH, Dr.Ing. Keschtkar, Postfach 3666, 7500 Karlsruhe

82. A.A.Valenzuela; "Hochfrequenzeigenschaften supraleitender $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Dünnschichten", Dissertation, Technische Universität München, 1992

83. E.A.Giess, R.L.Sandstrom, W.J.Gallagher, A.Gupta, S.L.Shinde, R.F.Cook, E.I.Cooper, E.J.M.O'Sullivan, J.M.Roldan, A.P.Segmüller, J.Angilello; IBM.J.Res.Develop. 34(6), 916 (1990)

84. H.J.Scheel, M.Berkowski, B.Chabot; Physica C 185-189, 2095-2096 (1991)

85. R.L.Sandstrom, E.A.Giess, W.J.Gallagher, A.Segmüller, E.I.Cooper, M.F.Chrisholm, A.Gupta, S.Shinde, R.B.Laibowitz; Appl.Phys.Lett.53, 1874-1876 (1988)

86. M.Sasaura, S.Miyazawa, M.Mukaida; J.Appl.Phys. 68(7), 3643-3644 (1990)

87. K.Char, N.Newman, S.M.Garrison, R.W.Barton, R.C.Taber, S.S.Laderman, R.D.Jacowitz; Appl.Phys.Lett. 57(4), 409-411 (1990)

88. J.Konopka, I.Wolff, S.J.Lewandowski; J.Appl.Phys. 72(1), 218-223 (1992)

89. S.E.Russek, D.K.Lathrop, B.H.Moeckly, R.A.Buhrman, D.H.Shin, J.Silcox; "Weak link properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin film grain boundaries", in: Science and Technology of Thin Film Superconductors, herausgegeben von B.McConnel und S.Wolf, Plenum Press, 1990

90. R.G.Humphreys, J.S.Satchell, N.G.Chew, J.A.Edwards, S.W.Goodyear, S.E.Blenkinsop, O.D.Dosser, A.G.Cullis; Supercond.Sci.Technol. 3, 38-52 (1990)

91. R.Wördenweber, J.Schneider, M.O.Abd-El-Hamed, R.Lehmann, D.Guggi; Proc. ICMC'90 Topical Conference on Materials Aspects of High Temperature Superconductivity, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 1990, vol.2, p.811

92. W.A.M.Aarnink, E.M.C.M.Reuvekamp, M.A.J.Verhoeven, M.V.Pedyash, G.J.Gerritsma, A.van Silfhout, H.Rogalla; Appl.Phys.Lett. **61**, 607-609 (1992)

93. U.Dähne; "Optimierung der Mikrowelleneigenschaften epitaktischer $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Schichten", Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1992

94. T.Scherer, P.Marienhoff, R.Herwig, M.Neuhaus, W.Jutzi; Physica C **199**, 79-83 (1992)

95. Q.Li, O.Meyer, X.X.Xi, J.Geerk, G.Linker; Appl.Phys.Lett. **55**(17), 1792-1794 (1989)

96. L.A.Tietz, C.B.Carter, D.K.Lathrop, S.E.Russek, R.A.Buhrmann, J.R.Michael; J.Mater.Res.**4**, 1072 (1989)

97. M.Berkowski, A.Pajaczkowska, P.Gierlowski, S.J.Lewandowski, R.Sobolewski, B.P.Gorshunov, G.V.Kozlov, D.B.Ludmirsky, O.I.Syrotynsky, P.A.Saltykov, H.Soltner, U.Poppe, Ch.Buchal, A.Lubig; Appl.Phys.Lett. **57**(6), 632 (1990)

98. M.Gurvitch, J.M.Valles Jr., A.M.Cucolo, R.C.Dynes, J.P.Garno, L.F.Schneemeyer, J.V.Waszczak; Phys.Rev.Lett. **63**, 1008 (1989)

99. R.Gross, K.Hipler, J.Mannhart, R.P.Hübener, P.Chaudhari, D.Dimos, C.C.Tsuei, J.Schubert, U.Poppe; Appl.Phys.Lett. **55**(20), 2132-2134 (1989)

100. C.T.Rogers, Bellcore, Red Bank (N.J.); R.Dömel, ISI KFA Jülich, private Mitteilungen

101. F.Vassenden, G.Linker, J.Geerk; Physica C **175**, 556-572 (1991)

102. R.P.Vasquez, M.C.Foote, B.D.Hunt; Appl.Phys.Lett. **54**(11), 1060-1062 (1989)

103. Prüftechnik Schneider und Koch, Georg Wulf Str.10a, 2800 Bremen

104. Demetron, Gesellschaft für Elektronik-Werkstoffe mbH, Postfach 1324, 6450 Hanau

105. W.Schilling, IFF KFA Jülich; private Mitteilung

106. H.Dreuth; "Eigenschaften des elektrischen Kontaktes zwischen $YBa_2Cu_3O_7$ und Normalmetallen", Diplomarbeit, Universität Gießen, 1992

107. J.W.Ekin, T.M.Larson, N.F.Bergren, A.J.Nelson, A.B.Swartzlander, L.L.Kazmerski, A.J.Panson, B.A.Blankenship; Appl.Phys.Lett. **52**(21), 1819-1821 (1988)

108. L.J. van der Pauw; Phillips Technical Review **20**(8), 230-236 (1958/1959)

109. C.P.Bean; Phys.Rev.Lett. **8**(6), 250-252 (1962)

110. S.Thierfeld; "Magnetische Untersuchungen an Hochtemperatur-Supraleitern", Dissertation, Universität Köln, 1991

111. J.Hinken;" Supraleiter-Elektronik", Springer-Verlag, Berlin

112. N.Klein, G.Müller, H.Piel, B.Roas, L.Schultz, U.Klein, M.Peiniger; Appl.Phys.Lett. **54**, 757 (1989)

113. N.Klein, U.Dähne, U.Poppe, N.Tellmann, K.Urban, S.Orbach, S.Hensen, G.Müller, H.Piel; J.Superc. **5**, 195-201 (1992)

114. N.Klein, H.Chaloupka, G.Müller, S.Orbach, H.Piel, B.Roas, L.Schultz, U.Klein, M.Peiniger; J.Appl.Phys. **67**(11), 6940-6945 (1990)

115. SHE corp., California, USA, Typ 800

116. Dektak 3030, Sloan

117. A.Guinier; "X-Ray Diffraction", W.H. Freeman & Co, London, 1963

118. B.E.Warren; "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publ. Co., London 1969

119. L.G.Schulz; J.Appl.Phys. **20**, 1030 (1949)

120. W.K.Chu, J.W.Mayer, M.A.Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York, 1978

121. L.R.Doolittle; Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res. B**9**, 344-351 (1985)

122. M.Ohkubo, T.Kachi, T.Noritake; Physica C **160**, 480-488 (1989)

123. K.Urban, B.Kabius; in: 20. IFF-Ferienkurs: Computersimulation in der Physik, KFA-Jülich 1989

124. L.Reimer; "Transmission Electron Spectroscopy", Springer-Verlag, 1984

125. C.Hohn, M.Galffy, A.Dascoulidou, A.Freimuth, H.Soltner, U.Poppe; Z.Phys.B.-Condensed Matter **85**, 161-168 (1991)

126. Y.T.Wen, T.S.Kê, H.G.Bohn, H.Soltner, W.Schilling; Physica C **193**, 99-104 (1992)

127. G.Linker, X.X.Xi, O.Meyer, Q.Li, J.Geerk; Solid State Comm. **69**, 249 (1989)

128. E.Sodtke; "Untersuchungen zum Wachstum a-Achsen orientierter Schichten aus Hochtemperatur-Supraleitern", Dissertation, Universität Gießen, 1992

129. J.F.Hamet, B.Mercey, M.Hervieu, G.Poullain, B.Raveau; Physica C **198**, 293-302 (1992)

130. Y.Gao, G.Bai, D.J.Lam, K.L.Merkle; Physica C **173**, 487-500 (1991)

131. R.Ramesh, C.C.Chang, T.S.Ravi, D.M.Hwang, A.Inam, X.X.Xi, Q.Li, X.D.Wu, T.Venkatesan; Appl.Phys.Lett. **57**(10), 1064-1066 (1990)

132. E.L.Haase, J.Ruzicka; Proc. Nato Advanced Study Institute on Applied Superconductivity, Porto Carras (Greece), 1991

133. A.Inam, C.T.Rogers, R.Ramesh, K.Remschnig, L.Farrow, D.Hart, T.Venkatesan, B.Wilkens; Appl.Phys.Lett. **57**(23), 2484-2486 (1990)

134. J.Schubert; "Grenzschichteffekte an Hochtemperatursupraleiterschichtsystemen", Dissertation, Universität Köln, 1989

135. K.Winzer, G.Kumm; Z.Phys.B.- Condensed Matter **82**, 317-321 (1991)

136. U.Poppe, N.Klein, U.Dähne, H.Soltner, C.L.Jia, B.Kabius, K.Urban, A.Lubig, K.Schmidt, S.Hensen, S.Orbach, G.Müller, H.Piel; J.Appl.Phys. **71**(11), 5572-5578 (1992)

137. A.Tsukamoto, M.Hiratani, S.Akamatsu; Physica C **181**, 369-373 (1991)

138. S.J.Rothman, J.L.Routbort, U.Welp, J.E.Baker; Phys.Rev.B **44**(5), 2326-2333 (1991)

139. M.I.Faley, U.Poppe, H.Soltner, U.Dähne, N.Klein, H.Schulz, W.Evers, K.Urban; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

140. T.I.Selinder, U.Helmersson, Z.Han, J.E.Sundgren, H.Sjöström, L.R.Wallenberg; erscheint in Physica C

141. U.Poppe, P.Prieto, J.Schubert, H.Soltner, K.Urban; Solid State Comm. **71**(7), 569-572 (1989)

142. J.J.Neumeier, T.Bjørnholm, M.B.Maple, J.J.Rhyne, J.A.Gotaas; Physica C **166**, 191-196 (1990); L.Soderholm, K.Zhang, D.G.Hinks, M.A.Beno, J.D.Jorgensen, C.U.Segre, I.K.Schuller, Nature **328**, 604 (1988);

143. H.B.Radousky, P.A.Hahn, J.L.Peng, R.N.Shelton; Physica C **162-164**, 1363-1364 (1989)

144. A.P.Gonçalves, I.C.Santos, E.B.Lopes, R.T.Henriques, M.Almeida, M.O.Figuereido; Phys.Rev.B. **37**(13), 7476-7481 (1988)

145. A.Kebede, C.S.Jee, J.Schwegler, J.E.Crow, T.Mihalisin, G.H.Myer, R.E.Salomon, P.Schlottmann, M.V.Kuric, S.H.Bloom, R.P.Guertin; Phys.Rev.B **40**(7), 4453-4462 (1989)

146. J.J.Neumeier, M.B.Maple; Physica C **191**, 158-166 (1992)

147. L.Soderholm, G.L.Goodman, C.-K.Loong; J.Appl.Phys. **67**(9), 5067-5069 (1990)

148. G.Jakob, P.Prszysłupski, C.Stölzel, C.Tomé-Rosa, A.Walkenhorst, M.Schmitt, H.Adrian; Appl.Phys.Lett. **59**(13), 1626-1628 (1991)

149. T.Venkatesan, A.Inam, B.Dutta, R.Ramesh, M.S.Hedge, X.D.Wu, L.Nazar, C.C.Chang, J.B.Barner, D.M.Hwang, C.T.Rogers; Appl.Phys.Lett. **56**(4), 301-393 (1990)

150. J.Gao, W.A.M.Aarnink, G.J.Gerritsma, A.J.H.M. Rijnders, H.Rogalla, F.Hakkens, W.Cöne, M.A.M. Gijs; Physica C **177**, 384-392 (1991)

151. J.-M.Triscone, Ø.Fischer, O.Brunner, L.Antognazza, A.D.Kent, M.G.Karkut; Phys.Rev.Lett. **64**(7), 804-807 (1990)

152. C.L.Jia, B.Kabius, H.Soltner, U.Poppe, K.Urban, J.Schubert, Ch.Buchal; Physica C **167**, 463-471 (1990)

153. C.L.Jia, B.Kabius, H.Soltner, U.Poppe, K.Urban; Physica C **172**, 81-89 (1990)

154. R.Gross, A.Gupta, E.Olsson, A.Segmüller, G.Koren; Appl.Phys.Lett. **57**(2), 203-205 (1990)

155. H.Soltner, B.Kabius, C.L.Jia, P.Prieto, U.Poppe, K.Urban, Ch.Buchal, J.Schubert, A.Lubig; Proc. ICMC'90 Topical-Conference on Materials Aspects of High Temperature Superconductors, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 1990

156. M.J.Rosseinsky, K.Prassides, P.Day; Physica C **161**, 21-33 (1989)

157. J.W.Seo; IFF KFA Jülich, private Mitteilung

158. K.Iijima, T.Terashima, K.Yamamoto, K.Hirata, Y.Bando; Appl.Phys.Lett. **56**(6), 527-529 (1990)

159. E.Talik, J.Szade, J.Heimann; Physica C **165**, 434-436 (1990)

160. O.F.Schilling, Y.Yang, C.R.M.Grovenor, C.Beduz; Physica C **170**, 123-129 (1990)

161. S.Matsubara, S.Miura, Y.Miyasaka, N.Shohata; J.Appl.Phys. **66**(12), 5826 (1989)

162. J.J.Kingston, F.C.Wellstood, P.Lerch, A.H.Miklich, J.Clarke; Appl.Phys.Lett. **56**, 189 (1990)

163. H.Leiste; Proc. ICMC '90 Topical Conference on Materials Aspects of High Temperature Superconductors, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 1990, vol.1, p.501

164. H.Soltner, C.L.Jia, B.Kabius, U.Poppe, P.Swiatek, K.Urban; Physica C **191**, 1-8 (1992)

165. X.D.Wu, R.C.Dye, R.E.Muenchausen, S.R.Foltyn, M.Maley, A.D.Rollett, A.R.Garcia, N.S.Nogar; Appl.Phys.Lett. **58**(19), 2165-2167 (1991)

166. P.D.Grant, M.W.Denhoff, H.Tran; Physica C **185-189**, 2099-2100 (1991)

167. R.Wördenweber; ISI KFA Jülich, private Mitteilung

168. K.Hirata, K.Yamamoto, K.Iijima, J.Takada, T.Terashima, Y.Bando, H.Mazaki; Appl.Phys.Lett. **56**(7),

169. Q.Y.Ying, C.Hilbert, N.Kumar, D.Eichman, M.Thompson, H.Kroger, D.M.Hwang; Appl.Phys.Lett. **59**(23), 3036-3038 (1991)

170. J.A.Edwards, N.G.Chew, S.W.Goodyear, J.S.Satchel, S.E.Blenkinsop, R.G.Humphreys; J.Less.Comm.Met. **164&165**, 414-421 (1990)

171. G.W.Morris, R.E.Somekh, Z.H.Barber, E.J.Williams, W.W.Schmahl, J.E.Evetts; preprint

172. P.Štasný, R.Kužel, V.Skácel; Proc. ICMC '90 Topical Conference on Materials Aspects of High Temperature Superconductors, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 1990, vol.1, p.143

173. J.Schubert, ISI KFA Jülich, private Mitteilung

174. A.Mogro-Campero, B.D.Hunt, L.G.Turner, M.C.Burrell, W.E.Balz; Appl.Phys.Lett **52**, 584 (1988)

175. H.Myoren, Y.Nishiyama, H.Fukumoto, H.Nasu, Y.Osaka; Jpn.J.Appl.Phys. **28**, 351 (1989)

176. D.K.Fork, D.B.Fenner, R.W.Barton, J.M.Phillips, G.A.N.Connell, J.B.Boyce, T.H.Geballe; Appl.Phys.Lett. **57**, 1161 (1990)

177. A.Lubig; "Epitaktisches Wachstum des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf Siliziumeinkristallen mit Pufferschichten", Dissertation, Universität Köln, 1991

178. A.Lubig, Ch.Buchal, J.Schubert, C.Copetti, D.Guggi, C.L.Jia, B.Stritzker; J.Appl.Phys. **71**(11), 5560-5564 (1992)

179. C.A.Copetti, J.Schubert, W.Zander, H.Soltner, U.Poppe, Ch.Buchal; J.Appl.Phys. **73**(3), 1339 (1993)

180. C.A.Copetti, U.Gassig, W.Zander, J.Schubert, Ch.Buchal; Appl.Phys.Lett. **61**(25), 3041-3043 (1992)

181. X.D.Wu, R.C.Dye, R.E.Muenchausen, S.R.Foltyn, M.Maley, A.D.Rollett, A.R.Garcia, N.S.Nogar; Appl.Phys.Lett. **58**(19), 2165-2167 (1991)

182. H.Schulz, C.A.Copetti; KFA Jülich, private Mitteilungen

183. T.Terashima, Y.Bando, K.Iijima, K.Yamamoto, K.Hirata; Appl.Phys.Lett. **53**, 2232 (1988)

184. Y.Enomoto, T.Murakami, M.Suzuki, K.Moriwaki; Jap.Journ.Appl.Phys. **26**, L1248 (1987)

185. A.Gupta, G.Koren, R.J.Basement, A.Segmüller, W.Holber; Physica C **162-164**, 127 (1989)

186. E.Olsson, A.Gupta, M.D.Thouless, A.Segmüller, D.R.Clarke; Appl.Phys.Lett. **58**(15), 1682 (1991)

187. J.W.Seo; "Untersuchung zur Defektstruktur parallel zur a-Achse orientierter $YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3$-Vielfachschichten", Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1992

188. J.W.Seo et al.; in Vorbereitung

189. K.P.Daly, W.D.Dozier, J.F.Burch, S.B.Coons, R.Hu, E.Platt, R.W.Simon; Appl.Phys.Lett. **58**, 543 (1991)

190. C.L.Jia, B.Kabius, K.Urban, K.Herrmann, G.J.Cui, J.Schubert, W.Zander, A.I.Braginski, C.Heiden; Physica C **175**, 545 (1991)

191. G.Cui, Y.Zhang, K.Herrmann, Ch.Buchal, J.Schubert, W.Zander, A.I.Braginski, C.Heiden; Proc. LT-19 Satellite Conference on HTS, Cambridge, 1990

192. D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart, J.K.LeGoues; Phys.Rev.Lett. **60**, 1653 (1988)

193. D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart; Phys.Rev.B. **41**, 4038 (1990)

194. N.G.Chew, S.W.Goodyear, R.G.Humphreys, J.S.Satchell, J.A.Edwards, M.N.Keene; Appl.Phys.Lett. **60**(12), 1516-1518 (1992)

195. R.G.Humphreys, RDA Malvern (U.K.), private Mitteilung

196. K.Char, M.S.Colclough, L.P.Lee, G.Zaharchuk; Physica C **185-189**, 2561-2562 (1991)

197. L.P.Lee, K.Char, M.S.Colclough, G.Zaharchuk; Appl.Phys.Lett. **59**(23), 3051-3053 (1991)

198. S.J.Rosner, K.Char, G.Zaharchuk; Appl.Phys.Lett. **60**(8), 1010-1012 (1992)

199. A.H.Miklich, J.Clarke, M.S.Colclough, K.Char; Appl.Phys.Lett. **60**(15), 1899-1901 (1992)

200. X.D.Wu, L.Luo, R.E.Muenchausen, K.N.Springer, S.Foltyn; Appl.Phys.Lett. **60**(11), 1381-1383 (1992)

201. D.H.Shin, J.Silcox, S.E.Russek, D.K.Lathrop, B.Moeckly, R.A.Buhrman; Appl.Phys.Lett. **57**(5), 508-510 (1990)

202. S.M.Garrison, N.Newman, B.F.Cole, K.Char, R.W.Barton; "Observation of two in-plane epitaxial states in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films on yttria-stabilized ZrO_2", preprint, zur Veröffentlichung in Appl.Phys.Lett. vorgesehen

203. M.J.Cima, J.S.Schneider, S.C.Peterson, W.Coblenz; Appl.Phys.Lett. **53**, 710 (1988)

204. R.B.Laibowitz, R.H.Koch, A.Gupta, G.Koren, J.Gallagher, V.Foglietti, B.Oh, J.M.Viaggiano; Appl.Phys.Lett. **56**, 686 (1990)

205. J.Gao, W.A.M.Aarnink, G.J.Gerritsma, H.Rogalla; Physica C **171**, 126-130 (1990)

206. E.Polturak, G.Koren, D.Cohen, E.Aharoni, G.Deutscher; Phys.Rev.Lett. **67**, 3038 (1991)

207. J.F.Hamet, B.Mercey M.Hervieu, B.Raveau; Physica C **193**, 465-470 (1992)

208. M.Hawley, I.D.Raistrick, J.G.Beery, R.J.Houlton; Science **251**, 1587 (1991)

209. C.Gerber, D.Anselmetti, J.G.Bednorz, J.Mannhart, D.G.Schlom; Nature **350**, 279 (1991)

210. D.P.Norton, D.H.Lowndes, X.-Y.Zheng, S.Zhu, R.J.Warmack; Phys.Rev.B **44**(17), 9760-9763 (1991)

211. D.H.Lowndes, X.-Y.Zheng, S.Zhu, J.D.Budai, R.J.Warmack; Appl.Phys.Lett. **61**(7), 852-854 (1992)

212. T.Terashima, Y.Bando, K.Iijima, K.Yamamoto, K.Hirata, K.Hayashi, K.Kamigaki, H.Terauchi; Phys.Rev.Lett. **65**(21), 2684-2687 (1990)

213. R.Ramesh, T.S.Ravi, D.M.Hwang, C.C.Chang, A.Inam, T.Venkatesan, X.D.Wu, R.E.Muenchausen, S.Foltyn, N.S.Nogar; Physica C **173**, 163-172 (1991)

214. M.Mukaida, S.Miyazawa, M.Sasaura; Jap.J.Appl.Phys. **30**(8B), L1474-L1476 (1991)

215. H.Kimura, M.Miyazaki, K.Tsuda, Y.Okabe; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

216. Yu.Ya.Divin; IFF KFA Jülich, 1992

217. Yu.M.Boguslavskij, A.P.Shapovalov; Supercond.Sci.Technol. **4**, 149 (1991)

218. V.Matijasevic, P.Rosenthal, K.Shinohara, A.F.Marshall, R.H.Hammond, M.R.Beasley; J.Mat.Res. **6**, 682 (1991)

219. A.P.Shapovalov, Yu.M.Boguslavski, A.I.Ruban, G.G.Gridveda, V.S.Melnikov, N.P.Pshentsova; Supercond.Sci.Technol. **5**, 283 (1992)

220. D.Goldschmidt, Y.Eckstein; Physica C **200**, 99-104 (1992)

221. V.Z.Kresin, S.A.Wolf; Physica C **198**, 328-332 (1992)

222. V.Z.Kresin, S.A.Wolf, G.Deutscher; Mat.Sci.Engin. **B12**, 365-368 (1992)

223. P.W.Anderson; Phys.Rev. **109**, 1492 (1958)

224. B.Kabius, C.L.Jia; IFF KFA Jülich, private Mitteilungen

225. R.Ramesh, A.Inam, D.M.Hwang, T.D.Sands, C.C.Chang, D.L.Hart; Appl.Phys.Lett. **58**, 1557 (1991)

226. M.I.Faley; IFF KFA Jülich, private Mitteilung

227. S.S.Laderman, R.C.Taber, R.D.Jacowitz, J.L.Moll, C.B.Eom, T.L.Hylton, A.F.Marshall, T.H.Geballe, M.R.Beasley; Phys.Rev.B. **43**, 2922-2933 (1991)

228. J.T.Cheung, I.Gergis, M.James, R.E.DeWames; Appl.Phys.Lett. **60**(25), 3180-3182 (1992)

229. H.Schulz; Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993

230. M.Schmitt; TU Darmstadt, private Mitteilung

231. T.A.Friedmann, M.W.Rabin, J.Giapintzakis, J.P.Rice, D.M.Ginsberg; Phys.Rev.B **42**(10), 6217-6221 (1990)

232. E.Grüneisen; Ann.Phys. **16**, 530 (1933)

233. W.E.Picket; J.Supercond. **4**, 397 (1991)

234. C.C.Tsuei, A.Gupta, G.Koren; Physica C **161**, 415-422 (1989)

235. B.W.Veal, A.P.Paulikas, H.You, H.Shi, Y.Fang, J.W.Downey; Phys.Rev.B. **42**, 6305-6316 (1991)

236. G.Ceder, M.Asta, D.de Fontaine; Physica C **177**, 106-114 (1991)

237. J.P.Zheng, S.Y.Dong, D.Bhattacharya, H.S.Kwok; J.Appl.Phys. **70**(11), 7167-7169 (1991)

238. C.B.Eom, A.F.Marshall, Y.Suzuki, B.Boyer, R.F.W.Pease, T.H.Geballe; eingereicht bei Nature (preprint)

239. D.Lew, Y.Suzuki, C.B.Eom, M.Lee, J.-M. Triscone, T.H.Geballe, M.R.Beasley; Physica C **185-189**, 2553-2554 (1991)

240. J.Gao; "Preparation and Characterization of High T_c Superconducting Thin Films and Devices", Dissertation, Universität Twente (NL), 1992

241. B.Fisher, G.Koren, J.Genossar, L.Patlagan, E.L.Gartstein; Physica C **176**, 75-79 (1991)

242. B.Roas, G.Friedl, L.Baer, F.Bömmel, G.Daalmans, L.Schultz; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

243. T.Kusumori et al; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

244. H.L.Tuller, A.S.Nowick; J.Electrochem.Soc. **126**, 209 (1979)

245. J.J.Mannhart, J.G.Bednorz, K.A.Müller, D.G.Schlom; Z.Phys.B. **83**, 307 (1991)

246. N.Missert, C.D.Reintsema, J.A.Beall, T.E.Havey, R.H.Ono, D.A.Rudman, D.Galt, J.C.Price; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

247. Yu.Boikov, G.Brorsson, T.Claeson, Z.G.Ivanov; Appl.Phys.Lett. **59**(20), 2606-2608 (1991)

248. A.T.Findikoglu, S.Bhattacharya, C.Doughty, M.S.Pambianchi, Qi Li, X.X.Xi, S.M.Anlage, R.E.Fahey, A.J.Strauss, J.M.Phillips, T.Venkatesan; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

249. C.D.Brandle, V.J.Fratello; J.Mater.Res. **5**, 2160 (1990)

250. I.Iguchi, T.Kusumori; zur Veröffentlichung vorgesehen in Phys.Rev.B.

251. R.P.Robertazzi, R.H.Koch, R.B.Laibowitz, W.J.Gallagher; preprint

252. Q.Y.Ying, C.Hilbert, H.Kroger; Appl.Phys.Lett. **61**(14), 1709-1711 (1992)

253. P.G. de Gennes; "Superconductivity of Metals and Alloys", Benjamin, New York, 1966

254. K.K.Likharev; Rev.Mod.Phys. **51**, 116 (1979)

255. M.Yu.Kupriyanov, V.F.Lukichev; Sov.Phys.JETP **67**, 1163 (1988)

256. A.A.Golubov, M.Yu.Kupriyanov; Sov.Phys.JETP **69**, 805 (1989)

257. M.Yu.Kupriyanov, K.K.Likharev; IEEE Trans.Magn. **27**, 2460 (1991)

258. J.Halbritter; "Electrical conduction across weak links in cuprate superconductors", zur Veröffentlichung vorgesehen

259. M.S.DiIorio, Y.Yoshizumi, K.-Y.Yang, M.Maung, J.Zhang, B.Power; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

260. C.T.Rogers, A.Inam, M.S.Hedge, B.Dutta, X.D.Wu, T.Venkatesan; Appl.Phys.Lett. **55**, 2032 (1989)

261. C.B.Eom, A.F.Marshall, J.-M.Triscone, B.Wilkens, S.S.Laderman, T.H.Geballe; Science **251**, 780-783 (1990)

262. J.B.Barner, C.T.Rogers, A.Inam, R.Ramesh, S.Bersey; Appl.Phys.Lett **59**, 742 (1991)

263. D.Lew, Y.Suzuki, C.B.Eom, M.Lee, J.-M. Triscone, T.H.Geballe, M.R.Beasley; Physica C **185-189**, 2553 (1991)

264. T.Hashimoto, M.Sagoi, Y.Mizutani, J.Yoshida, K.Mizushima; Appl.Phys.Lett. **60**(14), 1756-1758 (1992)

265. J.Gao, Yu.M.Boguslavski, B.B.G.Klopman, D.Terpstra, R.Wijbrans, G.J.Gerritsma, H.Rogalla; J.Appl.Phys. **72**(2), 575-583 (1992)

266. O.I.Lebedev, A.I.Vasiliev, N.A.Kiselev, L.A.Mazo, S.V.Gaponov, D.G.Paveliev, M.D.Strikovsky; Physica C **198**, 278-286 (1992)

267. D.K.Chin, T.Van Duzer; Appl.Phys.Lett. **58**(7), 753-755 (1991)

268. Yu.M.Boguslavskij, J.Gao, A.J.H.M.Rijnders, D.Terpstra, G.J.Gerritsma, H.Rogalla; Physica C **194**, 268-276 (1992)

269. K.Herrmann, Y.Zhang, H.-M.Mück, J.Schubert, W.Zander, A.I.Braginski; Supercond.Sci.Techol. **4**, 583-586 (1991)

270. M.Siegel, K.Herrmann, C.Copetti, C.L.Jia, B.Kabius, J.Schubert, W.Zander, A.I.Braginski; Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC), Chicago (USA), 1992

271. R.W.Simon, J.B.Bulman, J.F.Burch, S.B.Coons, K.P.Daly, W.D.Dozier, R.Hu, A.E.Lee, J.A.Luine, C.E.Platt, S.M.Schwarzbek, M.S.Wire, M.J.Zani; IEEE Trans.Magn. **27**, 3209-3214 (1991)

272. A.A.Golubov, M.Yu.Kupriyanov; Phys.Lett.A **154** (3,4), 181-184 (1991)

273. B.D.Josephson; Phys.Lett. **1**, 251 (1962)

274. B.D.Josephson; Rev.Mod.Phys. **36**, 216 (1964)

275. B.D.Josephson; Adv.Phys. **14**, 419 (1965)

276. V.Ambegaokar, A.Baratoff; Phys.Rev.Lett. **10**, 486 (1963)

277. S.Shapiro, A.R.Janus, S.Holly; Rev.Mod.Phys. **36**, 223 (1964)

278. W.C.Stewart; Appl.Phys.Lett. **22**, 277 (1968)

279. L.G.Aslamazov, A.I.Larkin; JETP Lett. **9**, 87 (1969)

280. D.B.Sullivan, J.E.Zimmerman; Am.J.Phys. **39**, 1504 (1971)

281. G.I.Rochlin, P.K.Hansma; Am.J.Phys. **41**, 878 (1973)

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. K.Urban möchte ich mich ganz herzlich für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit an seinem Institut duchführen zu können.

Herrn Dr. U.Poppe danke ich für die interessante Themenstellung, seine freundschaftliche Unterstützung und sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herr Dr. P.Prieto und Herr Dr. J.Schubert haben mir insbesondere in der Anfangsphase geholfen, mich mit der Sputtertechnik und den damit zusammenhängenden Fragen vertraut zu machen. Hierfür bedanke ich mich sehr.

Bei Herrn W.Evers bedanke ich mich herzlich, der mich beim Aufbau und bei der Wartung der Anlagen nach Kräften unterstützt hat.

Bei Herrn Dr. C.L.Jia, Herrn Dr. B.Kabius, Frau J.W.Seo und Frau W.Sybertz möchte ich mich herzlich für ihre elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Supraleiterschichten und die damit verbundenen interessanten Diskussionen bedanken.

Bei Herrn Dr. N.Klein, Herrn U.Dähne, Herrn N.Tellmann und Herrn H.Schulz bedanke ich mich für die Untersuchung der Mikrowellenoberflächenwiderstände der Schichten und die angenehme Zusammenarbeit innerhalb der Supraleitungsgruppe.

Herr Dr. A.Lubig und Herr C.A.Copetti haben die Schichten und Schichtsysteme mit Hilfe von RBS und Channeling untersucht und die entsprechenden Simulationen durchgeführt. Hierfür und für die interessante Zusammenarbeit bei der Herstellung der biepitaktischen Schichten sei ihnen herzlich gedankt.

Herrn C.Osthöver mochte ich herzlich danken für die gemeinsamen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Schichten.

Herrn Dr. M.I.Faley und Herrn Dr. Yu.Ya.Divin möchte ich danken für die fruchtbare und anregende Zusammenarbeit beim Sputtern und bei der Untersuchung der Filme.

Herrn Dr. P.Swiatek danke ich für seine Unterstützung bei der Implementierung des rf-Sputtersystems.

Herrn Dr. J.Olejniczak danke ich für die hilfreiche Einweisung und seine große Erfahrung bei der Herstellung von Sinterproben insbesondere des NdSrCuO-Systems.

Bei Herrn Dr.Ph.Ebert bedanke ich mich für seine überaus geduldige und große Hilfe bei der Verarbeitung dieses Textes.

Frau G.Waßenhoven hat umfangreiche Photoarbeiten durchgeführt und damit wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Hierfür ein herzliches Dankeschön.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2918
Juni 1994
ISSN 0944-2952