

Institut für Festkörperforschung

***Mikrowellenabsorption in Dielektrika
und Hochtemperatursupraleitern
für Resonatoren hoher Güte***

Claudio Zuccaro

***Mikrowellenabsorption in Dielektrika
und Hochtemperatursupraleitern
für Resonatoren hoher Güte***

Claudio Zuccaro

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3631
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3631
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Zusammenfassung

Kompakte dielektrische Resonatoren hoher Güte benötigen dielektrische Materialien mit niedrigem Verlusttangens und hoher Permittivität. Zur Bestimmung der Mikrowelleneigenschaften verlustarmer Dielektrika im Frequenzbereich 4 - 12 GHz sind empfindliche Meßtechniken auf der Grundlage abgeschirmter dielektrischer Resonatoren entwickelt worden. Für Messungen im Submillimeterwellenbereich (200 - 400 GHz) ist ein quasi-optisches Transmissionsspektrometer eingesetzt worden. Verschiedene Materialien mit ϵ_r -Werten von 10 bis 110 sind in einem großen Temperaturbereich (4 - 300 K) charakterisiert worden: einkristallines LaAlO_3 , YAlO_3 und TiO_2 , der Mischkristall LSAT $((\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7})$ sowie polykristallines, gesintertes Al_2O_3 und BMT ($\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$). Die experimentellen Daten werden mit Modellen der intrinsischen und extrinsischen Dissipation in Dielektrika verglichen, die auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen zwischen energieunscharfen Phononenzweigen, auf defektinduzierter Ein-Phononen-Absorption oder auf der Relaxation von Defektdipolen basieren. Oberhalb 200 GHz zeigen alle Materialien die für Zwei-Phononen-Differenzprozesse typische lineare Frequenz- und monotone Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens. Mit Hilfe der Submillimeterwellendaten wird die untere Grenze der Mikrowellenverluste in BMT abgeschätzt. Die intrinsische Absorption in LaAlO_3 und TiO_2 wird unter Zugrundelegung der Phononendispersionsrelation berechnet. Bei 4 - 12 GHz wird die Dissipation in LaAlO_3 , LSAT und BMT durch Defektdipole beeinflusst. Dies führt zu Maxima in der Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens bei etwa 70 - 150 K. Zwischengitterionen und starke lokale Unordnung werden als Ursache der extrinsischen Absorption in diesen Materialien diskutiert.

Dielektrische Resonatoren lassen sich bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit wie ihrer Abmessungen optimieren, indem sie durch hochtemperatursupraleitende Schichten (HTSL-Filme) abgeschirmt werden. Zur Untersuchung der Temperatur-, Orts- und Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz unstrukturierter, großflächiger (1'' - 2'') HTSL-Filme bei etwa 10 GHz sind Meßsysteme auf der Basis von Saphir- und Rutil-Resonatoren aufgebaut worden. Durch Verwendung von Hochfrequenzpulsen werden an der Oberfläche der Filme Feldstärken von bis zu 80 Oe bei 80 K und von über 200 Oe bei 10 K erreicht. Ergebnisse für mit verschiedenen Verfahren (Magnetronspütering, Hohlkathodensputtering, Sauerstoffhochdruckspütering, thermisches Aufdampfen) und auf unterschiedlichen Substraten (LaAlO_3 und Saphir mit CeO_2 als Pufferschicht) hergestellte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten werden präsentiert. Die für den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe bei niedrigen Feldstärken erhaltenen Meßdaten werden unter Voraussetzung eines anisotropen Ordnungsparameters mit $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie und unter Berücksichtigung elastischer wie inelastischer Quasiteilchenstreuung modelliert. Als Ursache des festgestellten, stark probenabhängigen nichtlinearen Verhaltens der Verluste werden thermische Effekte und Josephson-Kontakte an Defektstellen, z. B. Korngrenzen, diskutiert. Dynamische thermische Simulationen, die der realen thermischen Umgebung einer Probe und der Anwesenheit makroskopischer Defektstrukturen Rechnung tragen, werden vorgestellt und den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die durch ein Netzwerk von Josephson-Kontakten verursachten Nichtlinearitäten werden für beliebig hohe Feldstärken berechnet. Ein Vergleich mit den Meßergebnissen deutet daraufhin, daß verschiedene Defektarten, wie z. B. Korngrenzen, Stapelfehler oder Antiphasengrenzen, mit kritischen Stromdichten von $5 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2}$ bis $7 \cdot 10^{10} \text{ Am}^{-2}$ zum nichtlinearen Oberflächenwiderstand beitragen können. Nichtmonotone Feldabhängigkeiten weisen auf dynamische Flußquantisierung hin.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie: Mikrowellenabsorption in Dielektrika	4
2.1	Grundbegriffe	4
2.2	Phononenprozesse	7
2.2.1	Klassisches Modell gedämpfter harmonischer Oszillatoren	7
2.2.2	Zwei-Phononen-Differenzprozesse	9
2.2.3	Defektinduzierte Ein-Phononen-Prozesse	22
2.3	Defektdipolrelaxation und elektrische Leitung	25
2.3.1	Debye-Modell	25
2.3.2	Anderson-Halperin-Varma-Modell	29
2.3.3	Gleichstromleitfähigkeit	33
3	Theorie: Mikrowellenabsorption in Normal- und Supraleitern	35
3.1	Grundbegriffe	35
3.2	Normalleiter	41
3.3	Lineare Oberflächenimpedanz von Supraleitern	47
3.3.1	Konventionelle Supraleiter und Hochtemperatursupraleiter	47
3.3.2	Gorter-Casimir-London-Modell	49
3.3.3	s-Wellen-Paarung	53
3.3.4	d-Wellen-Paarung	60
3.3.5	Zwei-Band-Modell	68
3.3.6	Weak-Link-Modell	71
3.4	Nichtlineare Oberflächenimpedanz von Supraleitern	76
3.4.1	Intrinsische Effekte	76
3.4.2	Thermische Effekte	77
3.4.3	Weak-Link-Modell auf der Grundlage des nichtlinearen RSJ-Modells	89

4	Experimentelle Methoden	97
4.1	Abgeschirmte dielektrische Resonatoren	97
4.2	Charakterisierung von Dielektrika	104
4.2.1	Resonatoren mit normalleitender Abschirmung	104
4.2.2	Resonatoren mit supraleitender Abschirmung	109
4.2.3	Quasioptisches Transmissionsspektrometer	112
4.2.4	Vergleich mit anderen Meßmethoden	114
4.3	Charakterisierung von HTSL-Filmen	116
4.3.1	Saphir-Resonatoren	116
4.3.2	Rutil-Resonator für orts aufgelöste Messungen	119
4.3.3	Messung der Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz	121
4.3.4	Vergleich mit anderen Meßmethoden	125
5	Meßergebnisse und Diskussion: Dielektrika	126
5.1	Einkristalline Materialien	128
5.1.1	Al_2O_3 (Saphir)	128
5.1.2	LaAlO_3	132
5.1.3	YAlO_3	152
5.1.4	TiO_2 (Rutil)	155
5.2	Mischkristalle und polykristalline Materialien	160
5.2.1	$(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$	160
5.2.2	$\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$	164
5.2.3	Al_2O_3	168
5.3	Schlußfolgerungen	171
6	Meßergebnisse und Diskussion: YBCO-Filme	173
6.1	Probensatz: Herstellung und Strukturcharakterisierung	174
6.1.1	Filme auf Saphir	174
6.1.2	Filme auf LaAlO_3	176
6.2	Lineare Oberflächenimpedanz	180
6.2.1	Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes	180
6.2.2	Homogenität des Oberflächenwiderstandes	183
6.2.3	Vergleich mit dem d-Wellen-Modell	185

6.2.4	Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe	188
6.2.5	Vergleich mit dem Zwei-Band-Modell	190
6.3	Nichtlineare Oberflächenimpedanz	191
6.3.1	Probenabhängigkeit	191
6.3.2	Abschätzung der intrinsischen Feldabhängigkeit	193
6.3.3	Vergleich mit thermischen Simulationen	194
6.3.4	Vergleich mit dem Weak-Link-Modell	196
6.4	Schlußfolgerungen	200
A	Feldverteilung in dünnen HTSL-Filmen	202
B	Leitfähigkeit eines s-Wellen-Supraleiters	204
C	Leitfähigkeit eines d-Wellen-Supraleiters	205
	Literaturverzeichnis	207
	Danksagung	

1 Einleitung

Der Wachstumsmarkt der drahtlosen Datenübertragung stellt stets neue, höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit und Integration von Hochfrequenzbauelementen. Aktive wie passive Mikrowellenkomponenten lassen sich nicht beliebig durch Weiterentwicklung ihres Designs optimieren. Hieraus resultiert ein Bedarf an neuartigen Materialien mit geeigneteren elektrodynamischen Eigenschaften, insbesondere einem geringeren Absorptionsvermögen.

Die vor nunmehr zehn Jahren von J. G. Bednorz und K. A. Müller [1] entdeckten oxydischen Hochtemperatursupraleiter (kurz HTSL) zeigen unterhalb ihrer Sprungtemperatur ein wesentlich besseres Dissipationsverhalten als Normalleiter wie z. B. Kupfer im gesamten Mikrowellenbereich bis ca. 400 GHz. Mit HTSL-Dünnschichten können Resonatoren, Oszillatoren oder Filter hergestellt werden, die in ihren Eigenschaften konventionellen Bauelementen weit überlegen sind [2,3,4]. Bei der derzeitigen Entwicklung erster HTSL-Komponenten steht die Miniaturisierung bestehender Systeme für die Satellitenkommunikation und den Mobilfunk im Vordergrund. Auf der Grundlage zukünftiger HTSL-Bauelemente mit deutlich gesteigerter Leistungsfähigkeit, wie etwa extrem schmalbandige Filter oder phasenrauscharme Oszillatoren für die Signalübertragung, ließen sich zukunftsweisende Systemkonzepte erstellen, die u. a. zu einer weitaus effektiveren Nutzung bestehender Frequenzbänder führen könnten.

Außer HTSL-Materialien ermöglichen auch neue, optimierte Dielektrika, entscheidende Fortschritte in der Hochfrequenztechnik zu erzielen. Insbesondere bei abgeschirmten dielektrischen Resonatoren lassen sich Güte und Resonatorabmessungen durch Verwendung einkristalliner Materialien oder komplexer Perowskitkeramiken hoher Permittivität (Dielektrizitätszahl) wesentlich verbessern [5,6,7]. In Kombination mit HTSL-Filmen können durch Resonatoren auf der Basis von Al_2O_3 - oder LaAlO_3 -Einkristallen Gütefaktoren der Größenordnung 10^6 im C- und X-Band (4 - 12 GHz) erreicht werden. Keramiken wie $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ werden aufgrund ihrer außerordentlich niedrigen Mikrowellenverluste bereits angewandt, Materialsysteme wie $\text{BaO-RE}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (RE = Seltenerdmetall) sind wegen ihrer hohen Permittivität von bis zu 110 speziell für Anwendungen im Frequenzbereich 0.9 - 2 GHz (terrestrische Mobilkommunikation und Navigationstechnik) vielversprechend [8].

Die Absorption von Mikrowellen in einem leitenden oder nichtleitenden Material kann vielfältiger Natur sein. Neben intrinsischen (unvermeidbaren) Prozessen bestimmen häufig Defekte unterschiedlicher Art die Verluste. Die Untersuchung der verschiedenen möglichen Absorptionsmechanismen kann zur gezielten Optimierung eines Materials und damit des auf diesem basierenden Bauelementes beitragen und ist Gegenstand dieser Arbeit. Die hier betrachteten Materialien sind daher nicht nur nach ihrer Bedeutung für Mikrowellenkomponenten sondern auch nach ihrer Relevanz für das Verständnis der unterschiedlichen Absorptionsprozesse ausgewählt worden.

Schon seit langem beschäftigt sich die Wissenschaft mit der Messung des elektrodynamischen Verhaltens von Dielektrika und seiner theoretischen Beschreibung - das erste phänomenologische Modell der dielektrischen Eigenschaften polarer Lösungen geht auf Debye zurück (1913) [9]. In den 80er Jahren sind mikroskopische Theorien entwickelt worden, die auf einer

anharmonischen Kopplung der elektromagnetischen Feldquanten mit dem Phononensystem des Kristallgitters beruhen und bei denen hauptsächlich Zwei-Phononen-Differenzprozesse die intrinsische Absorption im Mikrowellenbereich bewirken [10,11,12]. Zur quantitativen Beschreibung der Verluste in einkristallinen Materialien einfacher Struktur (Alkali-Halogenide) hat sich das Modell von M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills als geeignet herausgestellt [10,13]. Es auf Kristalle komplexerer Struktur (LaAlO_3 und TiO_2 mit Perowskit- bzw. Rutilstruktur) zu übertragen und seine Gültigkeit in großen Temperatur- und Frequenzbereichen zu überprüfen, ist ein Ziel dieser Arbeit. Die Kenntnis der intrinsischen Dissipation erleichtert die Analyse der Verlustbeiträge von Defekten.

Die extrinsische Absorption in dielektrischen Einkristallen und Keramiken ist noch weitestgehend unverstanden, obgleich vor allem in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an experimentellen Daten gewonnen und mehrere auf der Relaxation von Defektdipolen oder auf defektinduzierte Ein-Phononen-Prozesse basierende Modelle vorgeschlagen worden sind [9,14,15,16]. Zur Identifizierung extrinsischer Absorptionsprozesse werden hier verschiedene Wege verfolgt. Da die erwähnten Modelle unterschiedliche Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der Verluste voraussagen, wird das Temperatur- und Frequenzverhalten der Dissipation von Helium- bis Raumtemperatur, im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich betrachtet. Einkristalle werden mit polykristallinen Materialien gleicher oder ähnlicher Struktur verglichen (z. B. Saphir mit polykristallinem, gesintertem Al_2O_3), um die Auswirkungen der Granularität zu studieren. Mit der Zielsetzung, den Einfluß starker lokaler Unordnung des Kristallgitters (z. B. Kationenunordnung) auf die Absorption zu verstehen, werden Mischkristalle komplexer chemischer Zusammensetzung behandelt ($\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$).

Im Bereich der oxidischen Supraleiter hat die Materialpräparation in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Speziell im Fall des Kuprates $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (kurz YBCO) stehen inzwischen epitaktisch auf einkristallinen Substraten abgeschiedene Filme hoher Qualität zur Verfügung. Dieses Material ist deshalb am intensivsten in der Literatur diskutiert worden und wird auch in dieser Arbeit stellvertretend für die Klasse der Hochtemperatursupraleiter untersucht. Optimierte YBCO-Filme mit Sprungtemperaturen von etwa 90 K zeigen vergleichbare Absolutwerte und Temperaturabhängigkeiten der linearen Eindringtiefe wie der linearen Verluste im Grenzfall verschwindender Feldstärken [17,18]. Lediglich die Restverluste im Limes $T \rightarrow 0$ sind stark probenabhängig. Dies legt nahe, die elektrodynamischen Eigenschaften bei niedrigen Feldstärken im wesentlichen auf intrinsische Prozesse zurückzuführen und Mikrowellendaten zum Studium der Dynamik der Ladungsträger im supraleitenden Zustand zu verwenden. Es lassen sich vor allem Erkenntnisse über die temperaturabhängige Relaxationsrate, die Anisotropie des Ordnungsparameters und somit über den Paarungsmechanismus gewinnen, wie eine Reihe von Veröffentlichungen bereits zeigen [19,20,21]. Diese Arbeiten ergänzend wird hier die Frage erörtert, inwieweit Modellrechnungen, die auf einem Ordnungsparameter mit $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie beruhen und inelastische Elektron-Elektron-Streuung wie elastische Elektron-Störstellen-Streuung in Betracht ziehen, zur Beschreibung des linearen Hochfrequenzverhaltens epitaktischer YBCO-Filme geeignet sind.

Im Fall einiger Mikrowellenbauelemente, wie z. B. planare Hochleistungsfilter, wird die Anwendbarkeit von HTSL-Materialien durch eine starke Zunahme der Absorption mit ansteigender Mikrowellenleistung begrenzt [22]. Im Hinblick auf die technologische Umsetzung oxidischer Supraleiter ist ihre Leistungsbelastbarkeit gegenwärtig eine der wichtigsten zu optimierenden Eigenschaften. Von den vielen zur Erklärung der nichtlinearen

Verluste vorgeschlagenen Mechanismen haben sich thermische Effekte und das Überschreiten der kritischen Stromdichte von Josephson-Kontakten an Defektstellen wie Korngrenzen als die relevantesten herausgestellt [23,24]. Eine systematische Untersuchung solcher Prozesse ist bisher jedoch noch nicht durchgeführt worden. Dynamische thermische Simulationen, die einem Netz makroskopischer Defekte in einem HTSL-Film und der realen thermischen Umgebung des Filmes Rechnung tragen, zu präsentieren und experimentellen Daten gegenüberzustellen, sind weitere Ziele dieser Arbeit. Desgleichen werden die durch ein Netzwerk von Josephson-Kontakten verursachten nichtlinearen Effekte für beliebig hohe Feldstärken berechnet und mit Meßergebnissen verglichen. Dabei werden YBCO-Filme betrachtet, die auf verschiedenen Substratmaterialien und mit unterschiedlichen Verfahren abgeschieden worden sind.

Das Verhalten abgeschirmter dielektrischer Resonatoren hängt empfindlich von den Hochfrequenzeigenschaften der eingesetzten Dielektrika und des normal- oder supraleitenden Abschirmgehäuses ab. Als Bauelemente stellen diese Resonatoren die höchsten Anforderungen an die Qualität der verwandten Materialien. Als Meßinstrumente eignen sie sich wie kaum andere Techniken zur Charakterisierung dielektrischer Materialien und von Normal- oder Supraleitern [25,26]. Ob dielektrische Resonatoren als Mikrowellenkomponenten betrieben werden oder der Untersuchung der Materialeigenschaften dienen, legt ihren genauen Aufbau fest. Im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere Resonatortypen entwickelt worden, mit denen sich Dielektrika oder HTSL-Filme mit hoher Empfindlichkeit und Genauigkeit messen lassen. Es sei betont, daß in der Regel sowohl die dielektrischen Materialien als auch die leitende Abschirmung das Resonatorverhalten bestimmen. Die Kenntnis der Eigenschaften dieser beiden Materialklassen ist daher eine notwendige Voraussetzung für den Einsatz dielektrischer Resonatoren als Bauelemente wie als Meßinstrumente. Aus diesem Grund werden hier diese zwei Materialarten mit grundlegend verschiedenen festkörperphysikalischen Charakteristiken gemeinsam behandelt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich mit der Einleitung in sechs Kapitel. In Kap. 2 und 3 werden Modelle der Mikrowellenabsorption in Dielektrika bzw. Normal- und Supraleitern diskutiert. Die verschiedenen zur Materialcharakterisierung angewandten Techniken werden in Kap. 4 beschrieben. In Kap. 6 und 7 werden die für Dielektrika bzw. YBCO-Filme erhaltenen Meßergebnisse vorgestellt und mit den bereits erläuterten Modellen verglichen.

2 Theorie: Mikrowellenabsorption in Dielektrika

2.1 Grundbegriffe

Der Mikrowellenbereich liegt im Übergangsgebiet zwischen dem Radiowellenbereich und dem Infrarotbereich. Die Abgrenzung der entsprechenden Frequenzbereiche ist eher durch die zur Erzeugung und Übertragung von elektromagnetischen Wellen eingesetzten Techniken als durch physikalische Sachverhalte bestimmt. Die untere Grenzfrequenz (Grenzwellenlänge) des Mikrowellenbereiches ist durch den Übergang von digitalen zu in der Mikrowellentechnik eingesetzten analogen Schaltungen festgelegt und beträgt etwa 1 GHz (30 cm). Als obere Grenzfrequenz (Grenzwellenlänge) wird meist 100 - 300 GHz (1 - 3 mm) angegeben; oberhalb dieser Frequenz werden quasioptische Techniken eingesetzt. Der Submillimeterwellenbereich liegt oberhalb 300 GHz.

Die Mikrowelleneigenschaften dielektrischer (isolierender) Festkörper können sowohl durch die im Infrarotbereich verwandten optischen Materialparameter als auch durch die im Radiowellenbereich benutzten dielektrischen Materialparameter charakterisiert werden. In dieser Arbeit werden, wie in der Literatur üblich, die dielektrischen Parameter Verlusttangens und Permittivität verwandt. Diese Größen werden im folgenden definiert.

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in isolierenden oder auch leitenden Materialien lässt sich mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \vec{D} = \rho, \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.1-4)$$

beschreiben. Zur Lösung dieses Gleichungssystems sind Materialgleichungen notwendig, die die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$, das elektrische Feld $\vec{E}$, die magnetische Induktion $\vec{B}$, das magnetische Feld $\vec{H}$ und die Stromdichte $\vec{j}$ in Beziehung setzen:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.5-7)$$

Die durch diese Gleichungen definierte elektrische Permittivität ϵ (auch dielektrische Funktion genannt), magnetische Permeabilität μ und Leitfähigkeit σ sind im allgemeinen komplexe Tensoren zweiter Stufe. Für Kristalle mit einer mindestens dreizähligen Symmetrieachse besitzen die diagonalisierten Tensoren höchstens zwei unabhängige Elemente. Für isotrope Medien lassen sich die obigen Materialgleichungen als skalare Gleichungen formulieren.

Zur Vereinfachung wird im folgenden ein isotropes und nichtmagnetisches Medium vorausgesetzt, das den Halbraum $z > 0$ ausfüllt und eine ebene Oberfläche bei $z = 0$ besitzt. Ferner wird eine senkrecht auf die Oberfläche einfallende ebene elektromagnetische Welle

betrachtet, deren elektrisches Feld parallel zur x-Achse und deren magnetisches Feld parallel zur y-Achse orientiert ist. Die Zeitabhängigkeit der Felder wird als harmonisch angenommen:

$$E(z, t) \equiv E_x(z, t) \propto e^{-i\omega t}, \quad H(z, t) \equiv H_y(z, t) \propto e^{-i\omega t} \quad (2.8)$$

(ω ist hier die Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi f$). Einsetzen der Materialgleichungen (2.5-7) in das Faraday-Henry-Gesetz (2.1) und in das Ampere-Maxwell-Gesetz (2.2) führt dann zu

$$\frac{\partial E}{\partial z} = i\omega\mu_0 H \quad (2.9)$$

bzw.

$$-\frac{\partial H}{\partial z} = (\sigma - i\omega\epsilon) E. \quad (2.10)$$

Hieraus ergibt sich unmittelbar die Wellengleichung (Helmholtz-Gleichung)

$$-\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = i\omega\mu_0 (\sigma - i\omega\epsilon) E, \quad (2.11)$$

deren Lösung unter Berücksichtigung der Randbedingung $E(z \rightarrow \infty) = 0$ für das elektromagnetische Feld eine exponentiell gedämpfte harmonische Welle liefert:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\gamma z - \omega t)}, \quad H(z, t) = \frac{\gamma}{\omega\mu_0} E(z, t) \quad (2.12-13)$$

Die Ausbreitungskonstante γ ist durch

$$\begin{aligned} \gamma^2 &= i\omega\mu_0 (\sigma - i\omega\epsilon) \\ &= \omega\mu_0 (\omega\epsilon' - \sigma'') \left(1 + i \frac{\omega\epsilon'' + \sigma'}{\omega\epsilon' - \sigma''} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

gegeben, wobei σ' , σ'' , ϵ' , ϵ'' den Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit bzw. der elektrischen Permittivität beschreiben ($\sigma = \sigma' + i\sigma''$, $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$).

Nach (2.10) wird die Absorption der elektromagnetischen Welle im Medium durch den aus der Bewegung von „freien Ladungsträgern“ resultierenden Leitungsstrom $\sigma'E$ und durch den mit oszillierenden Dipolen verknüpften Verschiebungsstrom $\omega\epsilon''E$ bewirkt¹. Die Terme

¹ Eine strikte Unterscheidung zwischen der mit „sich frei bewegenden Ladungsträgern“ (z. B. Leitungselektronen) zusammenhängenden Leitfähigkeit und der mit „an bestimmten Gleichgewichtspositionen gebundenen Ladungen“ (Dipole) verknüpften elektrischen Permittivität ist eigentlich nur für ein angelegtes Gleichfeld ($\omega = 0$) sinnvoll. Bei einem Wechselfeld ($\omega \neq 0$) können sich Ladungen nicht frei über eine nahezu beliebig große Strecke im Kristall bewegen, sondern werden wie die „gebundenen Ladungen“ gezwungen zu oszillieren. Entsprechend ist es durchaus möglich, die Leitfähigkeit und die elektrische Permittivität zu einer verallgemeinerten Permittivität $\tilde{\epsilon}$,

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon + \frac{i\sigma}{\omega},$$

$i\sigma''E$ und $-i\omega\varepsilon'E$ auf der rechten Seite der Gleichung (2.10) tragen nicht zur Dissipation bei, da bei diesen Strom und elektrisches Feld um 90° außer Phase sind. Der Ausdruck (2.14) für die Ausbreitungskonstante γ legt nahe, die Dämpfung in einem leitenden oder nichtleitenden Material durch das dimensionslose Verhältnis des Imaginärteils von γ^2 zum Realteil von γ^2 zu beschreiben:

$$\tan \delta \equiv \frac{\omega\varepsilon'' + \sigma'}{\omega\varepsilon' - \sigma''} \quad (2.15)$$

Hierdurch ist der Verlustwinkel δ definiert. Die Größe $\tan\delta$ bezeichnet man als den Verlusttangens oder auch als den Verlustfaktor. Die im Material pro Volumeneinheit absorbierte mittlere Leistung W ist proportional zu $\tan\delta$:

$$W = \frac{1}{2}(\omega\varepsilon' - \sigma'')\tan\delta|E_0|^2$$

(E_0 ist i. a. ortsabhängig). Für ein ideal isolierendes ($\sigma=0$) und schwach dissipatives Medium ($\tan\delta \ll 1$) lassen sich die Ausbreitungskonstante und der Verlusttangens vereinfachen zu

$$\gamma = \omega\sqrt{\mu_0\varepsilon'}\left(1 + i\frac{\tan\delta}{2}\right), \quad (2.16)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (2.17)$$

Im Mikrowellenbereich ist für viele dielektrische Materialien der (stets endliche) Leitungsstrom $\sigma'E$ verglichen mit dem Verschiebungsstrom $\omega\varepsilon''E$ vernachlässigbar und die Gleichungen (2.16) und (2.17) gelten in guter Näherung (s. Abschnitt 2.3.3). Entsprechend wird der Verlusttangens häufig durch den Ausdruck (2.17) definiert oder die Dissipation wird einfach durch den Imaginärteil der Permittivität ε'' beschrieben [9]. Mit abnehmender Frequenz ω wird $\omega\varepsilon''$ relativ zu σ' jedoch kleiner, so daß für $\omega \leq \sigma'/\varepsilon''$ der Einfluß der Leitfähigkeit auf die Absorption im Dielektrikum zu berücksichtigen ist. Im Grenzfall $\omega \ll \sigma'/\varepsilon''$ ist die Dämpfung sogar proportional zum Realteil der Leitfähigkeit²:

$$\tan\delta = \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon'} \quad (2.18)$$

Deshalb wird in dieser Arbeit für den Verlusttangens die allgemeingültige Definition (2.15) verwandt. Außerdem wird statt des dimensionsbehafteten Realteils der elektrischen Permittivität ε' meist die auf die Permittivität des Vakuums ε_0 bezogene dimensionslose relative Permittivität (kurz Permittivität) $\varepsilon_r \equiv \varepsilon'/\varepsilon_0$ benutzt.

zusammenzufassen [27]. Diese Arbeit richtet sich jedoch nach der im Mikrowellenbereich üblicherweise verwandten Nomenklatur, d. h., die Leitfähigkeit und die elektrische Permittivität werden getrennt behandelt.

² Im Gegensatz zum Realteil der Leitfähigkeit nimmt der Imaginärteil σ'' mit fallender Frequenz ω linear ab (s. Gl. (3.32)). Bei dielektrischen Materialien ist σ'' somit auch im Limes $\omega \rightarrow 0$ stets kleiner als $\omega\varepsilon'$. Aus diesem Grund ist der Imaginärteil der Leitfähigkeit in (2.18) vernachlässigt worden. Der Ausdruck (2.16) für die Ausbreitungskonstante gilt für schwach dissipative Dielektrika ($\tan\delta \ll 1$) unabhängig von der Größe des Verhältnisses σ'/ε'' , vorausgesetzt, der Verlusttangens ist durch (2.15) definiert.

2.2 Phononenprozesse

Die verschiedenen möglichen Prozesse der Absorption von Mikrowellen in Dielektrika lassen sich grob in extrinsische, d. h. durch Defekte in der Kristallstruktur induzierte, und intrinsische, auch in idealen, defektfreien Kristallen auftretende, Mechanismen unterteilen. Im Fall eines idealen Dielektrikums mit einer uneingeschränkt periodischen Kristallstruktur kann Dissipation nur durch die Anregung von Gitterschwingungen (Phononen) verursacht sein. Insbesondere ist die Leitfähigkeit dann vernachlässigbar³. Defekte können zur Anwesenheit „freier Ladungsträger“ und somit zu dissipativer elektrischer Leitung (z. B. Ionenleitung) führen oder Defektdipole in Form „gebundener Ladungen“ bewirken und durch die Relaxation der Defektdipole einen eigenständigen Beitrag zu den Mikrowellenverlusten liefern. Darüberhinaus können Defekte die Anregung von Phononen durch Mikrowellen beeinflussen und auch hierdurch die Mikrowellendissipation erhöhen. In diesem Fall ist es nicht möglich, den Absorptionsprozeß den intrinsischen oder extrinsischen Mechanismen klar zuzuordnen.

In diesem Abschnitt werden Prozesse diskutiert, bei denen die Wechselwirkung der Mikrowellen mit dem Phononensystem des Dielektrikums im Vordergrund steht. Mechanismen, bei denen die Mikrowellenabsorption im wesentlichen durch Defekte bestimmt wird und das Phononensystem nur von untergeordneter Bedeutung ist, werden erst im Abschnitt 2.3 betrachtet.

2.2.1 Klassisches Modell gedämpfter harmonischer Oszillatoren

In einem ionischen Kristall verursacht ein elektrisches Feld eine Verschiebung der Ionen unterschiedlicher Polarität gegeneinander und damit eine Polarisierung $\vec{P}$ des Kristallgitters. Diese Verschiebungspolarisation kann zunächst im Rahmen einer harmonischen Näherung behandelt werden [27,31]. Hierbei wird angenommen, daß $\vec{P}$ linear von der relativen Auslenkung $\vec{w}$ der positiv und negativ geladenen Ionengitter und vom elektrischen Feld $\vec{E}$ abhängt. Der Auslenkung der Ionen wirkt das Gitterpotential Φ entgegen, das als quadratisch von $\vec{w}$ abhängig vorausgesetzt wird. Für ein isotropes Medium gilt

$$\Phi = k\vec{w}^2 \quad (2.19)$$

Es läßt sich somit die Bewegungsgleichung erzwungener Schwingungen eines harmonischen Oszillators formulieren. Für ein isotropes Material mit zwei Atomen der Ladungen $+e$ und $-e$ in einer Elementarzelle lautet diese Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial^2 \vec{w}}{\partial t^2} = \frac{e}{M} \vec{E} - \frac{k}{M} \vec{w} . \quad (2.20)$$

³ Bei den in dieser Arbeit betrachteten dielektrischen Materialien ist der Beitrag der (stets endlichen) Eigenleitung zu den Mikrowelleneigenschaften verglichen mit dem Beitrag von Phononen und Defekten verschwindend. Der Einfluß der Eigenleitung auf die Mikrowellenverluste von Halbleitern wird in [28,29,30] diskutiert.

(M ist hier die reduzierte Masse der Ionen, $\vec{E}$ ist eigentlich das lokale elektrische Feld am Ort der Ionen [27]). Durch Lösen dieser Gleichung ergibt sich mit

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.21)$$

und unter Berücksichtigung der elektronischen Polarisierbarkeit für die elektrische Permittivität [27,31]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\bar{\omega}^2}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}, \quad (2.22)$$

wobei ω die Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes und $\bar{\omega}$ die Eigenfrequenz des Kristallgitters ist ($\bar{\omega}^2 = k/M$). ϵ_s und ϵ_∞ werden als statische bzw. optische Permittivität oder als statische bzw. optische Dielektrizitätskonstante bezeichnet ($\epsilon_s = \epsilon(\omega = 0)$, $\epsilon_\infty = \epsilon(\omega \gg \bar{\omega})$).

Durch die optische Permittivität geht die elektronische Polarisierbarkeit in $\epsilon(\omega)$ ein.

Der für die elektrische Permittivität erhaltene Ausdruck ist rein reell und enthält somit keine dissipativen Elemente. Dies ist unmittelbar eine Folge des als harmonisch angenommenen Gitterpotentials bzw. der Linearität der Bewegungsgleichung (2.20). Nur anharmonische Beiträge zum Gitterpotential können zur Absorption elektromagnetischer Wellen in Dielektrika führen [32]. Die Berechnung der Mikrowellenverluste erfordert entsprechend die Lösung einer nichtlinearen Bewegungsgleichung. Phänomenologisch läßt sich die Mikrowellenabsorption jedoch leicht durch Einführen eines Dämpfungsterms $\Gamma \partial \bar{\omega} / \partial t$ in (2.20) beschreiben. Für die elektrische Permittivität erhält man dann einen komplexen Ausdruck:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\bar{\omega}^2}{\bar{\omega}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (2.23)$$

Auf diesen Überlegungen basiert das einfachste Modell der Mikrowellen- und Infraroteigenschaften dielektrischer Materialien, nämlich das klassische Modell gedämpfter harmonischer Oszillatoren. Bei diesem werden mehrere Eigenschwingungen (Schwingungsmoden) betrachtet. Jeder Eigenschwingung wird eine Eigenfrequenz ω_j , eine Dämpfungskonstante Γ_j und eine Oszillatorstärke S_j zugeordnet. Die elektrische Permittivität ist dann durch [33]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \quad (2.24)$$

gegeben.

Die Formel (2.24) wird häufig verwandt, um experimentelle Daten für den Frequenzbereich zu beschreiben, in dem die Eigenfrequenzen liegen, d. h. für den Infrarotbereich [34-37]. Werden die Parameter ω_j , Γ_j und S_j als frei wählbar angesehen, so lassen sich Infrarotspektren für viele dielektrische Materialien sehr gut modellieren. Umgekehrt erhält man auf diese Weise Werte für die Eigenfrequenzen, Dämpfungskonstanten und Oszillatorstärken, mit denen man die Mikrowelleneigenschaften der untersuchten Materialien berechnen kann. Im Grenzfall $\omega \ll \omega_j$, $j = 1, \dots, n$, ergibt sich aus (2.24) für die relative Permittivität

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n S_j \right) \quad (2.25)$$

und für den Verlusttangens

$$\tan \delta = \omega \sum_{j=1}^n \frac{S_j \Gamma_j}{\omega_j^2} \left(\epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n S_j \right)^{-1} \quad (2.26)$$

Im Mikrowellenbereich ist die relative Permittivität demnach unabhängig von der Frequenz ω , der Verlusttangens nimmt mit fallender Frequenz linear ab. Für viele Materialien stimmen diese Vorhersagen wenigstens qualitativ mit dem Experiment überein [34,35]. Die mit Hilfe des Ausdrucks (2.25) bestimmte relative Permittivität ist meist in guter Näherung gleich der gemessenen. Der mittels (2.26) berechnete Verlusttangens kann jedoch bei Raumtemperatur um bis zu einer Größenordnung und bei tiefen Temperaturen sogar um mehrere Größenordnungen vom experimentellen Wert abweichen [10]. Tatsächlich sind die Größen ω_j , Γ_j und S_j im Gegensatz zu den Mikrowellenverlusten nur schwach temperaturabhängig. Das betrachtete phänomenologische Modell reicht also insbesondere bei tiefen Temperaturen nicht aus, um die Dissipation im Mikrowellenbereich zu beschreiben. Dies legt nahe, die Anregung von Gitterschwingungen durch Mikrowellen mikroskopisch zu diskutieren.

2.2.2 Zwei-Phononen-Differenzprozesse

Eine tiefgründige, mikroskopische Behandlung der Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Gitterschwingungen bedarf zunächst einer differenzierten Betrachtung der Gitterschwingungen selbst ⁴. In der Quantenmechanik ist die Energie von Gitterschwingungen gequantelt. Die Energiequanten werden als Phononen bezeichnet, in Analogie zu den Photonen elektromagnetischer Wellen. Man unterscheidet zwischen optischen und akustischen Phononen. Bei optischen Phononen schwingen die Ionen der Einheitszelle gegenphasig, wodurch eine wechselnde Polarisation des Gitters bewirkt wird, an die eine elektromagnetische Welle ankoppeln kann. Bei akustischen Phononen hingegen bewegen sich die Ionen im wesentlichen in Phase, so daß die Polarisation vergleichsweise schwach ist. Bei einer Ausbreitung der Gitterschwingungen in Symmetrierichtungen des Kristallgitters können Phononen rein transversal oder rein longitudinal polarisiert sein.

Die Phononendispersionsrelation stellt die Energie (Frequenz) der einzelnen Phononen als Funktion ihres Impulses (Wellenvektors) in der ersten Brillouin-Zone für bestimmte Kristallrichtungen dar. Die Abb. 2.1 zeigt die unterschiedlichen Äste der Phononendispersionsrelation eines Materials mit einfacher Kristallstruktur. Bei den durch TA und LA gekennzeichneten transversal bzw. longitudinal akustischen Phononen ist nahe des Zentrums der Brillouin-Zone (am Γ -Punkt) die Frequenz ω proportional zum Wellenvektor q ; die Steigung der $\omega(q)$ -Kurve ist durch die Schallgeschwindigkeit v_s gegeben: $\omega = v_s q$. Im Limes $q \rightarrow 0$ verschwindet die Frequenz der akustischen Phononen. Hingegen ist bei den transversal und longitudinal optischen Phononen TO und LO die Frequenz auch für kleine Wellenvektoren endlich.

⁴ Eine ausführliche Diskussion der Gitterschwingungen ist z. B. in [38] zu finden.

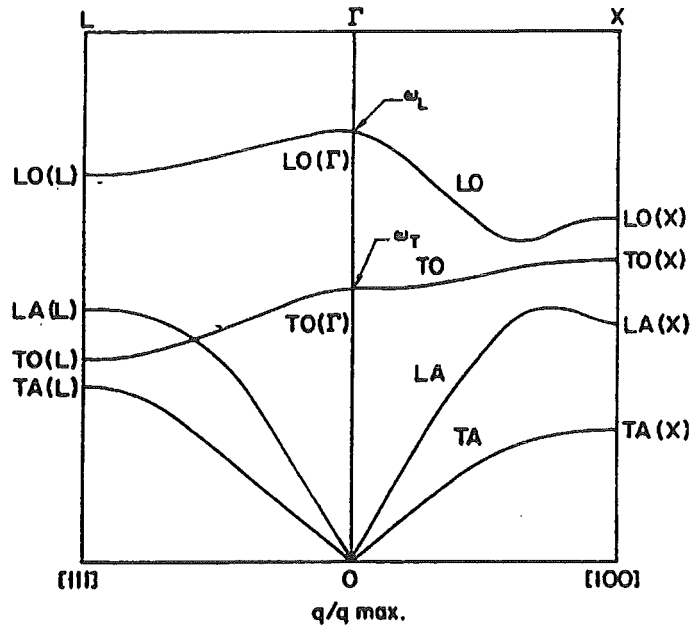


Abb. 2.1. Phononendispersionsrelation von NaCl in zwei verschiedenen Symmetrierichtungen. Die Frequenz ist gegen den auf den Wert am Rand der ersten Brillouin-Zone normierten Wellenvektor aufgetragen. Die Frequenz des transversal optischen Phonons im Zentrum der Brillouin-Zone $\omega(\text{TO}, \Gamma)$ beträgt $31 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (aus [39]).

Photonen können nur mit optischen Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone wechselwirken. Tatsächlich muß bei einem Wechselwirkungsprozeß der Impulserhaltungssatz erfüllt sein. Bei einem sog. Ein-Phononen-Prozeß, bei dem ein Photon absorbiert und ein Phonon erzeugt wird, heißt dies, daß der Impuls der beiden Teilchen übereinstimmen muß. Photonen besitzen einen Impuls $\hbar q = \hbar \omega / c$, der aufgrund der hohen Lichtgeschwindigkeit um Größenordnungen schwächer als der Impuls $\hbar q = \hbar \omega / v_s$ von akustischen Phononen in der gesamten Brillouin-Zone und auch von optischen Phononen an ihrem Rand ist. Insbesondere können bei der in Abschnitt 2.1 gewählten und im folgenden beibehaltenen Geometrie des Einfalls einer transversal polarisierten elektromagnetischen Welle die Photonen somit nur transversal optische Phononen in der Nähe des Γ -Punktes anregen.

Bei einem Wechselwirkungsprozeß muß auch der Energieerhaltungssatz erfüllt sein. Optische Gitterschwingungen besitzen Frequenzen, die typischerweise im THz-Bereich liegen, also deutlich höher als Mikrowellenfrequenzen sind. Demnach ist die Anregung von optischen Phononen durch Mikrowellen nur dann möglich, wenn die Energie der Phononen „unscharf“ ist. Nach der Energie-Zeit-Unschärferelation setzt dies eine endliche Lebensdauer der Gitterschwingungen voraus, d. h., die Phononen müssen nach ihrer Erzeugung mit anderen Phononen wechselwirken und dadurch zerfallen. Die Wechselwirkung von Phononen untereinander ist in einem harmonischen Gitterpotential nicht möglich. Anharmonizitäten des Gitterpotentials sind die Grundlage von Phonon-Phonon-Prozessen, der Anregung von Phononen durch Mikrowellen und damit der Dissipation im Mikrowellenbereich [32].

Der Einfluß von Anharmonizitäten auf das dynamische Verhalten von Kristallgittern ist von einer Vielzahl von Autoren eingehend betrachtet worden. Erste Untersuchungen auf der Basis klassischer Störungsrechnung sind von M. Born und K. Huang durchgeführt worden [40]. A. A. Abrikosov et al. [41], A. A. Maradudin und A. E. Fein [42] und R. A. Cowley haben den

Green-Funktionenformalismus auf das Problem der Gitterdynamik angewandt. Eine Übersicht über das Verhalten anharmonischer Kristallgitter ist in den Arbeiten von R. A. Cowley [32,43] zu finden. Ausgangspunkt ist stets das in eine Potenzreihe der Normalkoordinaten $A(\vec{q}j)$ der Kristallionen entwickelte Kristallpotential [32]:

$$H_A = \sum_{\vec{q}_1 j_1} \sum_{\vec{q}_2 j_2} \sum_{\vec{q}_3 j_3} V(\vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2, \vec{q}_3 j_3) A(\vec{q}_1 j_1) A(\vec{q}_2 j_2) A(\vec{q}_3 j_3) + \dots \quad (2.27)$$

Hierbei stellt H_A lediglich die Entwicklungsterme dritter und höherer Ordnung dar. Die Eigenschaften der Entwicklungskoeffizienten $V(\dots)$ werden durch die Form der anharmonischen Wechselwirkung und durch die Symmetrieeigenschaften des Kristalls bestimmt. Die Argumente $\vec{q}$ und j repräsentieren die Normalmode (das Phonon), die den Wellenvektor $\vec{q}$ besitzt und zum j -ten Ast der Phononendispersionsrelation gehört. Die Terme in Gl. (2.27) beschreiben demnach Prozesse bei denen mehrere Phononen miteinander wechselwirken: Der kubische Term steht für Prozesse, bei denen drei Phononen miteinander wechselwirken, der Term vierter Ordnung für Prozesse, an denen vier Phononen beteiligt sind, usw.

Die anharmonischen Beiträge zum Gitterpotential beeinflussen die Frequenzen $\omega(\vec{q}j)$ der Phononen. Im folgenden wird angenommen, daß das Gitterpotential nur schwach anharmonisch ist. Insbesondere wird lediglich der anharmonische Term dritter Ordnung berücksichtigt. Die Eigenfrequenzen der Phononen unterscheiden sich dann nur geringfügig von den Eigenfrequenzen im Fall eines rein harmonischen Potentials. Im Rahmen des Green-Funktionenformalismus erhält man die quasiharmonischen Eigenfrequenzen $\tilde{\omega}(\vec{q}j)$ aus den harmonischen Eigenfrequenzen $\omega(\vec{q}j)$, indem man letztere mit Hilfe der sog. komplexen Selbstenergie $\Sigma(\vec{q}j, \omega, T)$,

$$\Sigma(\vec{q}j, \omega, T) = \Delta(\vec{q}j, \omega, T) - i\Gamma(\vec{q}j, \omega, T), \quad (2.28)$$

renormiert [32]:

$$\tilde{\omega}(\vec{q}j)^2 = \omega(\vec{q}j)^2 + 2\omega(\vec{q}j)\Sigma(\vec{q}j, \omega, T) \quad (2.29)$$

Nach dieser Gleichung sind die Eigenfrequenzen $\tilde{\omega}(\vec{q}j)$ aufgrund des Realteils der Selbstenergie $\Delta(\vec{q}j, \omega, T)$ gegenüber den harmonischen Eigenfrequenzen verschoben und wegen des Imaginärteils der Selbstenergie $\Gamma(\vec{q}j, \omega, T)$ gedämpft. $\Gamma(\vec{q}j, \omega, T)$ ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer des Phonons mit der Frequenz $\omega(\vec{q}j)$ und wird deshalb als Phononenrelaxationsrate bezeichnet. Für diese gilt [32]

$$\Gamma(\vec{q}j, \omega, T) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1 j_1} \sum_{\vec{q}_2 j_2} |V(\vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2)|^2 \cdot \left\{ [n(\omega_1) - n(\omega_2)] \delta(\omega_1 - \omega_2 + \omega) + [n(\omega_1) + n(\omega_2) + 1] \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) \right\}, \quad (2.30)$$

wobei $n(\omega_1)$ und $n(\omega_2)$ die Besetzungszahlen der Moden mit den Frequenzen $\omega_1 \equiv \omega(\vec{q}_1 j_1)$ bzw. $\omega_2 \equiv \omega(\vec{q}_2 j_2)$ kennzeichnen:

$$n_i = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (2.31)$$

Der Koeffizient $|V(\dots)|^2$ im Ausdruck für $\Gamma(\vec{q}j, \omega, T)$ gibt die Zerfallswahrscheinlichkeit des Phonons der Frequenz ω über einen Zwei-Phononen-Prozeß mit den Phononen ω_1 und ω_2 wieder. Da die Phononen ω_1 und ω_2 bei solchen Prozessen sowohl absorbiert als auch emittiert werden können, gibt es zwei verschiedene Arten von Zerfallsprozessen (s. Abb. 2.2). Beim Zwei-Phononen-Summationsprozeß wird das Phonon ω absorbiert, während die Phononen ω_1 und ω_2 emittiert werden. Die Energiebilanz lautet dann

$$\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad (2.32)$$

Beim Zwei-Phononen-Differenzprozeß hingegen zerfällt das Phonon ω zusammen mit dem Phonon ω_1 , um das dritte Phonon ω_2 zu erzeugen:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 \quad (2.33)$$

Im Ausdruck für die Phononenrelaxationsrate stehen die zwei δ -Funktionen für diese zwei Typen von Wechselwirkungsprozessen.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist zu erwarten, daß die Wechselwirkung von Mikrowellen mit dem Phononensystem eines dielektrischen Mediums wesentlich durch die Relaxationsrate $\Gamma_{TO}(\vec{0}j, \omega, T)$ der transversal optischen Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone bestimmt wird. Es sei jedoch daran erinnert, daß im Mikrowellenbereich die Energie der Photonen deutlich kleiner als die der TO-Phononen ist. Entsprechend sind die durch die Photonen kurzzeitig angeregten und über einen Zwei-Phononen-Prozeß zerfallenden TO-Phononen lediglich virtuelle Phononen, d. h. „Mittler“ zwischen den Photonen und den beim Zerfallsprozeß erzeugten bzw. absorbierten Phononen ω_1 und ω_2 . Bei solchen Wechselwirkungsprozessen ist die in die Energiebilanz (2.32) bzw. (2.33) und in den Ausdruck für $\Gamma_{TO}(\vec{0}j, \omega, T)$ eingehende Frequenz ω deshalb nicht die Frequenz der TO-Phononen sondern die Frequenz der Photonen [11].

Aufgrund der im Mikrowellenbereich niedrigen Energie $\hbar\omega$ erscheint der Zerfall von TO-Phononen über Zwei-Phononen-Prozesse fraglich. Wenn man von den akustischen Phononen

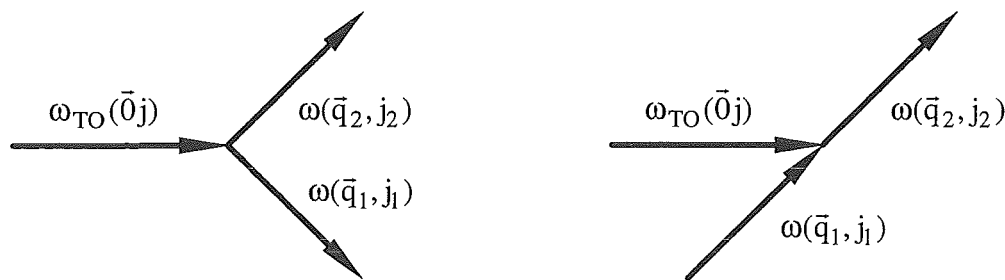


Abb. 2.2. Die zwei Arten von Zwei-Phononen-Zerfallsprozessen: Summationsprozeß (links) und Differenzprozeß (rechts).

im Zentrum der Brillouin-Zone absieht, so besitzen nämlich nicht nur optische sondern auch akustische Phononen Frequenzen im THz-Bereich (s. Abb. 2.1). Die Energie der Photonen reicht also kaum aus, um zwei Phononen zu erzeugen, d. h., Summationsprozesse können keinen großen Beitrag zur Phononenrelaxationsrate leisten. Der Ausdruck für $\Gamma_{\text{TO}}(\bar{0}j, \omega, T)$ vereinfacht sich somit zu

$$\Gamma_{\text{TO}}(\bar{0}j, \omega, T) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\bar{q}_1 j_1} \sum_{\bar{q}_2 j_2} \left| V(\bar{0}j, \bar{q}_1 j_1, \bar{q}_2 j_2) \right|^2 [n(\omega_1) - n(\omega_2)] \delta(\omega_1 - \omega_2 + \omega) . \quad (2.34)$$

Ferner müssen bei Differenzprozessen die zwei Phononen ω_1 und ω_2 nach dem Impulserhaltungssatz und wegen des vernachlässigbaren Impulses der Photonen den gleichen Wellenvektor besitzen:

$$\bar{q}_1 = \bar{q}_2 \quad (2.35)$$

Es sind demnach nur solche Differenzprozesse erlaubt, bei denen die zwei Phononen ω_1 und ω_2 zwei verschiedenen Ästen der Phonondispersionsrelation angehören, z. B. einem akustischen und einem optischen Ast. Die Energiedifferenz $\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1$ ist dann jedoch bei den meisten Kristallen nicht wesentlich kleiner als die Energie der einzelnen Phononen selbst und damit deutlich größer als die Energie der Photonen [44]. Die strikte Anwendung des Energieerhaltungssatzes verbietet also auch Zwei-Phononen-Differenzprozesse. J. R. Hardy und A. M. Karo schlußfolgern hieraus, daß die Wechselwirkung von Mikrowellen mit dem Phononensystem eines Kristalls durch Drei-Phononen-Prozesse bestimmt wird [45]. Stattdessen kann man jedoch annehmen, daß nicht nur TO-Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone sondern auch die an den Zwei-Phononen-Differenzprozessen beteiligten Phononen ω_1 und ω_2 zerfallen und damit eine endliche Lebensdauer bzw. unscharfe Energie besitzen. Tatsächlich beschränkt sich nach (2.30) der Einfluß von Anharmonizitäten nicht nur auf TO-Phononen mit verschwindendem Wellenvektor. Dies bedeutet, daß auch bei Zwei-Phononen-Differenzprozessen der Energieerhaltungssatz im Rahmen der Unschärferelation „aufgehoben“ ist.

M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills [10] sowie V. L. Gurevich et al. [12] berücksichtigen die endliche Lebensdauer der beiden Phononen ω_1 und ω_2 phänomenologisch, indem sie die δ -Funktion in (2.34) durch eine Lorentz-Funktion und die Frequenz ω_2 durch $\omega_1 + \omega$ ersetzen:

$$\Gamma_{\text{TO}}(\bar{0}j, \omega, T) = \frac{9}{\hbar^2} \sum_{\bar{q}_1 j_1} \sum_{\bar{q}_2 j_2} \left| V(\bar{0}j, \bar{q}_1 j_1, \bar{q}_2 j_2) \right|^2 [n(\omega_1) - n(\omega_1 + \omega)] \frac{\gamma}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)^2 + \gamma^2} . \quad (2.36)$$

Hierbei ist die Größe γ eine kombinierte Relaxationsrate der zwei Phononen ($\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$). K. R. Subbaswamy und D. L. Mills behandeln die Dämpfung von ω_1 und ω_2 unter Verwendung des Green-Funktionenformalismus und leiten für die Phononenrelaxationsrate $\Gamma_{\text{TO}}(\bar{0}j, \omega, T)$ einen ähnlichen Ausdruck her [11]:

$$\Gamma(\omega, \text{TO}, j) = \frac{9}{2\hbar^2} \sum_{\bar{q}_1 j_1} \sum_{\bar{q}_2 j_2} \left| V(\bar{0}j, \bar{q}_1 j_1, \bar{q}_2 j_2) \right|^2 \cdot [n(\omega_1 - \omega) - n(\omega_1) + n(\omega_2) - n(\omega_2 + \omega)] \frac{\gamma}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)^2 + \gamma^2} \quad (2.37)$$

(γ ist wieder eine kombinierte Relaxationsrate). Beide Gleichungen führen für beliebige Frequenzen ω zu endlichen $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ -Werten. Zwei-Phononen-Prozesse sind also nicht vernachlässigbar und liefern für Gitterpotentiale ausreichend schwacher Anharmonizität sogar den größten Beitrag zu $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ [46]. Im folgenden wird die Absorption von Mikrowellen in Dielektrika auf der Grundlage von Zwei-Phononen-Differenzprozessen zwischen energieunscharfen Phononenästen unter Verwendung der Gleichung (2.37) berechnet.

Mit Hilfe der linearen Antworttheorie erhält man für die elektrische Permittivität den komplexen Ausdruck [47]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_{\text{TO}}(\vec{0}j)^2}{\omega_{\text{TO}}(\vec{0}j)^2 + 2\omega_{\text{TO}}(\vec{0}j)\Sigma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T) - \omega^2} \quad (2.38)$$

wobei sich die Summe über alle n transversal optischen Phononenäste erstreckt. Die Koeffizienten $S_j \equiv (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})_j$ sind über die Lyddane-Sachs-Teller-Relation mit den Frequenzen der TO- und LO-Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone verknüpft. Im Mikrowellenbereich ergibt sich aus (2.38) und unter Vernachlässigung des Realteils $\Delta_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ der Selbstenergie $\Sigma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ für die relative Permittivität

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n S_j \right) \quad (2.39)$$

und für den Verlusttangens

$$\tan \delta = \sum_{j=1}^n \frac{2S_j \Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)}{\omega_{\text{TO}}(\vec{0}j)} \left(\varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n S_j \right)^{-1} \quad (2.40)$$

Die Gleichungen (2.38) - (2.40) ähneln den im Rahmen des klassischen Modells gedämpfter harmonischer Oszillatoren erhaltenen Gleichungen (2.24) - (2.26). Dies bedeutet nicht, daß die in diesem Abschnitt diskutierte mikroskopische Theorie nicht mehr Informationen über das Verhalten von Mikrowellen in Dielektrika liefert als die klassische Theorie. In der Tat wird der Verlusttangens nach den Gleichungen (2.26) und (2.40) maßgeblich durch die Dämpfungskonstante Γ bzw. durch die Phononenrelaxationsrate $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ bestimmt. Während im klassischen Modell Γ lediglich ein Fitparameter ist, ermöglicht die mikroskopische Theorie die Berechnung der Phononenrelaxationsrate $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$, insbesondere der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit dieser Größe.

Die Berechnung von $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ und somit der Mikrowellenverluste erfordert die Kenntnis einer Vielzahl von Parametern, nämlich zunächst des Gitterpotentials, aus dem sich der kubische Koeffizient des Gitterpotentials $V(\dots)$ ergibt, ferner der Relaxationsrate γ der am Differenzprozeß beteiligten Phononen und schließlich der Phononendispersionsrelation in der gesamten Brillouin-Zone. Die Phononenfrequenzen müssen für alle Wellenvektoren $\vec{q}$ (und auch für alle Äste j) bekannt sein, da sich die Summen in (2.37) über die gesamte Brillouin-Zone erstrecken.

J. I. Berg und E. E. Bell geben explizite Ausdrücke für den kubischen Koeffizienten des Gitterpotentials als Funktion der Phononenfrequenzen und -wellenvektoren an [48]. Die

Relaxationsrate γ läßt sich wie die Relaxationsrate der TO-Phononen am Γ -Punkt mit Hilfe der Gleichung (2.30) aus der Anharmonizität des Gitterpotentials und aus der Dispersionsrelation ermitteln. Für viele Kristalle einfacher Struktur, wie z. B. die Alkali-Halogenide, ist die Phononendispersionsrelation mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung vollständig gemessen worden [44]. Eine numerische Berechnung von $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ und $\tan\delta$ durch Ausführen der Summen in (2.37) ist dann unmittelbar möglich und für NaCl und KI von K. R. Subbaswamy und D. L. Mills tatsächlich durchgeführt worden [11]. Eine solche Vorgehensweise ist allerdings mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Darüberhinaus ist für einige der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Materialien die Phononendispersionsrelation nicht vollständig bekannt. In diesen Fällen ist eine Vereinfachung des Ausdrücke für $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ und $\tan\delta$ notwendig.

Die Berechnung der Phononenrelaxationsrate $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ läßt sich stark vereinfachen, da nicht alle möglichen Zwei-Phononen-Differenzprozesse gleichermaßen zu $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ beitragen. Wie schon erwähnt worden ist, müssen die an einem Differenzprozeß beteiligten Phononen ω_1 und ω_2 den gleichen Wellenvektor besitzen und zwei verschiedenen Ästen der Dispersionsrelation angehören. Der Beitrag von Differenzprozessen zwischen zwei verschiedenen optischen Ästen ist vernachlässigbar. Die Phononenrelaxationsrate wird nämlich u. a. durch die Besetzungszahlen $n(\omega_1)$ und $n(\omega_2)$ bestimmt (s. Gleichung (2.37)). Diese sind umso größer, je niedriger die Frequenz der Phononen ist, bei akustischen Phononen in der Regel also größer als bei optischen, d. h., wenigstens eines der beiden Phononen sollte akustisch sein. Differenzprozesse zwischen zwei akustischen Ästen sind bei Kristallen mit Inversionssymmetrie aus Symmetriegründen verboten [10]. Da alle in dieser Arbeit betrachteten Materialien Inversionssymmetrie besitzen, werden hier lediglich solche Prozesse berücksichtigt, bei denen ein akustisches Phonon absorbiert und ein optisches Phonon emittiert wird. Ferner ist die in die Phononenrelaxationsrate eingehende Zerfallswahrscheinlichkeit $|V(\dots)|^2$ nur dann hoch, wenn die beiden Phononen wie die Photonen transversal polarisiert sind, wenn sie die gleichen Symmetrieeigenschaften haben und wenn die Zwei-Phononen-Zustandsdichte groß ist [10]. Hohe Zwei-Phononen-Zustandsdichten treten in der Dispersionsrelation an Stellen auf, wo die Phononenzweige Extremwerte annehmen und parallel verlaufen. Solche Stellen befinden sich meist in Richtungen hoher Symmetrie. Schließlich ist der Lorentz-Faktor in (2.37) nur dann groß, falls die Frequenzdifferenz $\omega_2 - \omega_1$ kleine Werte annimmt, insbesondere falls die Relaxationsrate γ deutlich kleiner als diese Frequenzdifferenz ist.

Es tragen demnach nur wenige Differenzprozesse zwischen ausgezeichneten Ästen in ausgezeichneten Bereichen der Brillouin-Zone maßgeblich zu $\Gamma_{\text{TO}}(\vec{0}j, \omega, T)$ bei. Von den entsprechenden Phononenpaaren ω_1, ω_2 leistet dasjenige den größten Beitrag, bei dem die Frequenz des TA-Phonons und die Frequenzdifferenz $\omega_2 - \omega_1$ am niedrigsten sind. Im Fall von NaCl beispielsweise handelt es sich dabei um das TA-TO-Paar in [111]-Richtung, am L-Punkt der Brillouin-Zone (s. Abb. 2.1).

Ausgehend von diesen Überlegungen berücksichtigen M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills lediglich den einen transversal akustischen und den einen transversal optischen Ast, zwischen denen der wichtigste Differenzprozeß stattfindet [10]. Im Rahmen dieser Näherung ist nur eines der TO-Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone relevant, nämlich das zum ausgewählten TO-Ast gehörende. Die Indices j, j_1 und j_2 in (2.37) sind also bedeutungslos und die

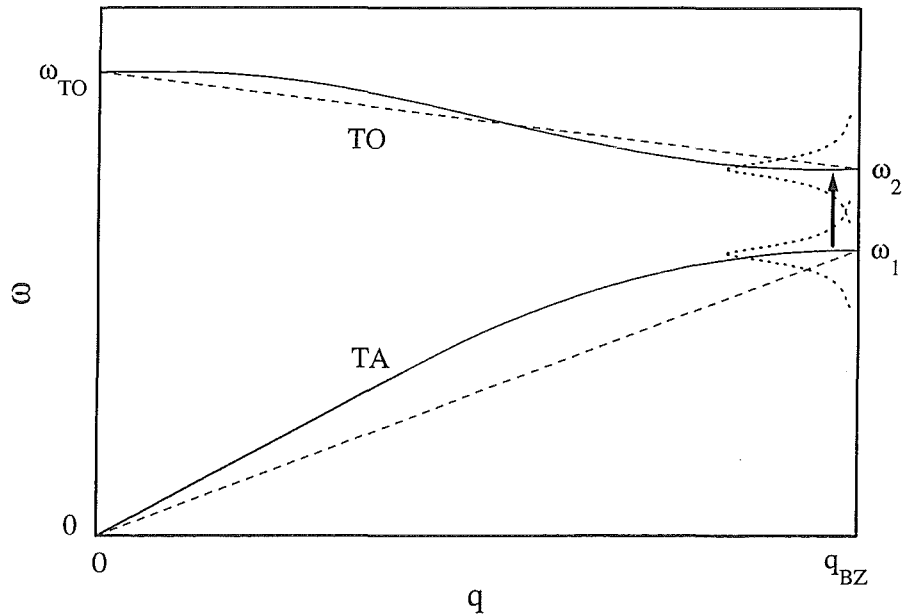


Abb. 2.3. Schematische Darstellung eines (transversal) akustischen und eines (transversal) optischen Phononenastes (durchgezogene Kurven). Die gestrichelten Kurven zeigen Geraden, durch die die Phononenäste angenähert werden. Der Pfeil kennzeichnet den Zwei-Phononen-Differenzprozeß, der den größten Beitrag zur Phononenrelaxationsrate leistet. Die Lorentz-Kurven am Rand der Brillouin-Zone deuten die Unschärfe der Phononenfrequenzen an.

Material	NaCl	LiF	SiO ₂ (Quarz)	Al ₂ O ₃ (Saphir)	LaAlO ₃	TiO ₂ (Rutil)
ω_{TO} [10 ¹² s ⁻¹]	30.9	57.9	24.1	72.6	34.6	35.8
ω_1 [10 ¹² s ⁻¹]	21.7	39.6	22.4	69.2	25.8	36.4
ω_2 [10 ¹² s ⁻¹]	25.5	56.6	25.2	81.5	28.3	50.2
$\Delta\omega$ [10 ¹² s ⁻¹]	3.8	17.0	2.8	12.3	2.5	13.8
γ [10 ¹² s ⁻¹]	3.4	6.9	3.4	10.9	3.9	6.3
$\tan\delta_{th}$ [10 ⁻⁵]	15	6	-	-	-	-
$\tan\delta_{exp}$ [10 ⁻⁵]	10	5	3	0.5 - 1	2	14
Quelle	[10,13,49]	[10,13]	[13]	[13,50,51]	s. Abschn. 5.1.2	s. Abschn. 5.1.4

Tab. 1. Frequenzen der Phononen, die den Verlusttangens bestimmen, für verschiedene Materialien. ω_{TO} ist die Frequenz des transversal optischen Phonons im Zentrum der Brillouin-Zone, ω_1 und ω_2 sind die Frequenzen der am Differenzprozeß beteiligten Phononen am Rand der Brillouin-Zone und $\Delta\omega$ ist die Differenz dieser beiden Frequenzen. Die Relaxationsrate γ ist mit Hilfe der Gleichung (2.48) ermittelt worden. Der angegebene γ -Wert und die Verlusttangenswerte $\tan\delta_{th}$, $\tan\delta_{exp}$ gelten für $T = 300$ K und $f = 10$ GHz. $\tan\delta_{th}$ ist unter Betrachtung von Zwei-Phononen-Prozessen berechnet worden. $\tan\delta_{exp}$ ist bei unterschiedlichen Frequenzen gemessen worden und gemäß $\tan\delta \propto f$ auf 10 GHz skaliert worden. Die bei Quarz, Saphir und Rutil angegebenen Werte gelten nur für elektrische Felder senkrecht zur c-Achse.

Summation im Ausdruck für den Verlusttangens (2.40) fällt weg. Außerdem läßt sich die Doppelsumme in (2.37) durch ein eindimensionales Integral ersetzen:

$$\Gamma_{TO}(\omega, T) = \frac{9V_p}{h^2} \int_0^{q_{BZ}} dq \, q^2 |V(0, q, q)|^2 \cdot \frac{\gamma}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)^2 + \gamma^2} \quad (2.41)$$

Dabei steht $\Gamma_{TO}(\omega, T)$ für $\Gamma_{TO}(q=0, \omega, T)$, V_p kennzeichnet das Volumen des Dielektrikums und q_{BZ} den Betrag des Wellenvektors am Rand der Brillouin-Zone.

Die Abb. 2.3 zeigt schematisch den akustischen und den optischen Ast, die den größten Beitrag zur Phononenrelaxationsrate liefern sollen. Die dargestellten Äste nehmen am Rand der Brillouin-Zone Extremwerte an, verlaufen dort parallel und besitzen dort den kleinsten Abstand $\omega_2 - \omega_1$. Dieses Verhalten ist für viele Materialien, z. B. für NaCl (s. Abb. 2.1), charakteristisch. Die Zerfallswahrscheinlichkeit $|V(\dots)|^2$ und der stark von der Wellenzahl abhängende Lorentz-Faktor in Gl. (2.41) sind also in der Regel für $q = q_{BZ}$ maximal. Aus diesem Grund lassen sich der Koeffizient $|V(\dots)|^2$, die Relaxationsrate γ und die Besetzungszahlen $n(\omega_i)$ im Integranden in Gl. (2.41) durch ihre Werte am Rand der Brillouin-Zone ersetzen [10]. Da das Integral nicht allzu stark durch den Verlauf der beiden Zweige im Inneren der Brillouin-Zone bestimmt wird, können sie wie in Abb. 2.3 näherungsweise als Geraden angesehen werden. Dann läßt sich das Integral analytisch ausführen. Für $\omega < \omega_2 - \omega_1$ ergibt sich⁵

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s} \frac{2\Gamma_{TO}(\omega, T)}{\omega_{TO}} \quad (2.42)$$

mit

$$\Gamma_{TO}(\omega, T) = \Gamma_0 [n(\omega_1 - \omega) - n(\omega_1) + n(\omega_2) - n(\omega_2 + \omega)] \cdot \left[\arctan\left(\frac{\omega_{TO} - \omega}{\gamma}\right) - \arctan\left(\frac{\Delta\omega - \omega}{\gamma}\right) \right] \quad (2.43)$$

und

$$\Gamma_0 = \frac{27V_p}{\pi h^2} \frac{q_{BZ}^3}{\omega_{TO} - \Delta\omega} |V(0, q_{BZ}, q_{BZ})|^2. \quad (2.44)$$

Hierbei kennzeichnet ω_{TO} die Frequenz des transversal optischen Phonons im Zentrum der Brillouin-Zone und $\Delta\omega$ ist die Differenz der Phononenfrequenzen ω_1 und ω_2 , $\Delta\omega \equiv \omega_2 - \omega_1$. Tab. 1 enthält Werte für die Phononenfrequenzen einiger ausgewählter Materialien.

⁵ M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills geben einen ähnlichen Ausdruck für den Verlusttangens an. Sie verwenden dieselben Näherungen, gehen aber von Gl. (2.36) anstatt von Gl. (2.37) aus und erhalten somit eine andere Kombination von Besetzungszahlen. Für $\omega_1 \approx \omega_2$ sind die beiden Resultate näherungsweise gleich. Mit Hilfe ihres Ausdruckes können sie experimentelle Daten für verschiedene Alkali-Halogenide in einem großen Temperatur- und Frequenzbereich quantitativ beschreiben. Darüberhinaus stimmen ihre Ergebnisse für NaCl und KI mit den von K. R. Subbaswamy und D. L. Mills numerisch ermittelten gut überein. Dies rechtfertigt die benutzten Näherungen und damit die Gleichungen (2.42) - (2.44).

Mit Hilfe der Gleichungen (2.42) - (2.44) lassen sich die Frequenz- und die Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens erheblich leichter diskutieren als mit (2.37) und (2.40). Für $\omega \ll \Delta\omega$ und $\hbar\omega \ll k_B T$ gilt

$$[n(\omega_1 - \omega) - n(\omega_1) + n(\omega_2) - n(\omega_2 + \omega)] \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T} \sum_{i=1}^2 n(\omega_i) [n(\omega_i) + 1] \quad (2.45)$$

und ist der die Arcustangens-Funktionen enthaltende Faktor in (2.43) nahezu unabhängig von ω . Im Mikrowellenbereich sind die Verluste deshalb in guter Näherung eine lineare Funktion der Frequenz. Erst im Submillimeterbereich, für $f \equiv \omega/2\pi > 300$ GHz, ist ω bei vielen Materialien in der Größenordnung von $\Delta\omega$ (s. Tab. 1) und wächst der Verlusttangens stärker als linear mit zunehmender Frequenz. Bei Raumtemperatur ist $k_B T$ häufig größer als $\hbar\omega_1$ oder $\hbar\omega_2$ (für 300 K betragen $k_B T/\hbar\omega_1$ und $k_B T/\hbar\omega_2$ typischerweise 0.6 - 1.6). In diesem Fall erhält man aus (2.45)

$$[n(\omega_1 - \omega) - n(\omega_1) + n(\omega_2) - n(\omega_2 + \omega)] \approx \hbar\omega k_B T \left[\frac{1}{(\hbar\omega_1)^2} + \frac{1}{(\hbar\omega_2)^2} \right], \quad (2.46)$$

d. h., die Besetzungszahlen liefern eine lineare Temperaturabhängigkeit. Mit fallender Temperatur nehmen die Besetzungszahlen jedoch sehr schnell ab und die Temperaturabhängigkeit der Verluste wird stärker. Wie Abb. 2.4 zeigt, ist der Exponent der Temperaturabhängigkeit der Differenzen $n(\omega_1 - \omega) - n(\omega_1)$ und $n(\omega_2) - n(\omega_2 + \omega)$ umso höher, je tiefer die Temperatur ist und je höher die Phononenfrequenzen ω_1 und ω_2 sind. Für 77 K liegt der Wert dieses Exponenten meist im Bereich 2 - 5 [10,13]. Im Limes $T \rightarrow 0$ verschwindet der Verlusttangens.

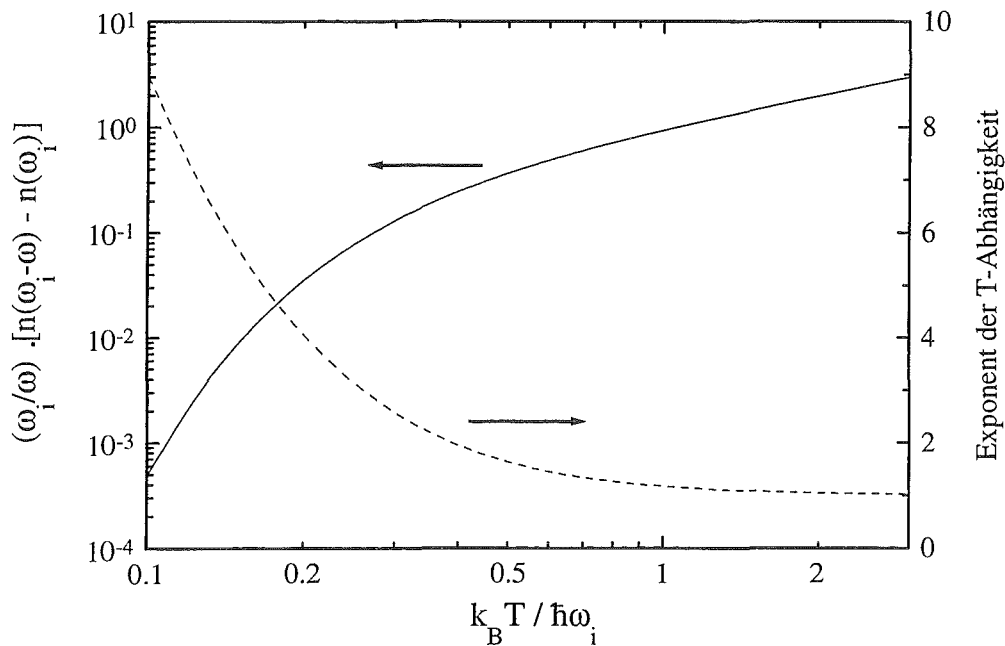


Abb. 2.4. Normierte Besetzungszahldifferenz $n(\omega_i - \omega) - n(\omega_i)$ (durchgezogene Kurve) und Exponent der Temperaturabhängigkeit dieser Differenz (gestrichelte Kurve) aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur $k_B T/\omega_i$ für $\hbar\omega \ll \omega_i$ (in diesem Grenzfall gilt $n(\omega_i - \omega) - n(\omega_i) \approx n(\omega_i) - n(\omega_i + \omega)$).

Die Temperaturabhängigkeit der Verluste wird im allgemeinen nicht nur durch die Besetzungszahlen sondern auch durch die Temperaturkoeffizienten der Materialparameter ϵ_s , $|V(\dots)|^2$, ω_{TO} , ω_1 , ω_2 und γ bestimmt. Der Temperaturkoeffizient der statischen bzw. relativen Permittivität ($\epsilon_s = \epsilon_r \epsilon_0$) resultiert nach der Clausius-Mossotti-Relation,

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_m}{V_p}, \quad (2.47)$$

aus der Temperaturabhängigkeit der auf ein makroskopisches, kugelförmiges Volumen V_p bezogenen totalen (ionischen plus elektronischen) Polarisierbarkeit α_m des Mediums [27]. Es sind genauer drei unterschiedliche Effekte für den Temperaturkoeffizienten von ϵ_r verantwortlich: zum einen die Abnahme der Dichte polarisierbarer Ionen aufgrund der thermischen Ausdehnung, zum zweiten die stärkere Polarisierbarkeit einer festen Anzahl von Ionen mit zunehmender Temperatur aufgrund des größeren zur Verfügung stehenden Volumens und zum dritten die Temperaturabhängigkeit von α_m bei konstantem Volumen [52]. Alle diese Effekte zusammen führen im Temperaturintervall von 0 bis 300 K zu einer relativen Änderung von ϵ_r , die bei vielen Materialien im Prozentbereich liegt (z. B. 0.2% im Fall von Quarz [13]), bei einigen aber bis zu 25% betragen kann (wie im Fall von Rutil, s. Abschnitt 5.1.4). Entsprechend variiert $(\partial\epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r$ von wenigen ppm bis 10^3 ppm. Demnach ist der Beitrag des Temperaturkoeffizienten der relativen Permittivität zur Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenverluste verglichen mit dem Beitrag der Besetzungszahlen häufig aber nicht notwendigerweise immer vernachlässigbar.

Wie die relative Permittivität ist auch das Gitterpotential aufgrund der thermischen Expansion eine Funktion der Temperatur. Bei den Phononenfrequenzen können darüberhinaus auch anharmonische Effekte zu einer Temperaturabhängigkeit führen (s. Gleichung (2.29)). M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills zeigen jedoch, daß die Temperaturkoeffizienten dieser Größen lediglich für Temperaturen höher als 300 K den Temperaturverlauf des Verlusttangens maßgeblich beeinflussen. In dem in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereich (von Helium- bis Raumtemperatur) wirkt sich der Materialparameter $|V(\dots)|^2$ also nur auf den Absolutwert des Verlusttangens aus. Dies erleichtert den Vergleich der Phononen-Theorie mit experimentellen $\tan\delta(T)$ -Daten erheblich. Der Koeffizient $|V(\dots)|^2$ läßt sich nämlich nur für wenige Materialien einfacher Struktur hinreichend genau erhalten, z. B. im Fall der Alkali-Halogenide ausgehend vom Born-Mayer-Potential [10]. Der Absolutwert des Verlusttangens kann somit kaum präzise berechnet werden. Dennoch ermöglichen die Gleichungen (2.42) und (2.43) eine quantitative Diskussion der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Absorption auch für Materialien komplizierter Struktur.

Die Temperaturabhängigkeit der kombinierten Relaxationsrate γ der Phononen ω_1 und ω_2 wird wie $\Gamma_{TO}(T)$ durch die Besetzung der beim Zerfall dieser Phononen relevanten Moden sowie durch Materialparameter bestimmt. Während sich $\Gamma_{TO}(T)$ auf der Grundlage einiger weniger Differenzprozesse ermitteln läßt, trägt ein großer Teil der Brillouin-Zone zur Relaxationsrate γ bei. Insbesondere aufgrund des endlichen Wellenvektors der Phononen ω_1 und ω_2 erlaubt der Impulserhaltungssatz bei ihrem Zerfall weitaus mehr Prozesse als beim Zerfall der TO-Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone. Dies erschwert die Berechnung von γ . Abschätzungen legen eine lineare Temperaturabhängigkeit von γ in einem großen Temperaturbereich nahe [32,53]. Auch die experimentelle Bestimmung dieses Parameters ist sehr schwierig und nur für wenige Materialien durchgeführt worden. Mittels Neutronenstreuexperimenten wurde

für NaCl bei Raumtemperatur der Wert $\gamma = 3.4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ermittelt [54]. Unter der Annahme, daß die Güten der Phononenmoden, die sich als Quotient aus Phononenfrequenz und Relaxationsrate definieren lassen, für unterschiedliche Moden und auch für unterschiedliche Materialien vergleichbar sind, kann man die Relaxationsrate γ aus ihrem Wert für NaCl erhalten [10]:

$$\gamma = \gamma(T_0) \frac{T}{T_0}, \quad \gamma(T_0) = \gamma_{\text{NaCl}}(T_0) \frac{\omega_1 + \omega_2}{(\omega_1 + \omega_2)_{\text{NaCl}}} \quad (2.48)$$

mit $T_0 = 300 \text{ K}$, $\gamma_{\text{NaCl}}(T_0) = 3.4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und $(\omega_1 + \omega_2)_{\text{NaCl}} = 4.71 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (s. Tab. 1).

Der Verlusttangens ist eine nichtmonotone Funktion von γ . Der Faktor, durch den die Relaxationsrate $\gamma(T)$ in den Ausdruck für den Verlusttangens eingeht (s. Gleichungen (2.42) - (2.43)), läßt sich für $\gamma \ll (\Delta\omega - \omega) < (\omega_{\text{TO}} - \omega)$ vereinfachen zu

$$\arctan\left(\frac{\omega_{\text{TO}} - \omega}{\gamma}\right) - \arctan\left(\frac{\Delta\omega - \omega}{\gamma}\right) \approx \gamma \left(\frac{1}{\Delta\omega - \omega} - \frac{1}{\omega_{\text{TO}} - \omega} \right). \quad (2.49)$$

In diesem Grenzfall bewirkt die durch einen Temperaturanstieg verursachte Zunahme der Unschärfe der Phononenenergien bzw. -frequenzen eine Erhöhung der Verluste, d. h., die Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens wird durch die Relaxationsrate $\gamma(T)$ stärker. Für $(\Delta\omega - \omega) \ll \gamma \ll (\omega_{\text{TO}} - \omega)$ gilt hingegen

$$\arctan\left(\frac{\omega_{\text{TO}} - \omega}{\gamma}\right) - \arctan\left(\frac{\Delta\omega - \omega}{\gamma}\right) \approx \frac{\pi}{2} - \frac{\Delta\omega - \omega}{\gamma}. \quad (2.50)$$

Eine temperaturbedingte Zunahme von γ führt dann zu einer Erniedrigung der Dissipation. Entsprechend verursacht die Relaxationsrate in diesem Fall eine Abschwächung der Temperaturabhängigkeit der Verluste. Als Funktion von γ dargestellt ist der Verlusttangens im Mikrowellenbereich maximal für $\gamma = (\omega_{\text{TO}}\Delta\omega)^{1/2}$ (s. Abb. 2.5). Diesem γ -Wert entspricht nach (2.48) eine Temperatur, die für die meisten Materialien oberhalb von 300 K liegt. Für Frequenzen ω in der Größenordnung von $\Delta\omega$, d. h. im Submillimeterwellenbereich, kann die Näherung (2.50) jedoch auch für Temperaturen kleiner als 300 K erfüllt sein.

Die Absorption elektromagnetischer Wellen in Dielektrika ist bisher diskutiert worden unter Voraussetzung eines schwach anharmonischen Gitterpotentials und unter Vernachlässigung von Defekten in der Kristallstruktur. Aufgrund der Annahme schwacher Anharmonizität sind nur Zwei-Phononen-Prozesse betrachtet worden. Da sich das Gitterpotential jedoch häufig nicht hinreichend genau bestimmen läßt, kann der Beitrag von Drei-Phononen-Prozessen zu den Mikrowellenverlusten a priori nicht notwendigerweise vernachlässigt werden. V. L. Gurevich und A. K. Tagantsev [12] sowie J. R. Hardy und A. M. Karo [45] untersuchen diesen Beitrag. Für Temperaturen in der Größenordnung der Debye-Temperatur erhalten sie

$$\tan \delta \propto \omega T^2 \quad (2.51)$$

und für deutlich tiefere Temperaturen

$$\tan \delta \propto \omega T^9. \quad (2.52)$$

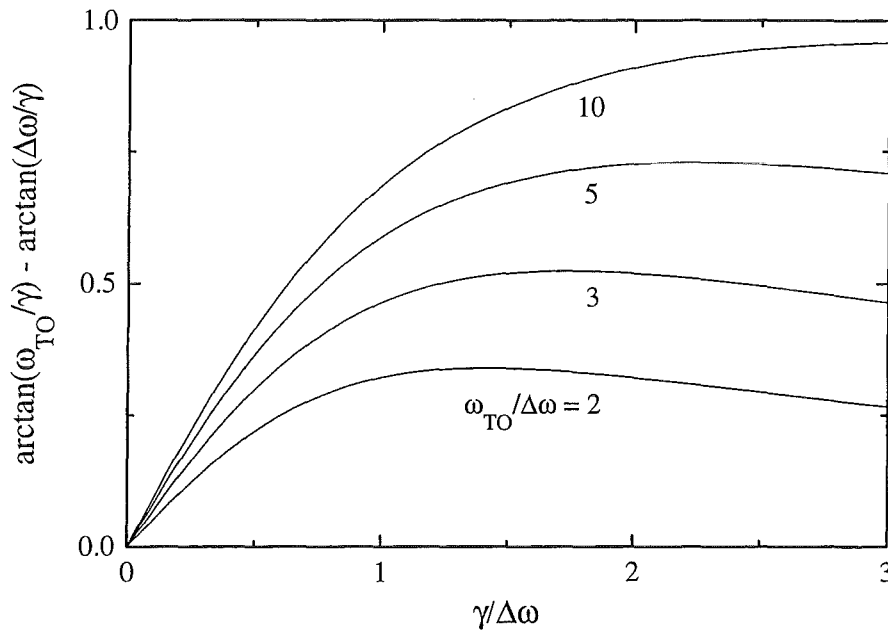


Abb. 2.5. Einfluß der Relaxationsrate γ auf den Verlusttangens im Mikrowellenbereich. Der die Relaxationsrate γ enthaltende Faktor im Ausdruck für den Verlusttangens (s. Gleichungen (2.42) - (2.43)) ist als Funktion der reduzierten Relaxationsrate $\gamma/\Delta\omega$ für verschiedene Werte von $\omega_{TO}/\Delta\omega$ und für $\omega = 0$ dargestellt.

Demnach liefern sowohl Zwei- als auch Drei-Phononen-Prozesse eine lineare Frequenzabhängigkeit des Verlusttangens. Bei den Drei-Phononen-Prozessen ist die Temperaturabhängigkeit jedoch stärker. Außerdem ist der Exponent der Temperaturabhängigkeit nicht materialspezifisch.

Defekte lassen sich im Rahmen der obigen, auf Differenzprozessen zwischen energieunschärfer Phononenästen basierenden Theorie phänomenologisch berücksichtigen. Die Phononen ω_1 und ω_2 können nicht nur mit anderen Phononen sondern auch mit Defekten wechselwirken. Diese Wechselwirkung trägt zum Zerfall der Phononen bei und führt somit zu einer Erhöhung der Relaxationsrate γ [53]. γ läßt sich näherungsweise als Summe zweier Terme auffassen,

$$\gamma = \gamma_{ph} + \gamma_{def} \quad , \quad (2.53)$$

nämlich der mit Phononenprozessen zusammenhängenden, temperaturabhängigen Relaxationsrate γ_{ph} , die durch Gleichung (2.48) gegeben ist, und der durch Defekte verursachten Relaxationsrate γ_{def} , die durch die Konzentration und die Natur der Defekte bestimmt wird, aber unabhängig von der Temperatur ist. Da der Verlusttangens, wie oben diskutiert, eine nichtmonotone Funktion der totalen Relaxationsrate γ ist, kann eine Zunahme der Defektkonzentration die Dissipation sowohl erhöhen als auch verringern.

Der Einfluß von Defekten auf die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit dem Phononensystem eines Kristalls wird nicht vollständig durch die Gleichung (2.53) beschrieben. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß Defekte die Anregung akustischer Phononen durch Photonen ermöglichen.

2.2.3 Defektinduzierte Ein-Phononen-Prozesse

Im Falle eines defektfreien, ideal periodischen Kristallgitters können Photonen wegen der hohen Lichtgeschwindigkeit akustische Phononen nicht anregen, ohne dabei den Impulserhaltungssatz zu verletzen ($\hbar\omega/c \ll \hbar\omega/v_s$). Ist jedoch die Periodizität des Kristallgitters durch die Anwesenheit statistisch verteilter geladener Defekte gestört, so ist die Translationsinvarianz im betrachteten System aufgehoben und der Impulserhaltungssatz muß bei einem Wechselwirkungsprozeß nicht erfüllt sein. Ein-Phononen-Prozesse, bei denen Photonen der Frequenz ω vernichtet und akustische Phononen derselben Frequenz erzeugt werden, sind dann erlaubt. Unter Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer der akustischen Phononen aufgrund von Phonon-Phonon- oder Phonon-Defekt-Wechselwirkungsprozessen ist sogar die Anregung von Phononen mit einer von ω abweichenden Frequenz möglich.

E. Schlömann untersucht die Absorption elektromagnetischer Wellen, die durch Störungen der Ladungsverteilung im Kristall hervorgerufen wird [15]. Er betrachtet gebundene punktförmige Ladungsdefekte wie z. B. Fehlstellen oder Fremdatome, die sich auf Gitterplätzen befinden und deren Ladung von der Ladung der entsprechenden Gitterionen im ungestörten Kristall abweicht (s. Abb. 2.6). Die durch die Defekte verursachte Unordnung in der Massenverteilung und im Gitterpotential berücksichtigt er nicht. Im Rahmen eines klassischen Modells ungedämpfter harmonischer Oszillatoren erhält er für den Verlusttangens

$$\tan \delta = \frac{\eta}{24 V_p M \omega \epsilon_r \epsilon_0} \sum_{\vec{q}j} |\rho_{\vec{q}j}|^2 \delta(\omega(\vec{q}j) - \omega) . \quad (2.54)$$

Hierbei steht V_p für das Volumen des Dielektrikums und M für die mittlere Masse der Ionen. η berücksichtigt den Unterschied zwischen der elektrischen Feldstärke innerhalb und außerhalb des Dielektrikums ($\eta \geq 1$). Nach der Lorentz-Feldnäherung ist der Feldkorrektur-

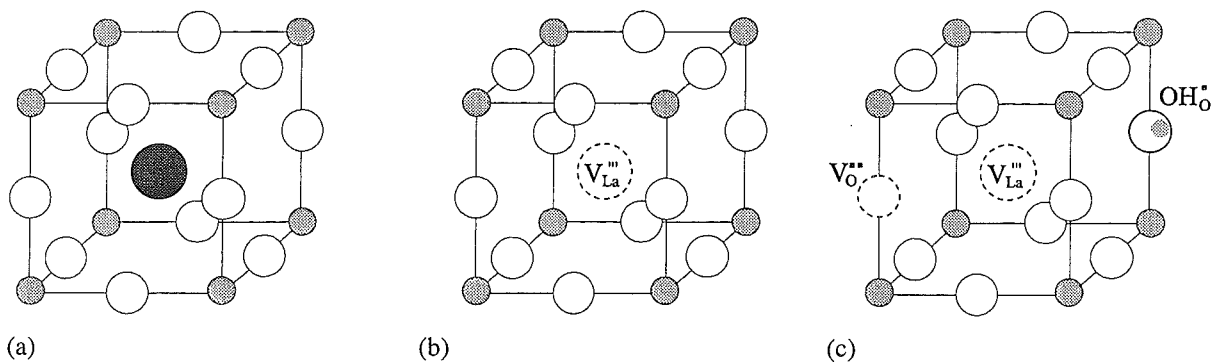


Abb. 2.6. (a) Kubische Elementarzelle von LaAlO_3 . In der Mitte der Zelle befindet sich das La^{3+} -Ion (schwarz). Die Al^{3+} -Ionen (grau) an den Ecken des Würfels sind von Oktaedern aus O^{2-} -Ionen (weiß) umgeben. (b) Eine Zelle mit einer völlig unbesetzten Leerstelle im La-Untergitter. Diese Zelle ist dreifach negativ geladen. (c) Eine Zelle mit einer unbesetzten Leerstelle im La-Untergitter, mit einer unbesetzten Leerstelle im O-Untergitter und mit einem Hydroxylion (OH^-) auf einem Sauerstoffplatz. Die Ladung der La-Fehlstelle ist durch die zwei Defekte im O-Untergitter schon innerhalb dieser Zelle größtenteils abgeschirmt (die Kohärenzlänge ξ ist in der Größenordnung der Gitterkonstanten). Zur Kennzeichnung der Defekte wird in den Diagrammen die Kröger-Vink-Notation verwandt.

faktor η gleich $(\epsilon_r + 2)^2/9$ [9]. Die Frequenz $\omega(qj)$ kennzeichnet die Eigenfrequenz der Oszillatoren; $\omega(qj)$ läßt sich als die Frequenz der zum j -ten Phononenast gehörenden Mode mit dem Wellenvektor q auffassen. Die Summe erstreckt sich über die gesamte Brillouin-Zone. Ferner sind die Koeffizienten $\rho_{\vec{q}}$ die Fourier-Komponenten der Ladungsverteilung ρ_n :

$$\rho_{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \rho_n e^{-i\vec{q}\vec{r}_n}, \quad \rho_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}_n}$$

(ρ_n gibt die Ladung des Ions am Gitterplatz n an und ist keine Ladungsdichte). N ist die Anzahl der Gitterplätze im gesamten Dielektrikum. Bei der Berechnung von $|\rho_{\vec{q}}|^2$ ist zu beachten, daß Defektladungen die Tendenz besitzen, sich gegenseitig zu kompensieren. Dies bedeutet, daß Ladungsneutralität im allgemeinen nicht nur makroskopisch, d. h. im gesamten Dielektrikum, herrscht. Schon außerhalb eines kleinen den betrachteten Defekt enthaltenden Bereiches der Größenordnung einer Einheitszelle kann die Ladung des Defektes neutralisiert sein. Die Korrelation zwischen den Defektladungen läßt sich durch die Korrelationsfunktion Φ_m ,

$$\Phi_m \equiv \frac{1}{N} \sum_n \langle \rho_{n+m} \rho_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \langle |\rho_{\vec{q}}|^2 \rangle e^{i\vec{q}\vec{r}_m}, \quad (2.55)$$

beschreiben (die eckigen Klammern kennzeichnen eine Mittelung über das gesamte Kristallgitter). Mit Hilfe des Ansatzes [15]

$$\Phi_m \propto -\langle \rho^2 \rangle e^{-|\vec{r}_m|/\xi} \quad (2.56)$$

ergibt sich für die Koeffizienten $|\rho_{\vec{q}}|^2$

$$|\rho_{\vec{q}}|^2 = \langle \rho^2 \rangle \cdot g(|\vec{q}|\xi), \quad g(x) = 1 - (1 + x^2)^{-2} \quad (2.57)$$

und mit $\omega(qj) = v_{s,j}q$ für den Verlusttangens

$$\tan \delta = \frac{\eta \langle \rho^2 \rangle \omega}{48\pi^2 M \epsilon_r \epsilon_0} \sum_j \frac{g(\omega\xi/v_{s,j})}{v_{s,j}^3}, \quad (2.58)$$

wobei $\langle \rho^2 \rangle$ das über den gesamten Kristall gemittelte Quadrat der Ladung der Defekte ist, die Korrelationslänge (Abschirmlänge) ξ die Stärke der Korrelation charakterisiert und $v_{s,j}$ die zum j -ten Phononenast gehörende Schallgeschwindigkeit angibt.

Für $\omega \gg v_{s,j}/\xi$ ist die Wellenlänge der Photonen deutlich kleiner als die Korrelationslänge und die Defektkorrelation wirkt sich nicht auf die Absorption der Photonen aus. Dieser Grenzfall entspricht dem Fall schwacher Korrelation ($\xi \rightarrow \infty$). Nach (2.58) nimmt der Verlusttangens dann linear mit fallender Frequenz ab. Wenn ω jedoch kleiner als $v_{s,j}/\xi$ wird, so wird die Wellenlänge der Photonen deutlich größer als ξ und die Defektladungen sind „aus der Sicht“ des elektromagnetischen Feldes stark abgeschirmt, wie im Grenzfall starker Korrelation ($\xi \rightarrow 0$). Die Abschirmung verursacht dann eine Unterdrückung der Wechselwirkung der Photonen mit den Phononen und damit eine Erniedrigung der Absorption. Für $\omega \ll v_{s,j}/\xi$ nimmt der

Verlusttangens deshalb stärker als linear mit fallender Frequenz ab ($\tan\delta \propto \omega^3$). Die Übergangsfrequenz $v_{s,j}/\xi$ liegt typischerweise im Bereich $10^{10} - 10^{11} \text{ s}^{-1}$ [15,16].

Nach Gleichung (2.58) hängen die defektinduzierten Verluste nicht explizit von der Temperatur ab. Lediglich aufgrund der endlichen Temperaturkoeffizienten der Permittivität und der Schallgeschwindigkeit ist der Verlusttangens eine im allgemeinen schwache Funktion der Temperatur. Während also Zwei-Phononen-Differenzprozesse zu Verlusten führen, die mit abnehmender Temperatur stark abfallen und im Limes $T \rightarrow 0$ verschwinden, liefern defektinduzierte Ein-Phononen-Prozesse auch für $T = 0$ endliche $\tan\delta$ -Werte. Demnach sollten wenigstens für sehr tiefe Temperaturen Ein-Phononen-Prozesse dominieren. Bei stark ungeordneten Materialien, wie z. B. bei Mischkristallen, Keramiken und Gläsern, ist selbst bei Raumtemperatur ein Einfluß dieser Prozesse auf die Absorption nicht ausgeschlossen. Auf der Grundlage des Schlömann-Modells erklärt B. M. Garin die Restverluste $\tan\delta(T=0)$ in Cr-dotiertem Saphir [55]. D. A. Sagala und S. Nambu diskutieren die Raumtemperaturverluste in Perowskiten komplexer chemischer Zusammensetzung und Struktur mit Hilfe dieses Modells [16]. Es wird auch zur Beschreibung der Absorption in polykristallinen Ferriten und Gläsern verwandt [56,57].

Der Ausdruck für den Verlusttangens (2.58) ist hergeleitet worden unter Vernachlässigung des Zerfalls der durch die Photonen angeregten akustischen Phononen. Aufgrund der stets endlichen Relaxationszeit γ der Phononen ist die δ -Funktion in (2.54) zu ersetzen durch eine Lorentz-Funktion [15]:

$$\tan \delta = \frac{\eta}{12\pi V_p M \omega \epsilon_r \epsilon_0} \sum_{\vec{q}j} |\rho_{\vec{q}}|^2 \frac{\gamma \omega}{(\omega(\vec{q}j)^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2} \quad (2.59)$$

Um den Einfluß der Relaxationszeit auf die Verluste abzuschätzen, reicht es aus, den Grenzfall schwacher Korrelation zu betrachten. Im Limes $\xi \rightarrow \infty$ erhält man

$$\tan \delta = \tan \delta(\gamma \rightarrow 0) \cdot \frac{\gamma}{\omega} \left(2\sqrt{1 + \left(\frac{\gamma}{\omega}\right)^2} - 2 \right)^{-1/2} \approx \tan \delta(\gamma \rightarrow 0) \left(1 + \frac{\gamma^2}{8\omega^2} \right), \quad (2.60)$$

wobei $\tan\delta(\gamma \rightarrow 0)$ durch die Gleichung (2.58) gegeben ist und die Näherung für $\gamma \ll \omega$ gilt. Offensichtlich führt die Unschärfe der Phononenfrequenzen nur bei stark gedämpften, lokalisierten Moden mit $\gamma \approx \omega$ zu einer nennenswerten Erhöhung der Absorption. U. Strom und P. C. Taylor betrachten solche Moden auf der Grundlage des obigen Modells und sagen eine starke Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens von amorphen Materialien bei tiefen Temperaturen voraus [57]. Es sei allerdings betont, daß sich diese sog. resonanten Moden grundsätzlich anders verhalten als konventionelle (delokalisierte) Phononen. U. a. gilt für resonante Moden die Dispersionsrelation $\omega(\vec{q}j) = v_{s,j}q$ nicht [53]. Aus diesem Grund ist es nicht gerechtfertigt, die Absorption von Mikrowellen durch resonante Moden im Rahmen des Schlömann-Modells zu behandeln. Eine tiefgründige Untersuchung dieses Absorptionsmechanismus ist noch nicht durchgeführt worden.

2.3 Defektdipolrelaxation und elektrische Leitung

Bei den bisher betrachteten Absorptionsmechanismen steht die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Gitterschwingungen im Vordergrund. Im Fall defektinduzierter Ein-Phononen-Prozesse sind Defektladungen lediglich „Mittler“ zwischen Photonen und akustischen Phononen, so wie bei Zwei-Phononen-Differenzprozessen TO-Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone „Mittler“ zwischen Photonen und den am Differenzprozeß beteiligten Phononen am Rand der Brillouin-Zone sind. Die Defekte wurden als gebundene, unbewegliche Störungen der Ladungsverteilung im Kristallgitter angesehen. Defektladungen, wie Fehlstellen oder Ionen auf Zwischengitterplätzen, können sich aber im Kristall bewegen. Beispielsweise kann eine Fehlstelle von einem Gitterplatz zum nächsten wandern und so durch den gesamte Kristall diffundieren. Elektromagnetische Wellen können also nicht nur mit Gitterschwingungen sondern auch mit Oszillationen der Defektladungen wechselwirken. Im letzteren Fall werden die Verluste im wesentlichen durch die Defekte, durch ihre Konzentration und durch ihre Art, bestimmt. Die spezifischen Eigenschaften der Phononen eines Kristalls (ihre Dispersionsrelationen) haben dabei keinen Einfluß auf die Verluste. Im folgenden werden zwei Formen der Bewegung von Defektladungen betrachtet: die Relaxation von Defektdipolen und die Leitung von Defektladungen.

2.3.1 Debye-Modell

Es gibt verschiedene Typen der Defektdipolrelaxation (dielektrische Relaxation). Allen gemeinsam ist, daß sich eine Ladung zwischen zwei Gleichgewichtspositionen hin und her bewegt, die durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt sind. Mögliche Relaxationsmechanismen sind z. B. i) die Elektrodenpolarisation, bei der eine Ladung von einer Oberfläche des Kristalls zur gegenüberliegenden, i. a. entlang Korngrenzen, wandert (typische Längenskala der Ladungsbewegung: einige Millimeter) [58], ii) die Grenzflächenpolarisation, bei der sich eine Ladung von einer Seite eines Korns zur gegenüberliegenden bewegt (typische Längenskala: einige Mikrometer) [9,14], iii) die dipolare Relaxation⁶, d. h. die Bewegung einer Ladung zwischen äquivalenten Gitterplätzen (typische Längenskala: einige Nanometer) [9,14], iv) lokale Bewegungen von Ionen, d. h. die Oszillation von Gitter- oder Fremdionen auf Zwischengitterplätzen zwischen verschiedenen Gleichgewichtspositionen in denselben Zwischengitterplätzen (s. Abb. 2.7, typische Längenskala: einige Ångström) [59,60], und v) Farbzentrendipolrelaxation, d. h. die Schwingung von Elektronen zwischen verschiedenen Positionen in Farbzentren (typische Längenskala: einige Ångström) [59,60,61].

Der Einfluß von Defektdipolrelaxationsprozessen auf die komplexe Permittivität läßt sich unabhängig von ihrer spezifischen Natur wenigstens qualitativ mit Hilfe der bekannten Debye-Formel beschreiben [9,14]:

⁶ In der Literatur wird die dipolare Relaxation häufig auch als Dipolrelaxation bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit hingegen kennzeichnet der Begriff Dipolrelaxation die Gesamtheit aller Defektdipolrelaxationsmechanismen.

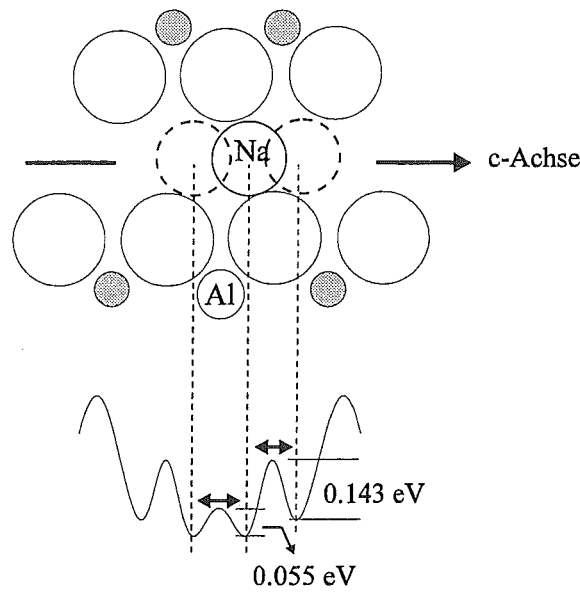


Abb. 2.7. Lokale Bewegungen von Na-Ionen in Quarz-Kristallen (SiO_2) mit Al- und Na-Verunreinigungen als Beispiel für die Relaxation von Defektdipolen [59]. Die großen Kreise repräsentieren O^{2-} -Ionen, die kleinen grauen Flächen stellen Si^{4+} -Ionen dar. Die Al^{3+} -Ionen befinden sich auf Si-Gitterplätzen. Die effektiv negative Ladung der Al-Ionen wird durch die Na^+ -Ionen kompensiert, die sich bevorzugt auf Zwischengitterplätzen in unmittelbarer Nähe der Al-Ionen aufhalten. Die Na-Ionen können sich in Richtung der c-Achse bewegen. Dabei müssen sie Potentialbarrieren unterschiedlicher Höhe überwinden (der Potentialverlauf ist unten dargestellt). Die niedrigste Potentialbarriere besitzt eine Höhe von etwa 55 meV. Sie trennt zwei Gleichgewichtspositionen, die demselben Zwischengitterplatz zugeordnet sind.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty}^{\text{rel}} + \frac{\varepsilon_s^{\text{rel}} - \varepsilon_{\infty}^{\text{rel}}}{1 - i\omega\tau} \quad (2.61)$$

Bei dieser ist ω wie üblich die Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes. τ ist die mittlere Zeit, die die Defektladung braucht, um die Potentialbarriere zu überwinden (die Relaxationszeit der Defektdipole). $\varepsilon_s^{\text{rel}}$ und $\varepsilon_{\infty}^{\text{rel}}$ kennzeichnen die Werte des Realteils der Permittivität in den Grenzfällen $\omega\tau \ll 1$ bzw. $\omega\tau \gg 1$. Die Debye-Formel liefert für die relative Permittivität

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\varepsilon_{\infty}^{\text{rel}} + \frac{\varepsilon_s^{\text{rel}} - \varepsilon_{\infty}^{\text{rel}}}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (2.62)$$

und unter der Voraussetzung $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_s^{\text{rel}} - \varepsilon_{\infty}^{\text{rel}} \ll \varepsilon_s^{\text{rel}}$ ($\varepsilon_{\infty}^{\text{rel}} \approx \varepsilon_s^{\text{rel}} \approx \varepsilon_r\varepsilon_0$)⁷ für den Verlusttangens

$$\tan \delta = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.63)$$

Demnach sind ε_r und $\tan\delta$ Funktionen des Produktes $\omega\tau$. Ist die Frequenz in der Größenordnung von $1/\tau$, so hat die Defektladung während jeder halben Periode des elektromagnetischen Feldes genug Zeit, um die Position zu wechseln, wobei sie Energie vom

⁷ Nach Gleichung (2.64) ist diese Annahme nur für niedrige Defektkonzentrationen N_d gerechtfertigt. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Materialien ist die Defektkonzentration für die Anwendung von (2.62) hinreichend niedrig.

Feld aufnimmt, die sie an das Gitter weitergibt. Bei hohen Frequenzen ($\omega \gg 1/\tau$) können die Defekte dem alternierenden Feld kaum folgen und die Energieaufnahme ist vernachlässigbar. Die Defektdipole beeinflussen dann weder den Verlusttangens noch die relative Permittivität. Für Relaxationsraten $1/\tau$, die deutlich unterhalb des optischen Frequenzbereiches liegen, ist die relative Permittivität also durch die statische Permittivität ϵ_s gegeben: $\epsilon_r = \epsilon_\infty^{\text{rel}}/\epsilon_0 = \epsilon_s/\epsilon_0$. Bei niedrigen Frequenzen ($\omega \ll 1/\tau$) folgen die Defekte dem Feld nahezu instantan, die zeitliche Änderung des elektromagnetischen Feldes während eines Positionswechsels der Defektladung ist verschwindend und die Energieaufnahme ist entsprechend klein. In diesem Grenzfall beeinflussen die Defektdipole im wesentlichen nur den Realteil der Permittivität. Dieser ist um den Betrag $\Delta\epsilon$ gegenüber der Permittivität im Limes $\omega\tau \gg 1$ erhöht: $\epsilon_r = \epsilon_s^{\text{rel}}/\epsilon_0 = \epsilon_s/\epsilon_0 + \Delta\epsilon/\epsilon_0$.

Die Größe $\Delta\epsilon$ ist proportional zur Konzentration N_d der Defektdipole und proportional zu ihrer Polarisierbarkeit α_d . Die Polarisierbarkeit der Defektdipole wird durch das Dipolmoment p sowie durch die Wechselwirkung der Defektdipole untereinander und mit dem Gitter bestimmt. Aufgrund dieser Wechselwirkung sind α_d und $\Delta\epsilon$ Funktionen der Temperatur. Es wird häufig angenommen, daß α_d und $\Delta\epsilon$ wie T^{-1} mit der Temperatur variieren [9,62]:

$$\Delta\epsilon = N_d \alpha_d = \frac{\eta N_d p^2}{k_B T} \quad (2.64)$$

Hierbei ist η der in Abschnitt 2.2.3. eingeführte Feldkorrekturfaktor. Es sei darauf hingewiesen, daß die Gleichung (2.64) nicht für sehr tiefe Temperaturen gelten kann. Im Limes $T \rightarrow 0$ würde die Permittivität sonst divergieren.

Neben der Größe $\Delta\epsilon$ hängt auch die Relaxationszeit τ von der Temperatur ab. Da Relaxationsprozesse i. a. thermisch aktivierte Prozesse sind, gilt

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right), \quad (2.65)$$

wobei W die Aktivierungsenergie des Relaxationsprozesses (die Höhe der Potentialbarriere) ist. Die Konstante τ_0 wird durch die Wechselwirkung der Defektladung mit Phononen bestimmt. Wegen der starken, exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit ist der Verlusttangens eine nichtmonotone Funktion nicht nur der Frequenz sondern auch der Temperatur. Im Grenzfall $\omega\tau_0 \ll 1$ ist $\tan\delta$ maximal für $\omega\tau \approx 1$, d. h. nach (2.65) bei der durch $k_B T_{\text{max}} \approx -W/\ln(\omega\tau_0)$ gegebenen Temperatur. Das Maximum in $\tan\delta(T)$ wird in verschiedener Hinsicht von der Frequenz beeinflusst (s. Abb. 2.8). Mit wachsender Frequenz nimmt T_{max} zu, wird das Maximum aufgrund der $\omega\tau$ -Abhängigkeit des Verlusttangens breiter und wird die Höhe des Maximums aufgrund des Faktors $\Delta\epsilon(T)/\epsilon_r\epsilon_0$ kleiner. Für $\omega\tau_0 \gg 1$ ist $\tan\delta(T)$ am größten bei der Temperatur $k_B T_{\text{max}} \approx W$. In diesem Grenzfall ist weder die Lage noch die Breite des Maximums frequenzabhängig. Seine Höhe hingegen fällt wie ω^{-1} mit wachsender Frequenz ab. Im Limes $T \rightarrow 0$ verschwindet der Verlusttangens.

Die oben erwähnten Typen dielektrischer Relaxationsprozesse sind durch unterschiedliche Längenskalen (Dipolmomente), Aktivierungsenergien und Relaxationszeiten τ_0 charakterisiert. Sie sind deshalb in unterschiedlichen Frequenz- und Temperaturbereichen effektiv und liefern Maxima in $\tan\delta(f)$ und $\tan\delta(T)$ stark variierender Form. Z. B. beträgt bei der dipolaren

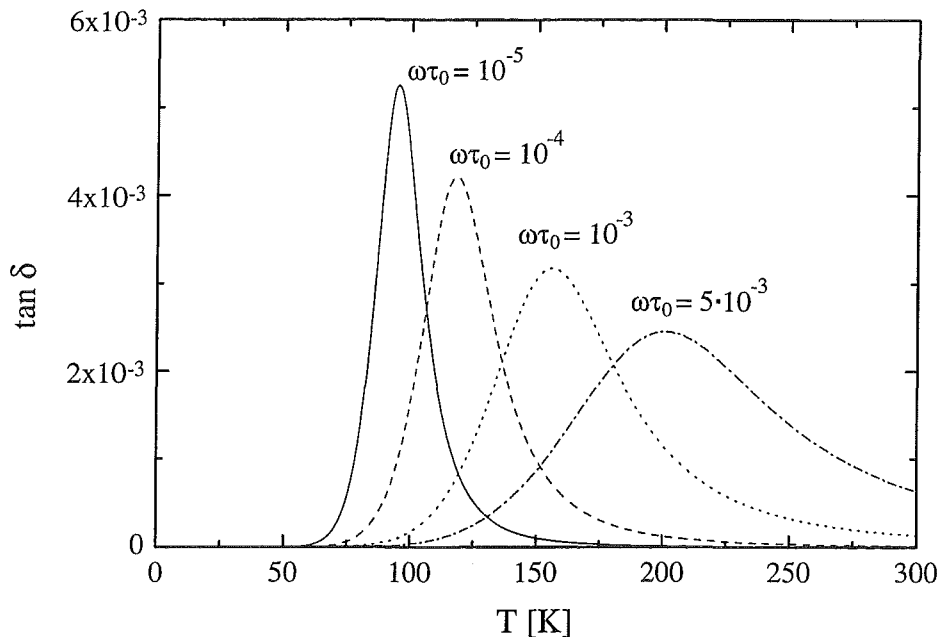


Abb. 2.8. Durch Defektdipolrelaxation bewirkte Verluste als Funktion der Temperatur. Der Verlusttangens ist mit Hilfe der Gleichungen (2.63) - (2.65) und mit den Parametern $W = 100$ meV ($W/k_B \approx 1100$ K), $\Delta\epsilon/\epsilon_r\epsilon_0 = 1/T$ (T in K) für verschiedene $\omega\tau_0$ -Werte ermittelt worden.

Relaxation (Prozesse vom Typ iii) die Aktivierungsenergie typischerweise 0.3 - 1 eV und die Relaxationszeit τ_0 etwa 10^{-13} s [9]. Somit beeinflussen dipolare Relaxationsprozesse die komplexe Permittivität im kHz- und MHz-Bereich. Große Beiträge zur Absorption im Mikrowellenbereich sind nur im Fall der lokalen Bewegung von Ionen auf Zwischengitterplätzen (Prozesse vom Typ iv) und im Fall der Farbzentrendipolrelaxation (Typ v) zu erwarten, da bei diesen Prozessen die Aktivierungsenergie sehr niedrig ist, nämlich $50 \text{ meV} < W < 0.1 \text{ eV}$ bei lokalen Ionenbewegungen und etwa 5 meV bei der Farbzentrendipolrelaxation [59,60,61]. Bei lokalen Ionenbewegungen ist die Relaxationszeit τ_0 in der Regel von der Größenordnung 10^{-13} s und gilt damit $\omega\tau_0 \ll 1$ sogar im Submillimeterwellenbereich [59,60]. Hingegen ist für die Farbzentrendipolrelaxation der Wert 10^{-6} s charakteristisch, d. h., es gilt $\omega\tau_0 \gg 1$ schon für Frequenzen oberhalb 1 MHz [61]. Die durch die unterschiedlichen W - und τ_0 -Werte bedingten starken Variationen der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlusttangens ermöglichen, aus experimentellen Daten z. B. für $\tan\delta(f)$ und $\tan\delta(T)$ Informationen über die Parameter W und τ_0 und somit über die mikroskopische Natur der Defektdipole zu erhalten.

Im Radiowellenbereich ist die dielektrische Relaxation ein weit verbreitetes Phänomen. Es gibt kaum ein dielektrisches Material, bei dem die Absorption elektromagnetischer Wellen für Frequenzen von 100 Hz bis über 1 MHz nicht durch Defektdipole beeinflusst oder sogar bestimmt wird. Eine ausführliche Übersicht über Dipolrelaxationsmechanismen, die in diesem Frequenzbereich effektiv sind, ist z. B. in [9,14] zu finden. Im Mikrowellenbereich tritt die dielektrische Relaxation insbesondere bei Materialien mit einer mikroskopisch stark ungeordneten Struktur, wie polykristalline Materialien, Mischkristalle und vor allem Gläser, auf [57,63].

Das oben dargestellte Modell der dielektrischen Relaxation, das auf der einfachen Debye-Formel (2.61) und auf den Gleichungen (2.64) - (2.65) für die Polarisierbarkeit bzw. die

Relaxationszeit basiert und im folgenden als das Debye-Modell bezeichnet wird, reicht häufig nicht aus, um experimentelle Daten für die Permittivität und den Verlusttangens quantitativ zu beschreiben. Tatsächlich liegen dem Debye-Modell eine Reihe von Voraussetzungen zugrunde, die nicht notwendigerweise erfüllt sein müssen. Beispielsweise ist oben stillschweigend angenommen worden, daß sich die Gleichgewichtspositionen, die durch die Defektladungen besetzt werden, energetisch auf dem gleichen Niveau befinden, d. h., daß das Potential, das die Defektladungen erfahren, symmetrisch ist. Ferner ist vorausgesetzt worden, daß alle Defektdipole eines bestimmten Typs durch einen bestimmten Wert der Aktivierungsenergie gekennzeichnet sind. Somit werden lokale Variationen der Potentialbarrierenhöhe, wie sie für amorphe Materialien (Gläser) typisch sind und auch bei Mischkristallen oder Keramiken auftreten können, nicht durch das Debye-Modell berücksichtigt. Außerdem muß die Größe $\omega\tau$ nicht unbedingt durch den Faktor $1/(1-i\omega\tau)$ in den Ausdruck für die komplexe Permittivität eingehen. Stattdessen kann z. B. $\epsilon \propto 1/(1-i\omega\tau)^\alpha$ gelten [64]. Eine Verallgemeinerung des Debye-Modells im Hinblick auf einige der erwähnten Sachverhalte stellt das im folgenden Abschnitt erläuterte Anderson-Halperin-Varma-Modell dar.

2.3.2 Anderson-Halperin-Varma-Modell

R. C. Zeller und R. O. Pohl haben bei einer Vielzahl von Gläsern ein anomales Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme beobachtet [65]. Dieses Verhalten haben P. W. Anderson, B. I. Halperin und C. M. Varma erfolgreich erklären können unter der Annahme, daß sich ein gewisser Bruchteil der Glasatome in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen befindet (s. Abb. 2.9) und daß die Form des Potentials starken lokalen Schwankungen unterworfen ist [66]. Auf der Grundlage ihres Modells (im folgenden kurz als AHV-Modell bezeichnet) sind seitdem experimentelle Daten für die Ultraschallabsorption [67], für die niederfrequente Raman-Streuung [68] und für die Absorption elektromagnetischer Wellen [69] in Gläsern diskutiert worden.

Im Rahmen des AHV-Modells gilt für den Verlusttangens [69]

$$\tan \delta = \frac{\eta N_d}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \iiint q^2 a^2 \cosh^{-2}(\Delta/2k_B T) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} n(a, \Delta, E) a^2 da d\Delta dE . \quad (2.66)$$

Die Funktion $n(a, \Delta, E)$ gibt hierbei die Häufigkeit der Doppelmuldenpotentiale mit dem Abstand zwischen den Gleichgewichtspositionen a , der Asymmetrie Δ und der Potentialbarrierenhöhe E an. N_d ist die gesamte Anzahl der sich in Doppelmuldenpotentialen befindenden Ionen pro Volumeneinheit (Defektdipolkonzentration) und q ist die Ionenladung. Die Relaxationszeit τ ergibt sich aus den Wahrscheinlichkeiten W_{12} und W_{21} für den Übergang eines Ions von der Position 1 zur Position 2 bzw. umgekehrt [69]:

$$\tau = (W_{12} + W_{21})^{-1} = 2\tau_0 \left\{ \frac{1}{\exp[E/k_B T] - 1} + \frac{1}{\exp[(\Delta + E)/k_B T] - 1} \right\}^{-1} \quad (2.67)$$

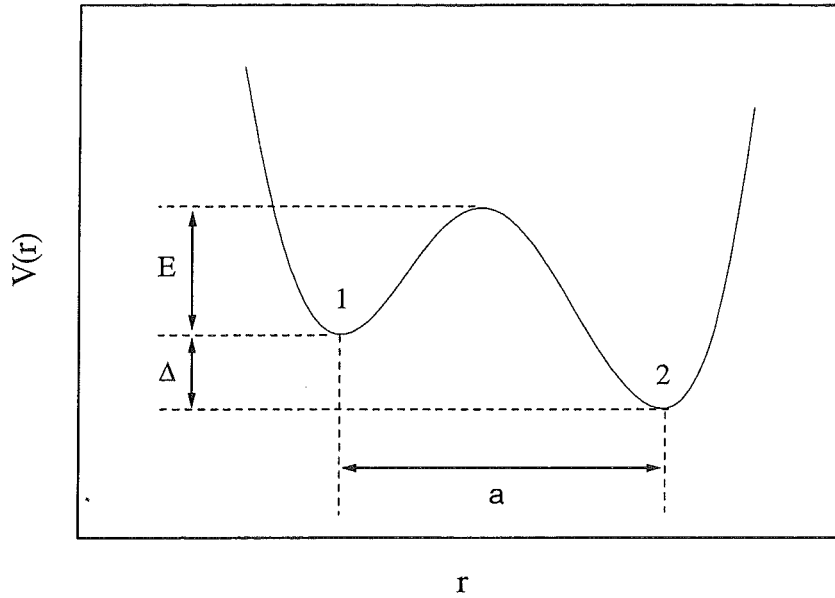


Abb. 2.9. Im Rahmen des AHV-Modells betrachtetes asymmetrisches Doppelmuldenpotential.

Der Ausdruck für den Verlusttangens (2.66) geht in den im Rahmen des Debye-Modells erhaltenen Ausdruck (2.63) über, falls alle Potentiale dieselben a -, Δ - und E -Werte besitzen,

$$n(a, \Delta, E) = n_a n_\Delta n_E \quad (2.68)$$

mit

$$n_a = \delta(a - a_0) / a_0^2, \quad n_\Delta = \delta(\Delta - \Delta_0), \quad n_E = \delta(E - E_0), \quad (2.69-71)$$

und die Asymmetrie Δ_0 des Potentials verschwindet ($\Delta_0 \rightarrow 0$). Eine endliche Verteilung n_a des Abstandes a der Gleichgewichtspositionen führt lediglich zu einer Änderung des Absolutwertes von $\tan\delta$. Die Asymmetrie Δ hingegen beeinflusst auch die Temperaturabhängigkeit der Verluste. Δ geht im wesentlichen durch den Faktor $\cosh^{-2}(\Delta/2k_B T)$ in den Ausdruck für den Verlusttangens ein. Dieser Faktor ist gleich Eins für $T \gg \Delta/k_B$, jedoch deutlich kleiner als Eins für $T \ll \Delta/k_B$. Entsprechend macht sich die Asymmetrie des Doppelmuldenpotentials durch einen starken Abfall der Verluste mit abnehmender Temperatur bei $T \approx \Delta/k_B$ bemerkbar (s. gepunktete Kurve in Abb. 2.10(b) und Abb. 2.11(b)). Eine endliche Verteilung n_Δ der Δ -Werte der einzelnen Potentiale führt zu einer Verbreiterung dieses Abfalles. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ geht $\cosh^{-2}(\Delta/2k_B T)$ und damit $\tan\delta$ exponentiell gegen Null. Eine Verschmierung der Verteilung n_E der Barrierenhöhen E wirkt sich für beliebige Temperaturen auf die T -Abhängigkeit der Verluste aus. Wie Abb. 2.10 zeigt, ist das für Relaxationsprozesse charakteristische Maximum in $\tan\delta(T)$ umso breiter und niedriger, je breiter die Verteilungsfunktion n_E ist.

Um den Einfluß der Verteilung n_E auf den Verlusttangens genauer diskutieren zu können, wird im folgenden angenommen, daß alle Potentiale die gleichen a - und Δ -Werte besitzen, und für n_E die Funktion

$$n_E = \begin{cases} n_0 + n'_E E & , \quad \text{für } E \leq W \\ 0 & , \quad \text{für } E > W \end{cases} \quad (2.72)$$

gewählt (s. auch Abb. 2.11(a)). Diese beschreibt den für Gläser realistischen Fall einer breiten Verteilung von Potentialbarrierenhöhen mit einer maximalen Barrierenhöhe W [66] und ermöglicht, einfache Näherungsformeln für die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des Verlusttangens herzuleiten. Ferner wird $\omega\tau_0 \ll 1$ vorausgesetzt.

Aufgrund der starken E -Abhängigkeit der Relaxationszeit ist der Integrand in (2.66) durch ein scharfes Maximum charakterisiert, dessen Lage durch die Bedingung $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2) \approx 0.5$ festgelegt ist, d. h., das sich bei $E \approx -k_B T \ln(\omega\tau_0)$ befindet. Im Temperaturbereich $k_B T \ll -E_{\max}/\ln(\omega\tau_0)$ tragen deshalb nur Potentialbarrieren der Höhe $E \approx -k_B T \ln(\omega\tau_0)$ zum Verlusttangens bei, vorausgesetzt, die Verteilung n_E ist wie die durch (2.72) gegebene derart breit, daß $\omega\tau_0 \exp(E_{\min}/k_B T) \ll 1$ und $\omega\tau_0 \exp(E_{\max}/k_B T) \gg 1$, wobei $E_{\min}$ und $E_{\max}$ die minimale bzw. maximale Barrierenhöhe sind ($E_{\min} = 0$ und $E_{\max} = W$ im Fall der Verteilung (2.72)). Im Integranden kann die Funktion n_E also durch ihren Wert bei $E \approx -k_B T \ln(\omega\tau_0)$ ersetzt werden. Dann hängt der Integrand nur durch $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)$ von E ab. Ausführen der E -Integration liefert den Faktor $k_B T$. Mit Gl. (2.72) und $p = qa_0$ ergibt sich damit

$$\tan \delta \approx \frac{\eta N_d p^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \cosh^{-2}(\Delta_0/2k_B T) [n_0 - n'_E k_B T \ln(\omega\tau_0)] \quad \text{für } k_B T \ll -W/\ln(\omega\tau_0) \quad (2.73)$$

Für $\Delta_0 \ll k_B T \ll -W/\ln(\omega\tau_0)$ nimmt der Verlusttangens demnach linear mit wachsender Temperatur zu. Diese spezielle T -Abhängigkeit ist unmittelbar eine Folge der gewählten linearen E -Abhängigkeit der Verteilungsfunktion n_E . Allgemein liefert die Verteilung $n_E \propto E^n$ die Temperaturabhängigkeit $\tan \delta \propto T^n$.

Für $k_B T \gg -E_{\max}/\ln(\omega\tau_0)$ ist $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)$ maximal in einem Integrationsbereich, in dem die Funktion n_E identisch gleich Null ist. Entsprechend kann im Integranden der Faktor $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)$ durch $\omega\tau$ ersetzt werden. Im Fall der Verteilungsfunktion (2.72) erhält man unter Voraussetzung von $\Delta_0 \ll W$, $k_B T \ll W$ und $k_B T \ll n_0/n'_E$

$$\tan \delta \approx \frac{\eta N_d p^2}{\epsilon_r \epsilon_0} [n_0 + n'_E W] \omega\tau_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad \text{für } k_B T \gg -W/\ln(\omega\tau_0) \quad (2.74)$$

In diesem Temperaturbereich führt die starke Abnahme der Relaxationszeit τ mit wachsender Temperatur somit zu einer starken Abnahme der Verluste. $\tan \delta$ besitzt also ein Maximum bei $k_B T \approx -W/\ln(\omega\tau_0)$. Im Fall einer Verteilungsfunktion, die nicht bei $E = W$ abrupt verschwindet, sondern „langsam“ gegen Null geht, wie bei den in Abb. 2.10(a) gezeigten Gauß-Kurven, ist der Abfall des Verlusttangens nur unwesentlich schwächer (vergleiche die Kurven in Abb. 2.11(b) mit denen in Abb. 2.10(b)).

Die Abb. 2.11(b) zeigt den mittels der einfachen Verteilungsfunktion (2.72) berechneten Temperaturverlauf des Verlusttangens für verschiedene Frequenzen. Wie beim Debye-Modell wird das Maximum in $\tan \delta(T)$ mit zunehmender Frequenz niedriger und breiter und die Temperatur $T_{\max}$, bei der es auftritt, wird größer. Die Änderung seiner Höhe ist allerdings deutlich schwächer als beim Debye-Modell (vergleiche Abb. 2.11(b) mit Abb. 2.8). Tatsäch-

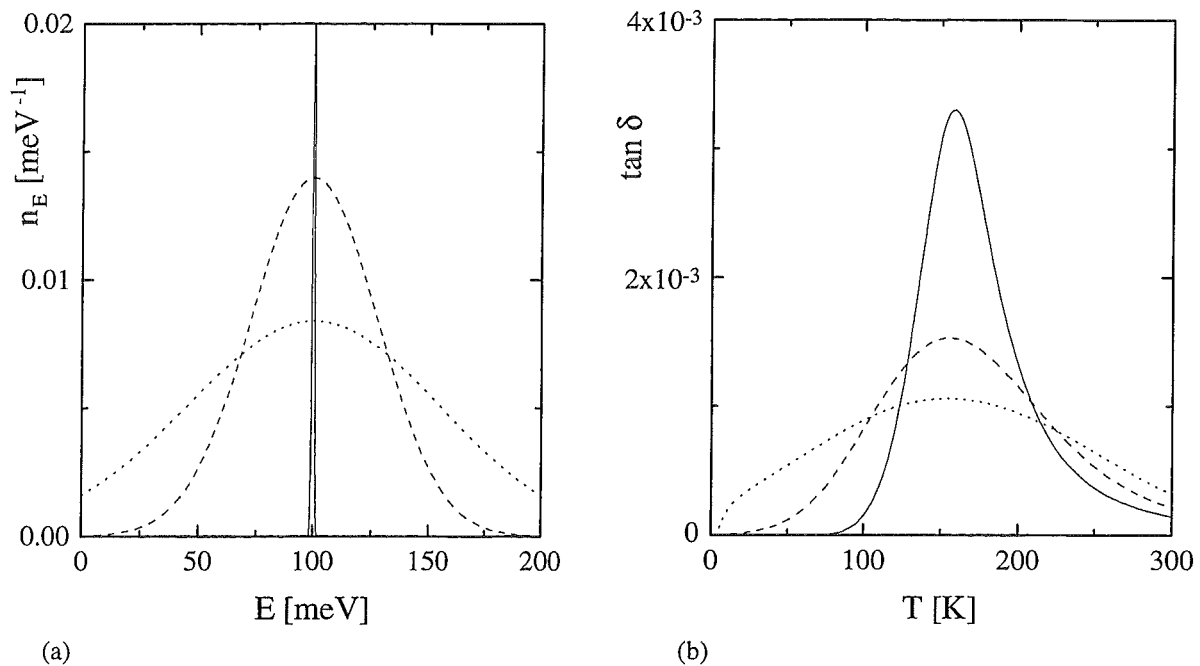


Abb. 2.10. (a) Gaußförmige Verteilungen n_E der Potentialbarrierenhöhe E : $n_E \propto \exp[-(E-W)^2/E_0^2]$ mit $W = 100$ meV ($W/k_B \approx 1100$ K), $E_0 \rightarrow 0$ (durchgezogene Kurve), $E_0 = 40$ meV (gestrichelte Kurve) und $E_0 = 80$ meV (gepunktete Kurve). (b) Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens berechnet mittels der Gleichungen (2.66) - (2.70), mit den in (a) gezeigten Verteilungen n_E , mit $\Delta_0 = 1.3$ meV ($\Delta_0/k_B = 15$ K), $\Delta\epsilon/\epsilon_r\epsilon_0 = 1/T$ (T in K) und $\omega\tau_0 = 10^{-3}$.

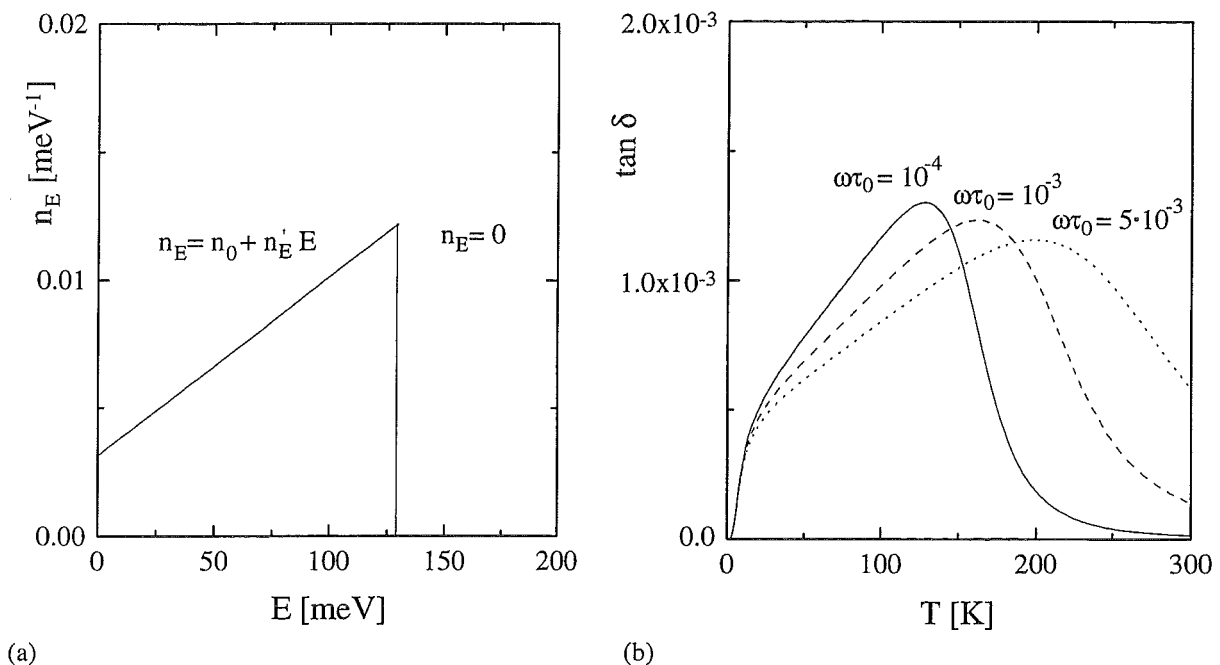


Abb. 2.11. (a) Einfache Verteilungsfunktion n_E mit einer maximalen Potentialbarrierenhöhe W : $W = 130$ meV ($W/k_B = 1500$ K), $n_0 = 3.15 \cdot 10^{-3}$ meV^{-1} , $n'_E = 7 \cdot 10^{-5}$ meV^{-2} . (b) Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens berechnet mittels der Gleichungen (2.66) - (2.70), mit der in (a) gezeigten Verteilung n_E , mit $\Delta_0 = 1.3$ meV ($\Delta_0/k_B = 15$ K), $\Delta\epsilon/\epsilon_r\epsilon_0 = 1/T$ (T in K) und für verschiedene $\omega\tau_0$ -Werte.

lich ist die Frequenzabhängigkeit des Verlusttangens für $T < T_{\max}$ nach Gl. (2.73) durch den Faktor $-n_E' \ln(\omega\tau_0)$ gegeben. Demnach ist die Änderung der Höhe des Maximums umso schwächer, je kleiner der Parameter n_E' ist, d. h., je breiter die Verteilung der Potentialbarrierenhöhe ist. Nach dem Debye-Modell hingegen variieren die Verluste stets wie ω^{-1} mit der Frequenz für $T < T_{\max}$. Lediglich für $T > T_{\max}$ liefern beide Modelle die gleiche Frequenzabhängigkeit, nämlich $\tan\delta \propto \omega$.

Das AHV-Modell enthält eine Vielzahl von Parametern, die für die meisten Materialien a priori nicht bekannt sind (Asymmetrie des Doppelmuldenpotentials, Verteilung der Potentialbarrierenhöhe, usw.). Aufgrund der großen Parameterzahl scheint es stets möglich zu sein, experimentelle Daten für die Temperatur- oder Frequenzabhängigkeit des Verlusttangens mit Hilfe des AHV-Modells durch geeignete Wahl der Parameter zu beschreiben. Dies würde allerdings bedeuten, daß die Überprüfbarkeit dieses Modells zweifelhaft ist. Es sei aber betont, daß das AHV-Modell Aussagen über den Temperatur- und Frequenzverlauf der Verluste macht, die nicht von der genauen Wahl der Parameter abhängen und die für dieses Modell spezifisch sind. Beispielsweise impliziert die Asymmetrie des Potentials eine deutliche, fast sprunghafte Änderung der Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens bei einer bestimmten Temperatur ($T \approx \Delta/k_B$). Die Verteilung der Potentialbarrierenhöhe legt die Breite des Relaxationsmaximums in $\tan\delta(T)$ und gleichzeitig die Frequenzabhängigkeit seiner Höhe fest. Darüberhinaus betreffen die Voraussagen des AHV-Modells nicht nur die Absorption elektromagnetischer Wellen sondern auch andere Materialeigenschaften, wie z. B. die spezifische Wärme, die Ultraschallabsorption und die Raman-Streuung (s. o.). Es ist also möglich, das AHV-Modell durch Vergleich mit dem Experiment zu überprüfen, und es ist sinnvoll, dieses Modell anzuwenden, um Informationen über die Natur der Defektdipole in den betrachteten Materialien zu erhalten.

2.3.3 Gleichstromleitfähigkeit

Eine Defektladung ist weder an eine bestimmte Gleichgewichtsposition noch an ein bestimmtes Doppelmuldenpotential gänzlich gebunden. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Defektladung, wie z. B. eine Fehlstelle oder ein Zwischengitterion, die sie umgebenden stets endlichen Potentialbarrieren überwindet, ist nie gleich Null. Ein elektrisches Gleichfeld bewirkt also immer einen endlichen Teilchenfluß (Ionen- oder Elektronenleitung) [62]. Die hieraus resultierende Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} beträgt z. B. für elektrokeramische Materialien $10^{-15} \Omega^{-1}m^{-1}$ bis $10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$ bei Raumtemperatur und nimmt in der Regel exponentiell mit fallender Temperatur ab. Für die durch elektrische Leitung verursachte Absorption elektromagnetischer Wellen gilt

$$\tan\delta = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2.75)$$

(s. Gl. (2.18)). Hiernach nimmt der Verlusttangens mit fallender Frequenz und steigender Temperatur zu. Aus diesem Grund bestimmt die elektrische Leitung (im wesentlichen die Ionenleitung) bei vielen Dielektrika die Dissipation bei niedrigen Frequenzen ($f < 1$ kHz) und hohen Temperaturen ($T \gg 300$ K) [62]. Im Mikrowellenbereich und für $T \leq 300$ K ist dieser

Beitrag zu den Verlusten jedoch meistens vernachlässigbar. Beispielsweise folgt aus Gl. (2.75) mit $\epsilon_r = 20$ und $\sigma_{dc} \leq 10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$ für die Raumtemperaturverluste bei 10 GHz: $\tan\delta \leq 10^{-11}$. Die tatsächlich beobachteten Verlusttangenswerte sind mehr als sechs Größenordnungen höher ($\tan\delta \approx 10^{-5}$ im Fall von Saphir; dies ist der niedrigste bisher gemessene $\tan\delta$ -Wert)⁸.

Mit Ausnahme der elektrischen Leitung können alle Mechanismen, die in diesem Kapitel diskutiert worden sind, nennenswerte Beiträge zur Absorption im Mikrowellenbereich leisten. Entsprechend ist der Verlusttangens i. a. eine Summe vieler Terme. Welche Mechanismen dominieren, hängt, wie schon angedeutet, von verschiedenen Faktoren ab, nämlich von der Kristallstruktur, von der Konzentration und Art der Defekte, von der Temperatur und von der Frequenz. Die unterschiedlichen Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten des Verlusttangens, die von den verschiedenen Modellen vorausgesagt werden, ermöglichen, aus experimentellen Daten für $\tan\delta(T)$ und $\tan\delta(f)$ auf die Natur der dominierenden Absorptionsmechanismen zu schließen.

⁸ Während bei Dielektrika die Mikrowellenverluste kaum durch die Gleichstromleitfähigkeit beeinflusst werden, wird bei Halbleitern (Diamant, Si, Ge) der Verlusttangens sogar im Submillimeterwellenbereich durch σ_{dc} bestimmt [29].

3 Theorie: Mikrowellenabsorption in Normal- und Supraleitern

3.1 Grundbegriffe

In Abschnitt 2.1 ist die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in dielektrischen Medien diskutiert worden. Die Maxwell-Gleichungen (2.1-4) sind gelöst worden mit Hilfe der Materialgleichungen (2.5-7) und unter Voraussetzung eines isotropen, nichtmagnetischen Mediums, das den Halbraum $z > 0$ ausfüllt und eine ebene Oberfläche bei $z = 0$ besitzt. Für eine senkrecht auf die Oberfläche einfallende ebene elektromagnetische Welle mit parallel zur x-Achse orientiertem elektrischen Feld $E(z,t)$ und parallel zur y-Achse orientiertem magnetischen Feld $H(z,t)$ hat sich

$$E(z,t) = E_0 e^{i(\gamma z - \omega t)}, \quad H(z,t) = \frac{\gamma}{\omega \mu_0} E(z,t) \quad (2.12-13)$$

ergeben, wobei die Ausbreitungskonstante γ durch

$$\begin{aligned} \gamma^2 &= i\omega\mu_0(\sigma - i\omega\epsilon) \\ &= \omega\mu_0(\omega\epsilon' - \sigma'') \left[1 + i \frac{\omega\epsilon'' + \sigma'}{\omega\epsilon' - \sigma''} \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

gegeben ist. Da diese Gleichungen für beliebige Werte der komplexen Permittivität ϵ und der komplexen Leitfähigkeit σ hergeleitet worden sind, gelten sie nicht nur für Dielektrika sondern auch für leitende Materialien (z. B. für Metalle im normal- oder supraleitenden Zustand). Entsprechend kann der Imaginärteil von γ^2 oder der durch

$$\tan \delta \equiv \frac{\omega\epsilon'' + \sigma'}{\omega\epsilon' - \sigma''} \quad (2.15)$$

definierte Verlusttangens verwandt werden, um die Mikrowellenabsorption sowohl in Dielektrika als auch in Normal- und Supraleitern zu beschreiben.

Bei dielektrischen Medien kann die Leitfähigkeit im Ausdruck für die Ausbreitungskonstante in der Regel vernachlässigt werden und ist der Verlusttangens meist deutlich kleiner als Eins (s. Abschnitt 2.3.3):

$$\gamma \approx \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon'} \left(1 + i \frac{\tan \delta}{2} \right) \quad (2.16)$$

Demnach ist die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes im Material, die durch den Imaginärteil von γ bestimmt wird ($E(z,t)$ und $H(z,t)$ sind bei $z = 1/\gamma''$ um den Faktor $1/e$ kleiner als an der Oberfläche), deutlich größer als die mit dem Realteil von γ zusammenhängende Wellenlänge. Bei normal- und supraleitenden Medien hingegen wird die Ausbreitungskonstante durch die Leitfähigkeit dominiert ($\sigma' \gg \omega\epsilon''$, $\sigma'' \gg \omega\epsilon'$):

$$\gamma^2 \approx i\omega\mu_0\sigma \quad (3.1)$$

Die Eindringtiefe ist damit höchstens von der Größenordnung der Wellenlänge⁹, d. h., das elektromagnetische Feld ist innerhalb eines dünnen Bereiches an der Oberfläche konzentriert (Skinschicht). Beispielsweise beträgt die Eindringtiefe im Fall von Kupfer etwa 300 nm bei Raumtemperatur und $f = 10$ GHz [70]. Lediglich für Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz, die im optischen Bereich liegt, gilt $|\omega\epsilon| > |\sigma|$ und verhält sich ein Leiter wie ein Dielektrikum [71].

Um der bei leitenden Medien starken Konzentration des Feldes an der Oberfläche Rechnung zu tragen, wird der Einfluß eines Leiters auf einfallende Mikrowellen üblicherweise durch die Oberflächenimpedanz Z_s charakterisiert [71]. Der Verlusttangens wird nur im Zusammenhang mit Dielektrika benutzt. Für die in Abschnitt 2.1 gewählte Geometrie (senkrechter Einfall einer ebenen Welle auf eine ebene Oberfläche, $E(z,t)$ parallel zur x-Achse und $H(z,t)$ parallel zur y-Achse) ist die Oberflächenimpedanz durch

$$Z_s \equiv \frac{E(z=0)}{H(z=0)} \quad (3.2)$$

definiert. Hierbei sind $E(z=0)$ und $H(z=0)$ das komplexe elektrische bzw. magnetische Feld an der Oberfläche. Bei schrägem Einfall sind $E(z=0)$ und $H(z=0)$ zu ersetzen durch ihre Komponenten parallel zur Oberfläche. Die Komponenten senkrecht zur Oberfläche werden nicht berücksichtigt.

Nach dem Faraday-Henry-Gesetz (2.1) und dem Ampere-Maxwell-Gesetz (2.2) sind die Gleichungen

$$Z_s = -\frac{i\omega\mu_0}{H(z=0)} \int_0^\infty dz H(z) = \frac{E(z=0)}{\int_0^\infty dz j(z)} \quad (3.3)$$

äquivalent zur Definition der Oberflächenimpedanz (3.2), falls der Verschiebungsstrom $\epsilon \partial E/\partial t$ vernachlässigt werden kann, d. h. für Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz. Obgleich Z_s also durch das Verhältnis des elektrischen und magnetischen Feldes an der Oberfläche bestimmt wird, geht das magnetische Feld $H(z,t)$ bzw. die Stromdichte $j(z,t)$ im gesamten vom Leiter ausgefüllten Raum in die Oberflächenimpedanz ein, hängt Z_s damit von den Eigenschaften des gesamten Mediums ab. Die Skinschicht leistet dabei den größten Beitrag zur Oberflächenimpedanz.

Der Realteil R_s und der Imaginärteil $-X_s$ der komplexen Oberflächenimpedanz,

⁹ Ist die Leitfähigkeit reell, so sind der Real- und Imaginärteil der Ausbreitungskonstante gleich ($\gamma' = \gamma'' = (\omega\mu_0\sigma/2)^{1/2}$). Bei endlichem Imaginärteil der Leitfähigkeit gilt $\gamma'' > \gamma'$.

$$Z_s \equiv R_s - iX_s, \quad (3.4)$$

können zur Berechnung weiterer häufig betrachteter Größen verwandt werden. Die an der Oberfläche absorbierte mittlere Leistung P pro Flächeneinheit ergibt sich aus dem zeitlich gemittelten Realteil des Poynting-Vektors und ist somit proportional zum Realteil von Z_s :

$$P = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\left(\vec{E}(z=0) \times \vec{H}^*(z=0) \right) \cdot \hat{z} \right] = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[E(z=0) \cdot H^*(z=0) \right] = \frac{1}{2} R_s |H(z=0)|^2 \quad (3.5)$$

R_s beschreibt demnach die Mikrowellenverluste in Normal- und Supraleitern und wird als Oberflächenwiderstand bezeichnet.

Der Imaginärteil der Oberflächenimpedanz $-X_s$ ist die Oberflächenreaktanz. Aus dieser ergibt sich die Eindringtiefe λ [72]:

$$\lambda \equiv \operatorname{Re} \frac{1}{H(z=0)} \int_0^\infty dz H(z) = -\frac{1}{\omega \mu_0} \operatorname{Im} Z_s = \frac{X_s}{\omega \mu_0} \quad (3.6)$$

Während bei Supraleitern das Abklingverhalten der elektromagnetischen Welle meist durch die Eindringtiefe beschrieben wird, wird bei Normalleitern häufig die Skintiefe δ benutzt¹⁰ [73]:

$$\frac{1}{\delta} \equiv \operatorname{Re} \frac{H(z=0)}{\int_0^\infty dz H(z)} = \omega \mu_0 \operatorname{Im} \frac{1}{Z_s} = \gamma'' \quad (3.7)$$

Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenimpedanz und der Leitfähigkeit folgt unmittelbar aus den Gleichungen (2.12-13) und (2.14) für die Felder $E(z,t)$ und $H(z,t)$ bzw. für die Ausbreitungskonstante γ :

$$Z_s = \frac{\omega \mu_0}{\gamma} = \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{i\sigma}} \quad (3.8)$$

Diese einfache Relation ist nicht allgemein sondern nur im Rahmen der vielen in ihre Herleitung eingehenden Annahmen gültig. Eine dieser Annahmen, die im folgenden genauer betrachtet wird, ist die Materialgleichung

$$\vec{j}(\vec{r}) = \sigma \vec{E}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Diese beschreibt eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte von der elektrischen Feldstärke. Eine solche Abhängigkeit kann in der Regel nur im Limes verschwindenden Feldes vorausgesetzt werden ($E \rightarrow 0$, $H \rightarrow 0$). Im Fall einer nichtlinearen Beziehung zwischen j und E können die Gleichungen (2.7) und (3.8) dennoch verwandt werden, falls die Leitfähigkeit und die Oberflächenimpedanz als feldabhängige Größen angesehen werden. In dieser Arbeit wird $Z_s(E, H)$ als nichtlineare Oberflächenimpedanz bezeichnet im Gegensatz zur linearen Oberflächenimpedanz $Z_s(E \rightarrow 0, H \rightarrow 0)$.

¹⁰ Die Eindringtiefe und die Skintiefe stimmen näherungsweise überein, falls der Oberflächenwiderstand klein verglichen mit der Oberflächenreaktanz ist.

Der Materialgleichung (2.7) liegt ferner die Vorstellung zugrunde, daß der Strom an einer Stelle $\vec{r}$ im Leiter durch das elektrische Feld an genau dieser Stelle bestimmt wird (lokale Strom-Feld-Beziehung). Der Strom an der Stelle $\vec{r}$ wird jedoch i. a. durch das Feld im gesamten Leiter verursacht (nichtlokale Strom-Feld-Beziehung):

$$\vec{j}(\vec{r}) = \int d^3r' \sigma(\vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') \quad (3.9)$$

(σ ist hier die Leitfähigkeit pro Volumeneinheit). Die Translationsinvarianz des Mediums parallel zur Oberfläche - Homogenität vorausgesetzt - läßt sich ausnutzen, um (3.9) zu vereinfachen:

$$j(z) = \int_0^\infty dz' \sigma(z, z') E(z') , \quad (3.10)$$

$$\sigma(z, z') = \int_{-\infty}^\infty dx' \int_{-\infty}^\infty dy' \sigma(x - x', y - y', z, z') .$$

Aufgrund der Anwesenheit der Oberfläche ist das betrachtete System aber nicht in z-Richtung translationsinvariant. Deshalb kann nur im lokalen Limes die Abhängigkeit der nichtlokalen Leitfähigkeit $\sigma(z, z')$ von der Differenz $z - z'$ a priori angenommen werden,

$$\sigma_{\text{lok}}(z, z') = \sigma \cdot \delta(z - z') , \quad (3.11)$$

und nimmt die Materialgleichung (3.10) die Form des Ohmschen Gesetzes (2.7) an.

Bei einer nichtlokalen Strom-Feld-Beziehung ist die Streuung der Ladungsträger an der Oberfläche zu berücksichtigen. Das gängige Modell dieser Streuung unterscheidet zwischen spiegelnder und diffuser Reflektion [74,75,76]. Im Fall der spiegelnden Reflektion leisten die aus z' stammenden Ladungsträger einen Beitrag zur Stromdichte bei z unabhängig davon, ob sie den Ort z direkt oder erst nach einer spiegelnden Reflektion an der Oberfläche erreichen. Für die Oberflächenimpedanz ergibt sich dann [74]

$$Z_s = -\frac{i\omega\mu_0}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{dq}{q^2 - i\omega\mu_0\sigma(q)} , \quad (3.12)$$

wobei $\sigma(q)$ die Fourier-Transformierte von $\sigma(z)$ ist (q ist der Betrag des Wellenvektors der elektromagnetischen Welle). Im Fall der diffusen Reflektion verlieren die an der Oberfläche gestreuten Ladungsträger den infolge der Beschleunigung durch das Feld gewonnenen Impuls und tragen damit nicht zur Stromdichte am Ort z bei. Der Ausdruck für die Oberflächenimpedanz bei diffuser Reflektion lautet [74,75]:

$$Z_s = -i \frac{\omega\mu_0\pi}{\int_0^\infty dq \ln \left(1 - \frac{i\omega\mu_0\sigma(q)}{q^2} \right)} \quad (3.13)$$

Die Annahme der diffusen Reflektion wird von mehreren Autoren [77,78] durch eine Oberflächenrauigkeit, deren Skala mit der de Broglie-Wellenlänge der Ladungsträger

vergleichbar ist, begründet. Entsprechend sollte die Annahme der spiegelnden Reflektion bei glatten Oberflächen gerechtfertigt sein. Es sei allerdings betont, daß diese phänomenologische Behandlung der Oberflächenstreuung der Ladungsträger nicht ausreicht, um den Einfluß von Oberflächendefekten, wie beispielsweise die Rauigkeit, auf die Oberflächenimpedanz zu beschreiben. Tatsächlich gehen die Parameter, die die Eigenschaften der Defekte charakterisieren (z. B. die Orientierung, Form und Tiefe der Furchen im Fall der Rauigkeit), nicht in den Ausdruck für Z_s (3.13) ein.

Die Auswirkungen der Oberflächenrauigkeit auf den Oberflächenwiderstand von Normalleitern sind im lokalen Limes von S. P. Morgan [79] und unter Berücksichtigung nichtlokaler Effekte von L. A. Falkovskii [80] untersucht worden. Die numerischen Ergebnisse von S. P. Morgan lassen sich durch eine einfache Fitformel in guter Näherung darstellen [81,82]:

$$\frac{R_{s, \text{rauh}}}{R_s} = 1 + \frac{2}{\pi} \arctan \left[1.4 \left(\frac{\xi_{\text{eff}}}{\delta} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

Hierbei ist R_s der Oberflächenwiderstand eines Normalleiters mit glatter Oberfläche, δ ist die Skintiefe und ξ_{eff} kennzeichnet die effektive rms Rauigkeit ¹¹,

$$\xi_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{X_P} \int_0^{X_P} \xi^2(x) dx} \quad (3.15)$$

Der Einfluß der Rauigkeit auf die Oberflächenimpedanz von Supraleitern wird von Z. Wu und L. E. Davis [83] diskutiert. In [84] werden Normalleiter mit vom Abstand zur Oberfläche abhängender Leitfähigkeit betrachtet, um Oberflächenschichten hoher Resistivität, wie z. B. oxidierte Oberflächen, zu simulieren. Wichtigstes Ergebnis all dieser Rechnungen ist, daß sich Oberflächendefekte und insbesondere die Oberflächenrauigkeit nur dann stark auf die Oberflächenimpedanz auswirken, wenn die Dicke der degradierten Oberflächenschicht wenigstens in der Größenordnung der Skintiefe ist, bzw. wenn $\xi_{\text{eff}} \geq \delta$.

Zwei der Annahmen, die der Beziehung (3.8) zwischen der Leitfähigkeit und der Oberflächenimpedanz zugrunde liegen und häufig nicht erfüllt sind, seien noch erwähnt. Gl. (3.8) ist hergeleitet worden unter den Voraussetzungen, daß der Leiter den Halbraum $z > 0$ ausfüllt und daß seine Leitfähigkeit isotrop ist. Insbesondere bei hochtemperatursupraleitenden Materialien ist die supraleitende Probe jedoch meistens eine dünne Schicht (die Dicke beträgt typischerweise 100 - 500 nm), die auf einem dielektrischen Substrat abgeschieden wurde. Die Transporteigenschaften epitaktischer HTSL-Filme sind stark anisotrop (s. Abschnitt 3.3.1).

Bei einer endlichen Dicke d des leitenden Mediums kann die Verteilung des elektromagnetischen Feldes im Leiter nicht durch die Gleichungen (2.12-13) beschrieben werden. In Anhang A werden Ausdrücke für $E(z)$ und $H(z)$ angegeben, die für beliebige Werte der Dicke d und der Leitfähigkeit σ gelten. Im Grenzfall $\sigma' \ll \sigma''$ lassen sich diese Ausdrücke stark vereinfachen und gilt für den Oberflächenwiderstand $R_{s, \text{eff}}$ [85]

$$\frac{R_{s, \text{eff}}}{R_s} = \coth(d/\lambda) + \frac{d/\lambda}{\sinh^2(d/\lambda)} \quad (3.16)$$

¹¹ Es wird hier angenommen, daß die Rauigkeit eine periodische Funktion des Ortes mit der Periode X_P ist.

sowie für die Oberflächenreaktanz $X_{s,\text{eff}}$ [85]

$$\frac{X_{s,\text{eff}}}{X_s} = \coth(d/\lambda), \quad (3.17)$$

wobei R_s , X_s und λ der Oberflächenwiderstand, die Oberflächenreaktanz und die Eindringtiefe im Limes $d \rightarrow \infty$ sind. Es sei bemerkt, daß im supraleitenden Zustand für Temperaturen nicht nahe der kritischen Temperatur die Bedingung $\sigma' \ll \sigma''$ in der Regel erfüllt ist (s. Abschnitt 3.3.2). Grundsätzlich sind die R_s - und X_s -Werte eines realen Leiters endlicher Dicke größer als die im Grenzfall $d \rightarrow \infty$. Der effektive Oberflächenwiderstand $R_{s,\text{eff}}$ und die effektive Oberflächenreaktanz $X_{s,\text{eff}}$ weichen allerdings nur dann wesentlich von $R_s(d \rightarrow \infty)$ bzw. $X_s(d \rightarrow \infty)$ ab, wenn die Dicke d kleiner oder wenigstens gleich der Eindringtiefe λ ist.

Die Oberflächenimpedanz eines anisotropen Materials wird in [73] behandelt. Im einfachen Fall eines Mediums mit einer parallel zur Oberfläche richtungsunabhängigen Leitfähigkeit $\sigma_{\parallel}$ können - bei verschwindender Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche - die Ausdrücke für die Oberflächenimpedanz (3.8), (3.12) und (3.13) verwandt werden, vorausgesetzt, die Leitfähigkeit σ wird durch $\sigma_{\parallel}$ ersetzt. Die Komponente des Leitfähigkeitstensors $\sigma_{\perp}$ senkrecht zur Oberfläche geht selbst unter Berücksichtigung nichtlokaler Effekte nicht in Z_s ein. Wie in Abschnitt 3.3.1 näher erläutert wird, besitzen Hochtemperatursupraleiter, z. B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, eine ausgeprägte Schichtstruktur. Parallel zu den Schichten - gemeint sind die CuO_2 -Ebenen (a,b-Ebenen) - sind die Transporteigenschaften dieser Materialien nahezu isotrop [94]. Hingegen unterscheidet sich die Leitfähigkeit senkrecht zu diesen Ebenen (in c-Richtung) deutlich von der in a,b-Richtung. Bei den in dieser Arbeit betrachteten HTSL-Proben sind die CuO_2 -Ebenen stets parallel zur Oberfläche (c-Achsen orientierte Filme). Dies erleichtert die Diskussion der Oberflächenimpedanz dieser Materialien erheblich.

3.2 Normalleiter

In diesem dritten Kapitel steht die Diskussion der Mikrowellenverluste in supraleitenden Materialien im Vordergrund. Dennoch werden zunächst die Mikrowelleneigenschaften von Normalleitern betrachtet. Es wird sich zeigen, daß Normal- und Supraleiter im Hinblick auf ihr elektrodynamisches Verhalten viele Gemeinsamkeiten besitzen. Das Studium der Oberflächenimpedanz von Normalleitern erleichtert deshalb das Verständnis der Mikrowellenabsorption in Supraleitern.

Die Mikrowellenleitfähigkeit von Metallen oder hochtemperatursupraleitenden Materialien unterscheidet sich bei Raumtemperatur nicht von der Gleichstromleitfähigkeit, die nach P. Drude durch [27]

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{\tau}{\mu_0\lambda_p^2} = \frac{\ell}{\mu_0 v_F \lambda_p^2} \quad (3.18)$$

gegeben ist, wobei n für die Ladungsträgerkonzentration (Elektronenkonzentration) steht, m die effektive Masse der Ladungsträger kennzeichnet und λ_p sowie v_F die Plasmawellenlänge bzw. die Fermi-Geschwindigkeit sind. τ ist die Relaxationszeit. Anschaulich ausgedrückt, ist dies die mittlere Zeit, die zwischen zwei Streuprozessen vergeht (kurz: Streuzeit). Die freie Weglänge ℓ gibt die mittlere Strecke, die ein Ladungsträger zwischen zwei Streuprozessen zurücklegt, an, $\ell = v_F\tau$. Mögliche Streuprozesse sind z. B. die Streuung von Elektronen an Phononen, an Elektronen oder an Störstellen.

Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Streuung führen zu einer temperaturabhängigen Relaxationszeit. Nach der Bloch-Grüneisen-Theorie gilt für die durch Phononenstreuung verursachte Relaxationsrate [31]

$$\frac{1}{\tau_{\text{el-pho}}} = \frac{1}{\mu_0\lambda_p^2} \frac{K}{\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} dz \frac{e^z z^5}{(e^z - 1)^2} \quad (3.19)$$

(θ_D ist die Debye-Temperatur, K ist eine Konstante; für Kupfer ist $\theta_D = 330$ K und $\lambda_p = 18.3$ nm [70]). Für $T \approx \theta_D$ liefert Gl. (3.19) eine wie T^{-1} mit der Temperatur variierende Gleichstromleitfähigkeit. Im Limes $T \rightarrow 0$ divergiert σ_0 wie T^{-5} (Bloch-Gesetz).

Für eine konventionelle Fermi-Flüssigkeit ist die durch Elektron-Elektron-Prozesse induzierte Relaxationszeit eine quadratische Funktion der Temperatur: $1/\tau_{\text{el-el}} \propto T^2$, $\sigma_0 \propto T^{-2}$ [117]. „Nesting“ der Fermi-Fläche¹² vergrößert den dem gestreuten Elektron zur Verfügung stehenden Bereich des Impulsraumes und ändert die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit [118]. Im Rahmen einer „Nested“-Fermi-Flüssigkeits-Theorie ergibt sich eine lineare Temperaturabhängigkeit: $1/\tau_{\text{el-el}} \propto T^1$, $\sigma_0 \propto T^{-1}$ [118].

Streuung von Elektronen an Defekten führt zu einer temperaturunabhängigen Relaxationszeit,

¹² Eine anisotrope Fermi-Fläche zeigt „Nesting“, falls es einen Wellenvektor Q gibt, für den $\varepsilon(k) + \varepsilon(k-Q) \approx 0$, wobei ε die Energie der Elektronen ist. Bei vielen HTSL-Materialien ist die Fermi-Fläche innerhalb der CuO_2 -Ebenen nahezu quadratisch. Dies bewirkt starke „Nesting“-Effekte.

falls sich die Defektkonzentration N_d und das Defektpotential $V(\vec{r})$ nicht selbst mit der Temperatur ändern. Für den Fall elastischer Streuung von Elektronen an statistisch verteilten punktförmigen Störstellen mit schwachem Potential gilt im Rahmen der Born-Näherung [41, 86]

$$\frac{1}{\tau_{\text{el-def}}} = N_d \frac{mk_F}{\pi} \int \frac{d\Omega}{4\pi} |V(\vec{k} - \vec{k}_F)|^2 \quad (3.20)$$

($\vec{k}_F$ ist der Wellenvektor $\vec{k}$ der Ladungsträger an der Fermikante, $V(\vec{k})$ ist die Fourier-Transformierte des Störstellenpotentials). Gl. (3.20) zeigt, daß die defektinduzierte Relaxationszeit und freie Weglänge nicht nur durch den mittleren Abstand zwischen zwei Störstellen bestimmt werden, sondern auch - und zwar über $V(\vec{k})$ - durch die Natur des Defektes beeinflußt werden.

Die in den Ausdruck für die Gleichstromleitfähigkeit eingehende totale Relaxationszeit τ setzt sich in guter Näherung gemäß dem Matthiessen-Gesetz [27]

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (3.21)$$

aus den einzelnen Relaxationszeiten zusammen. $\tau_{\text{el-el}}$ braucht nur bei Hochtemperatur-supraleitern berücksichtigt zu werden (s. Abschnitt 3.3.2). Bei Metallen dominiert in der Regel die Elektron-Phonon-Streuung bei Raumtemperatur, während bei tiefen Temperaturen ($T < 50$ K) die Gleichstromleitfähigkeit durch Störstellenstreuung begrenzt wird. Im Fall von reinem Kupfer (OFHC-Kupfer) können τ und σ_0 bei 4 K um bis zu fünf Größenordnungen höher als die totale Relaxationszeit und die Gleichstromleitfähigkeit bei Raumtemperatur sein ($\tau \approx 10^{-14}$ s, $\sigma_0 = 5.8 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ für $T = 300$ K) [70,71].

Der Oberflächenwiderstand von Normalmetallen im Mikrowellenbereich ändert sich mit variierender Temperatur nicht so stark, wie man es aufgrund der Temperaturabhängigkeit von σ_0 erwarten würde (Kupfer: $R_s(300\text{K}) \approx 26 \text{ m}\Omega$, $R_s(4\text{K}) \geq 5 \text{ m}\Omega$ für $f = 10 \text{ GHz}$ [70]). Einsetzen der Gleichstromleitfähigkeit in den im lokalen Limes geltenden Ausdruck für die Oberflächenimpedanz (3.8) liefert

$$R_s = \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{2\sigma_0}} \quad (3.22)$$

Messungen des Oberflächenwiderstandes von Sn im Normalzustand durch H. London [87] haben erstmalig gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen die sich mittels (3.22) aus R_s ergebende scheinbare Leitfähigkeit eines Normalmetalls für Mikrowellenfrequenzen kleiner sein kann als für Gleichstrom. Diese Beobachtung kann nicht mit Hilfe der das Ohmsche Gesetz voraussetzenden Drude-Theorie erklärt werden. H. London hat deshalb vorgeschlagen, daß die Stromdichte in einem Punkt der Materie durch das nicht nur in diesem Punkt sondern auch in einer Umgebung in der Größenordnung der freien Weglänge der Elektronen herrschende Feld bestimmt wird, daß die Strom-Feld-Beziehung also nichtlokal ist [87].

R. G. Chambers hat die Hypothese von H. London aufgegriffen und die nach ihm benannte Formel postuliert [78,88]:

$$\vec{j}(\vec{r}_0, t_0) = \frac{3\sigma_0}{4\pi\ell} \int dV \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot [\vec{E}]) e^{-r/\ell}}{r^4} \quad (3.23)$$

Hierbei ist $[\vec{E}]$ das (retardierte) elektrische Feld im Volumenelement dV zum Zeitpunkt $t_0 - r/v_F$ und $\vec{r}$ der Vektor vom Volumenelement dV bis zum Ort $\vec{r}_0$, an dem die Stromdichte berechnet wird¹³. Das Integral erstreckt sich über das gesamte Volumen des Leiters. Dem Ansatz (3.23) liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Änderung des Impulses eines durch das Feld im Volumenelement dV beschleunigten Ladungsträgers aufgrund von Streuprozessen um den Faktor $e^{-r/\ell}$ abnimmt, während sich der Ladungsträger dem Ort $\vec{r}_0$ nähert. Ausgehend von der Chambers-Formel [89], mittels der Boltzmann-Gleichung [74] oder unter Verwendung des Green-Funktionen-Formalismus [41,86] kann die Fourier-Transformierte der Leitfähigkeit $\sigma(q)$ ermittelt werden:

$$\sigma(q) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \frac{3}{2z^3} \left[(1 + z^2) \arctan z - z \right] \quad (3.24)$$

mit

$$z = \frac{q\ell}{1 - i\omega\tau} \quad (3.25)$$

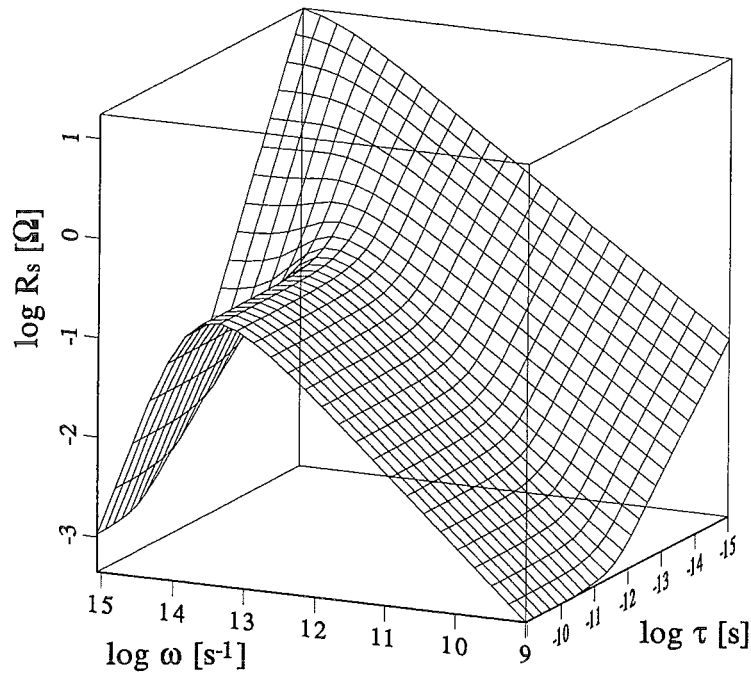
Die Gleichungen (3.24) und (3.25) liefern zusammen mit den Ausdrücken (3.12) und (3.13) für die Oberflächenimpedanz bei spiegelnder bzw. diffuser Reflektion der Ladungsträger an der Oberfläche den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe im Normalzustand. Diese Größen werden demnach vollständig durch die Materialparameter λ_p und v_F sowie durch die Frequenz ω und die Relaxationszeit τ (bzw. durch die Temperatur) bestimmt¹⁴.

Die Abbildungen 3.1 a) und b) zeigen numerische Ergebnisse für R_s und λ bei spiegelnder Reflektion der Ladungsträger an der Oberfläche in einem großen Frequenz- und Relaxationszeitbereich. Man kann vier Gebiete (Grenzfälle) mit unterschiedlichen Abhängigkeiten des Oberflächenwiderstandes und der Eindringtiefe von ω und τ erkennen. In [71] und [84] werden diese Grenzfälle ausführlich diskutiert. Hier seien nur einige - insbesondere für das Verständnis der elektrodynamischen Eigenschaften von Supraleitern wichtige - Resultate erläutert.

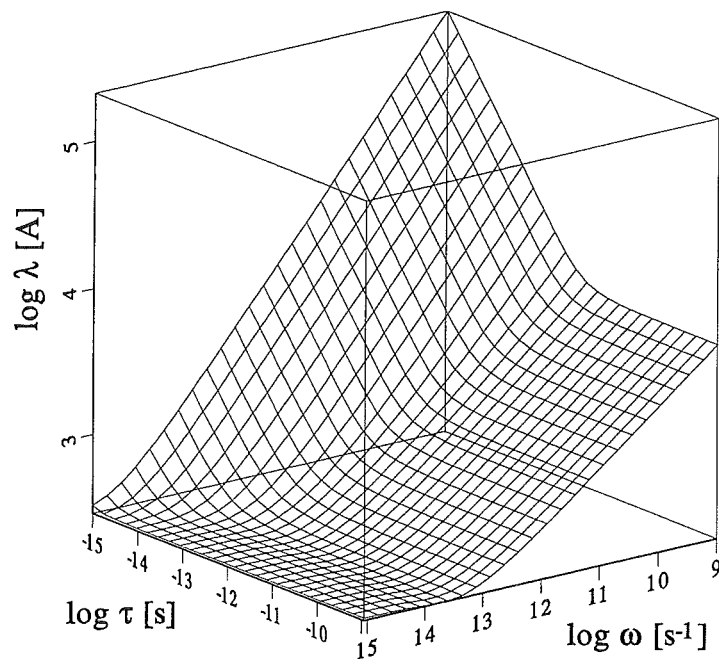
In den erwähnten Grenzfällen läßt sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit (3.24) von dem Wellenvektor der elektromagnetischen Welle q vereinfachen. Der Integrand im Ausdruck (3.12) für die Oberflächenimpedanz ist im wesentlichen die Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes. Man erwartet, daß die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes durch den Exponentialfaktor e^{-qz} gegeben ist (s. Gl. (2.12); der zusätzliche oszillierende Anteil braucht in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden). Nach der Definition der Eindringtiefe (3.6) oder der Skintiefe (3.7) sollte der Beitrag der Wellenvektoren q zum Integral in (3.12), die sehr viel größer als die reziproke Eindringtiefe oder als die reziproke Skintiefe sind, somit vernachlässigbar sein. In dem Integrationsbereich, der den größten Beitrag zum Oberflächenwiderstand bzw. zur Eindringtiefe liefert, sollte also z. B. $|z| = q\ell/(1 + \omega^2\tau^2)^{1/2} \ll 1$ für $\ell \ll \lambda$, ω beliebig, oder $|z| \gg 1$ für $\ell \gg \lambda$, $\omega \ll v_F/\lambda$, gelten.

¹³ Die Bedeutung des Wortes „retardiert“ wird es später erläutert (s. S. 46).

¹⁴ Hier und im folgenden wird angenommen, daß das normalleitende Medium homogen ist und den Halbraum $z > 0$ vollständig ausfüllt. Materialparameter, die z. B. Oberflächendefekte oder die Dicke des Leiters charakterisieren, gehen somit nicht in die Oberflächenimpedanz ein.



(a)



(b)

Abb. 3.1. Oberflächenwiderstand (a) und Eindringtiefe (b) doppelt logarithmisch aufgetragen gegen die Frequenz ω und gegen die Relaxationszeit τ . R_s und λ sind mit den Parametern $v_F = 2 \cdot 10^6$ m/s, $\lambda_p = 30$ nm und unter Voraussetzung spiegelnder Reflexion berechnet worden [84]. Die für v_F und λ_p ausgewählten Werte sind charakteristisch für Metalle hoher Gleichstromleitfähigkeit (z. B. für Cu).

Im Grenzfall $\ell \ll \lambda$, $\omega\tau \ll 1$ erhält man aus (3.24-25) mit $|z| \ll 1$ und $\arctan z \approx z - z^3/3$

$$\sigma = \sigma_0. \quad (3.26)$$

Die Leitfähigkeit ist demnach unabhängig von q . Der Strom an einer bestimmten Stelle innerhalb des Leiters hängt damit nur von dem Feld an dieser Stelle ab: die Strom-Feld-Beziehung ist lokal. Aufgrund der Voraussetzung $\omega\tau \ll 1$ ist die freie Weglänge ℓ deutlich kleiner als die Strecke v_F/ω , die ein Elektron während des 2π -ten Teils einer Wechselfeldperiode zurücklegt. Das Elektronengas ist also im Gleichgewicht mit dem elektromagnetischen Feld nicht nur überall im Raum sondern auch zu allen Zeiten. Der Strom zu einem bestimmten Zeitpunkt hängt lediglich von dem Feld zu diesem Zeitpunkt ab: die Strom-Feld-Beziehung ist momentan. Der Bereich, der durch $\ell \ll \lambda$, $\omega\tau \ll 1$ definiert ist, wird als das Gebiet des normalen Skineffektes bezeichnet. In diesem gilt für den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe

$$R_s = \sqrt{\frac{\omega\mu_0}{2\sigma_0}} = \frac{\omega\mu_0\lambda_p}{\sqrt{2\omega\tau}}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2\omega\mu_0\sigma_0}} = \frac{\lambda_p}{\sqrt{2\omega\tau}}. \quad (3.27-28)$$

Für $\omega \ll v_F/\lambda$ kommt man ausgehend von dem Bereich des normalen Skineffektes durch Erniedrigung der Temperatur, bzw. Erhöhung der Relaxationszeit, zum Gebiet des anomalen Skineffektes, wo die freie Weglänge größer als die Eindringtiefe ist. In diesem Grenzfall ergibt sich aus (3.24-25) mit $|z| \gg 1$ und $\arctan z \approx \pi/2$ für die Leitfähigkeit

$$\sigma(q) = \frac{3\pi}{4} \frac{\sigma_0}{q\ell}. \quad (3.29)$$

Im Bereich des anomalen Skineffektes muß die q -Abhängigkeit von σ demnach berücksichtigt werden. Hier ist die Strom-Feld-Beziehung nichtlokal. Wegen der Annahme $\omega \ll v_F/\lambda$ ist sie ferner momentan. Gl. (3.29) vermittelt den Eindruck, als sei die Leitfähigkeit umgekehrt proportional zur freien Weglänge. Daß dies nicht so ist, zeigt die Substitution von ℓ durch $v_F\tau$ und von σ_0 durch $\tau/\mu_0\lambda_p^2$. Auch der Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe sind damit unabhängig von der Relaxationszeit bzw. der freien Weglänge. Unter Voraussetzung spiegelnder Reflektion der Ladungsträger an der Oberfläche erhält man

$$R_s = \omega\mu_0 \frac{4}{9} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{v_F\lambda_p^2}{\omega} \right)^{1/3}, \quad \lambda = \sqrt{3} \frac{R_s}{\omega\mu_0}. \quad (3.30-31)$$

Bei diffuser Reflektion ist die Oberflächenimpedanz um den Faktor $9/8$ größer als bei spiegelnder Reflektion. Messungen des Oberflächenwiderstandes und der Gleichstromleitfähigkeit einer Vielzahl von Metallen (Cu, Ag, Au, Sn, ...) bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, daß die Annahme diffuser Oberflächenstreuung die experimentellen Daten besser beschreiben kann [77]. In beiden Fällen sind R_s und λ deutlich höher als bei Vernachlässigung nichtlokaler Effekte erwartet.

Für $\ell \ll \lambda$ erreicht man ausgehend von dem Bereich des normalen Skineffektes durch Erhöhung der Frequenz das Gebiet der Relaxation, wo $\omega\tau \gg 1$ ist. In diesem gilt für die Leitfähigkeit wegen $|z| \ll 1$

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (3.32)$$

Wie im Bereich des normalen Skineffektes erfahren die Elektronen viele Streuprozesse während ihres Aufenthaltes in der Skinschicht, d. h., die Strom-Feld-Beziehung ist lokal. Zwischen zwei Streuprozessen liegen jedoch viele Perioden des Wechselfeldes. Entsprechend ist die Elektronenverteilung nicht im Gleichgewicht mit dem instantanen Feld. Der Strom zu einem bestimmten Zeitpunkt hängt von dem Feld seit dem letzten Streuprozess ab: die Strom-Feld-Beziehung ist nichtmomentan. In der Chambers-Formel kommt dies durch das retardierte Feld $[\vec{E}]$ zum Ausdruck, in der Drude-Leitfähigkeit (3.32) durch das imaginäre Glied im Nenner. Für den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe ergibt sich im Gebiet der Relaxation

$$R_s = \frac{\mu_0 \lambda_p}{2\tau}, \quad \lambda = \lambda_p \quad (3.33-34)$$

Beide Größen sind offensichtlich unabhängig von der Frequenz.

Für $\ell \gg \lambda$ und $\omega \gg v_F/\lambda$ ist die Strom-Feld-Beziehung schließlich nichtlokal und nichtmomentan. In diesem Bereich wird der Oberflächenwiderstand stark durch die Art der Streuung der Ladungsträger an der Oberfläche beeinflusst [71,84]. Man bezeichnet dieses Gebiet deshalb als das der anomalen Reflektion. Die Eindringtiefe ist wie im Grenzfall der Relaxation näherungsweise gleich der Plasmawellenlänge [84].

Ob sich nichtmomentane Effekte auf die Oberflächenimpedanz auswirken, hängt nach den obigen Ergebnissen nicht nur von dem Produkt $\omega\tau$ sondern auch von dem Verhältnis ℓ/λ und somit von $v_F/\lambda \approx v_F/\lambda_p$ ab. In dem in dieser Arbeit vorwiegend betrachteten Frequenzbereich ($f \approx 10$ GHz) ist bei Metallen hoher Gleichstromleitfähigkeit, wie z. B. Cu, Au oder Ag, die freie Weglänge größer als die Eindringtiefe schon für Relaxationszeiten um 10^{-12} s (s. Abb. 3.1). Nichtlokale Effekte tragen entsprechend schon bei etwa 100 K zur Oberflächenimpedanz bei, vorausgesetzt, die freie Weglänge ist nicht durch Störstellenstreuung limitiert. Das Verhältnis v_F/λ_p beträgt ungefähr $10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (beispielsweise gilt für Kupfer: $v_F = 1.57 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$, $\lambda_p = 18.3 \text{ nm}$, $v_F/\lambda_p = 8.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [31]). Für $f = 10$ GHz können nichtmomentane Effekte den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe von Normalmetallen also nicht beeinflussen.

Hochtemperatursupraleiter besitzen eine vergleichsweise niedrige Fermi-Geschwindigkeit und hohe Plasmawellenlänge (z. B. gilt für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: $v_F^c \approx 1.3 \cdot 10^4 \text{ ms}^{-1}$, $\lambda_p \approx 140 \text{ nm}$ [90,91]). Das Verhältnis v_F/λ_p ist von der Größenordnung 10^{11} s^{-1} und damit etwa gleich der Kreisfrequenz ω für $f = 10$ GHz. Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_c ist die Relaxationszeit infolge starker Elektron-Elektron-Streuung (s. Abschnitt 3.3.2) wesentlich niedriger als bei Metallen ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: $\tau^{a,b} \approx 3.5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ für $T = T_c$ [19]). Aus diesem Grund ist die freie Weglänge deutlich kleiner als die Eindringtiefe, d. h., nichtlokale Effekte brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Die niedrige Relaxationszeit führt jedoch auch dazu, daß das Produkt $\omega\tau$ kleiner als Eins ist. Im Normalzustand wirken sich nichtmomentane Effekte demnach auch bei Hochtemperatursupraleitern nicht auf die Oberflächenimpedanz aus. Im supraleitenden Zustand hingegen kann die Nichtmomentanität der Strom-Feld-Beziehung einen beträchtlichen Einfluß auf R_s und λ ausüben, wie später gezeigt wird.

3.3 Lineare Oberflächenimpedanz von Supraleitern

3.3.1 Konventionelle Supraleiter und Hochtemperatursupraleiter

Hochtemperatursupraleiter (oxidische Supraleiter) wie z. B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ oder $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ unterscheiden sich in ihren strukturellen und elektronischen Eigenschaften wesentlich von konventionellen Supraleitern (metallischen Supraleitern) wie beispielsweise Nb, Pb oder Sn. Im folgenden werden nur einige wenige Unterschiede aufgezeigt, die für die Diskussion der Oberflächenimpedanz dieser Materialien relevant sind. Eine ausführliche Darstellung der Struktur und der Transporteigenschaften oxidischer Supraleiter ist z. B. in [92, 93, 94] zu finden.

Abb. 3.2 zeigt die Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [92, 95]. In diesem Material nehmen die Kupferionen bezüglich ihrer Sauerstoffumgebung zwei verschiedene Plätze ein. Ein Teil der Kupferionen befindet sich auf der Grundfläche einer vierseitigen Pyramide (der sechste Platz des Sauerstoffoktaeders ist nicht besetzt). Die Pyramiden sind über Ecken vernetzt und bilden auf diese Weise CuO_2 -Ebenen. Der Rest der Kupferionen besitzt lediglich vier Sauerstoffnachbarn. Längs der kristallographischen b-Richtung der orthorhombischen Einheitszellen verlaufen CuO -Ketten. Entlang der a-Achse hingegen fehlt der Sauerstoff zwischen den Kupferionen. Im Fall von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ sind auch die Sauerstoffplätze in b-Richtung unbesetzt. Die CuO_2 -Ebenen (nicht die CuO -Ketten) sind charakteristisch für alle HTSL-Materialien.

Die durch die CuO_2 -Ebenen bedingte Schichtstruktur der oxidischen Supraleiter führt zu einer ausgeprägten Anisotropie der elektronischen Eigenschaften [93, 94]. Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

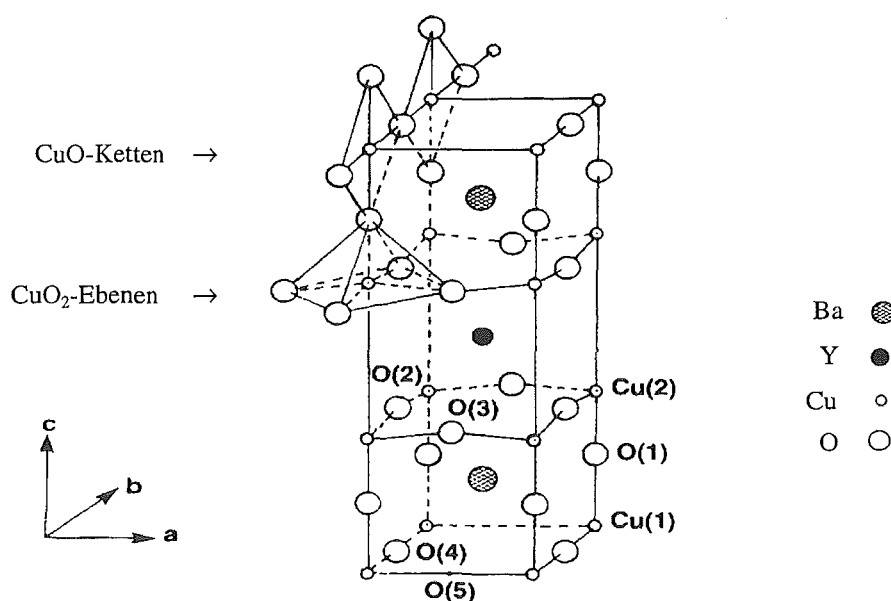


Abb. 3.2. Schematische Darstellung der kristallographischen Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [95]. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 11.67 \text{ \AA}$.

beispielsweise unterscheiden sich die Plasma-Wellenlänge, die Fermi-Geschwindigkeit und die Kohärenzlänge in a,b-Richtung um den Faktor 6 von denen in c-Richtung ($\lambda_p^{a,b} = 140$ nm, $\lambda_p^c > 700$ nm, $v_F^{a,b} = 7.2 \cdot 10^4$ ms⁻¹, $v_F^c = 1.3 \cdot 10^4$ ms⁻¹, $\xi_0^{a,b} = 1.0$ nm, $\xi_0^c = 0.2$ nm [91,96,97,98]), bei Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ sogar um den Faktor 30 - 50 [99,100]¹⁵. Aus diesem Grund besitzen die Transporteigenschaften nahezu zweidimensionalen Charakter. Im Gegensatz zu den HTSL-Materialien sind metallische Supraleiter in der Regel annähernd isotrop [94].

Für die oxidischen Supraleiter charakteristisch ist ferner der ihnen innewohnende Antiferromagnetismus [94]. Dieser ist eine Folge der Elektronen, die von den 3d_{x₂-y₂}-Orbitalen der Kupferionen und von den 2p_{x/y}-Orbitalen der Sauerstoffionen in den CuO₂-Ebenen stammen. Undotierte Kuprate, z. B. YBa₂Cu₃O_{7- δ} mit $\delta = 1$, sind antiferromagnetische Isolatoren. Ein nahezu metallisches Verhalten sowie Supraleitung wird erzielt durch Dotieren der CuO₂-Ebenen mit Elektronen oder mit Löchern. Bei YBa₂Cu₃O_{7- δ} führt Sauerstoffbeladung zur Leitung elektrischen Stromes durch Löcher (die zusätzlichen Sauerstoffionen füllen die CuO-Ketten auf). Antiferromagnetische Spinfluktuationen können die Ursache einer attraktiven Paarwechselwirkung der Ladungsträger und somit des supraleitenden Zustandes sein [21,93,94]. Dieser Paarungsmechanismus liefert einen Ordnungsparameter mit d-Wellen-Symmetrie [21]; der Beitrag der 3d_{x₂-y₂}-Cu-Orbitale zu den Ladungsträgern legt einen d-Wellen-Paarzustand mit d_{x₂-y₂}-Symmetrie nahe [101]. Paarung durch Austausch anisotroper antiferromagnetischer Spinfluktuationen ist auch bei Schwere-Fermionen-Systemen zur Erklärung ihres supraleitenden Zustandes vorgeschlagen worden [102]. Hingegen resultiert bei Metallen wie Nb oder Pb die Supraleitung aus der durch Phononen vermittelten Paarwechselwirkung. Dieser Paarungsmechanismus führt zu einem s-Wellen-Paarzustand [93,94].

HTSL-Materialien zeichnen sich weiterhin durch ihre sowohl parallel als auch senkrecht zu den CuO₂-Ebenen kleine Kohärenzlänge und durch ihre in beiden Richtungen große Plasma-Wellenlänge aus. Während bei metallischen Supraleitern ξ_0 und λ_p typischerweise 40 - 500 nm bzw. 20 - 40 nm betragen [94], sind bei oxidischen Supraleitern die Kohärenzlänge und die Plasmawellenlänge von der Größenordnung 1 nm bzw. 80 - 300 nm (s. o.). Wegen $\lambda_p \gg \xi_0$ sind alle HTSL-Materialien Supraleiter zweiter Art. Für YBa₂Cu₃O₇ ist das untere kritische Feld $H_{c1}^{a,b}$, das die feldfreie Meißner-Phase begrenzt, etwa gleich 10^3 Oe ($\mu_0 H_{c1}^{a,b} \approx 100$ mT); das obere kritische Feld $H_{c2}^{a,b}$, das die Shubnikov-Phase, in der magnetischer Fluß in Form von Flußschläuchen in den Supraleiter eindringt, gegenüber der Normalphase abgrenzt, liegt bei ungefähr 10^6 Oe ($\mu_0 H_{c2}^{a,b} \approx 100$ T) [94]. Eine Folge der kleinen Kohärenzlänge ist auch, daß sich Granularität stark auf die Transporteigenschaften auswirkt. Insbesondere das elektrodynamische Verhalten wird selbst von Defekten mit einem Durchmesser von wenigen nm stark beeinflusst [17].

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Modelle der Mikrowellenabsorption in Supraleitern erläutert. Im Vordergrund stehen dabei die Mikrowelleneigenschaften von Hochtemperatursupraleitern. Zunächst wird die lineare Oberflächenimpedanz diskutiert, d. h. die Oberflächenimpedanz im Grenzfall verschwindenden elektrischen und magnetischen Feldes. In Abschnitt 3.4 wird die Abhängigkeit der Oberflächenimpedanz vom magnetischen Wechselfeld untersucht.

¹⁵ Die Kohärenzlänge ξ_0 wird in Abschnitt 3.3.3 definiert.

3.3.2 Gorter-Casimir-London-Modell

Seit der Entdeckung der Supraleitung sind eine Vielzahl phänomenologischer Modelle zur Beschreibung thermischer und elektromagnetischer Eigenschaften supraleitender Materialien vorgeschlagen worden [103]. Diese Modelle haben die Entwicklung einer mikroskopischen Theorie der Supraleitung durch J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer [104] erleichtert. Noch heute werden phänomenologische Modelle aufgrund ihrer Einfachheit zur Interpretation von Messungen an Hochtemperatursupraleitern verwandt. Beispielsweise wird eine auf den London-Gleichungen [105] und auf dem Zwei-Flüssigkeiten-Modell von C. J. Gorter und H. B. G. Casimir [106] basierende Theorie benutzt, um die Relaxationszeit von YBCO im supraleitenden Zustand aus experimentellen Daten für die Oberflächenimpedanz zu bestimmen [19, 107-109].

F. und H. London haben die nach ihnen benannten Relationen zwischen der Stromdichte $\vec{j}$ in einem Supraleiter und den Feldern $\vec{E}$, $\vec{H}$ postuliert, um die Verdrängung eines stationären Magnetfeldes aus dem Inneren eines in den supraleitenden Zustand übergehenden Metalls (Meissner-Ochsenfeld-Effekt) zu beschreiben [105]:

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{\vec{E}}{\mu_0 \lambda_L^2}, \quad \text{rot} \vec{j} = -\frac{\vec{H}}{\lambda_L^2} \quad (3.35-36)$$

mit

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \quad (3.37)$$

(n_s ist die Konzentration „supraleitender Elektronen“). Mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen (2.1-4) ergibt sich aus den London-Beziehungen

$$\Delta \vec{H} = \frac{\vec{H}}{\lambda_L^2}.$$

Das Feld in einem Supraleiter kann also auch im Grenzfall verschwindender Frequenz des elektromagnetischen Feldes nur in einer Oberflächenschicht endlicher Dicke λ_L existieren. Für beliebige Frequenzen verhält sich ein Supraleiter wie ein Normalleiter im Relaxationsgrenzfall. Allerdings ist die Londonsche Eindringtiefe λ_L i. a. nicht gleich der Plasmawellenlänge λ_p ($\lambda_L \geq \lambda_p$).

Nach dem Zwei-Flüssigkeiten-Modell von C. J. Gorter und H. B. G. Casimir besteht die supraleitende Phase aus zwei Phasen: Ein Bruchteil $x(T)$ der Ladungsträger befindet sich in der „Gasphase, die man sich dem Sommerfeldschen Elektronengas ähnlich denken könnte“ (normalleitende Elektronen), und ein Bruchteil $1 - x(T)$ in der „Kristallphase“ (supraleitende Elektronen) [106]. Die Funktion $x(T)$ kann so gewählt werden, daß Messungen thermodynamischer Eigenschaften von Supraleitern, wie z. B. die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen kritischen Feldes, richtig wiedergegeben werden. Dabei erhält man für konventionelle Supraleiter näherungsweise $x = (T/T_c)^4$.

In Verbindung mit der Londonschen Theorie macht das Zwei-Flüssigkeiten-Modell (GCL-Modell) Aussagen über die Mikrowellenabsorption in Supraleitern [110]. Nach dem GCL-

Modell setzt sich der Gesamtstrom j aus dem Strom j_s der supraleitenden Ladungsträger und dem Strom j_n der normalleitenden Ladungsträger zusammen ¹⁶:

$$j = j_s + j_n \quad (3.38)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Londonschen Eindringtiefe gilt:

$$\lambda_L^2 = \frac{1}{1-x} \frac{m}{\mu_0 n e^2} = \frac{1}{1-x} \lambda_p^2 \quad (3.39)$$

(n ist die Ladungsträgerkonzentration im Normalzustand). Mittels der London-Gleichung (3.35) ergibt sich also für den Suprastrom

$$j_s = i \frac{1-x}{\mu_0 \lambda_p^2 \omega} E = i \frac{(1-x)\sigma_0}{\omega \tau} E, \quad (3.40)$$

wobei wie bisher $\sigma_0 = \tau/\mu_0 \lambda_p^2$ die Gleichstromleitfähigkeit im Normalzustand ist. Unter der Annahme, daß sich die normalleitenden Ladungsträger in einem Supraleiter wie in einem Normalleiter verhalten, erhält man für ihren Beitrag zum Gesamtstrom bei Berücksichtigung nichtmomentaner Effekte und Vernachlässigung nichtlokaler Effekte

$$j_n = \frac{x\sigma_0}{1-i\omega\tau} E. \quad (3.41)$$

Die Gleichungen (3.38), (3.40) und (3.41) liefern die Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand:

$$\sigma = i \frac{(1-x)\sigma_0}{\omega \tau} + \frac{x\sigma_0}{1-i\omega\tau}. \quad (3.42)$$

Für $\omega\tau \ll 1$ folgt hieraus $\sigma' \ll \sigma''$, vorausgesetzt, die Temperatur unterscheidet sich ausreichend von der kritischen Temperatur, so daß $x/(1-x) \ll 1/\omega\tau$. Im Grenzfall $\omega\tau \gg 1$ gilt $\sigma' \ll \sigma''$ für beliebige Temperaturen. Mit Hilfe der Ungleichung $\sigma' \ll \sigma''$ läßt sich der Ausdruck (3.8) für die Oberflächenimpedanz im lokalen Limes vereinfachen. Für den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe ergibt sich im Rahmen dieser Näherung

$$R_s = \frac{1}{2} \mu_0^2 \omega^2 \lambda^3 \sigma', \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \omega \sigma''}}. \quad (3.43-44)$$

Einsetzen der Leitfähigkeit (3.42) in diese Gleichungen liefert für $\omega\tau \ll 1$

$$R_s = \frac{1}{2} \mu_0 \lambda_p \frac{\omega^2 \tau x}{(1-x)^{3/2}}, \quad \lambda = \frac{\lambda_p}{\sqrt{1-x}} \quad (3.45-46)$$

und für $\omega\tau \gg 1$

$$R_s = \frac{1}{2} \mu_0 \lambda_p \frac{x}{\tau}, \quad \lambda = \lambda_p. \quad (3.47-48)$$

¹⁶ Wie in Abschnitt 3.1 wird auch hier vorausgesetzt, daß das elektrische und magnetische Feld keine Komponente senkrecht zur Oberfläche des Leiters besitzen. Entsprechend reicht es aus, den Strom als skalare Größe darzustellen.

Im Grenzfall $\omega\tau \ll 1$ werden der Imaginärteil der Leitfähigkeit und die Eindringtiefe offensichtlich nur durch die supraleitenden Ladungsträger bestimmt. Allein die supraleitenden Ladungsträger bewirken die Abschirmung elektromagnetischer Felder. Die Eindringtiefe ist gleich der Londonschen Eindringtiefe. Sie hängt somit von der Temperatur aber nicht von der Frequenz und der Relaxationszeit ab. Im Limes $T \rightarrow 0$ geht die Eindringtiefe gegen die Plasmawellenlänge, da die Konzentration der supraleitenden Ladungsträger gleich der Elektronenkonzentration im Normalzustand wird. Im Bereich der Relaxation ($\omega\tau \gg 1$) werden σ'' und λ auch durch die normalleitenden Ladungsträger beeinflusst. Wie im Normalzustand ist die Eindringtiefe unabhängig von der Temperatur gleich der Plasmawellenlänge. Lediglich für $\omega\tau \approx 1$ ist λ eine Funktion der Frequenz und der Relaxationszeit.

Die Normalelektronen bestimmen den Realteil der Leitfähigkeit und damit den Oberflächenwiderstand. Im Grenzfall $\omega = 0$ schließen die supraleitenden Ladungsträger alle normalleitenden Ladungsträger kurz, d. h., der Oberflächenwiderstand ist gleich Null. Bei endlichen Frequenzen hingegen können die Normalelektronen aufgrund der Trägheit der supraleitenden Ladungsträger Energie vom elektromagnetischen Feld aufnehmen. Für $\omega\tau \ll 1$ wächst R_s quadratisch mit steigender Frequenz und linear mit zunehmender Relaxationszeit. Im Relaxationsbereich ist der Oberflächenwiderstand eines Supraleiters wie der eines Normalleiters unabhängig von der Frequenz und umgekehrt proportional zur Relaxationszeit. Für $T < T_c$ ist R_s jedoch um den Faktor $x(T)$ kleiner als $R_s(T = T_c)$. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ verschwindet der Bruchteil der Normalelektronen und somit auch der Oberflächenwiderstand.

Die Temperaturabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit und des Oberflächenwiderstandes wird nicht nur durch die Temperaturabhängigkeit der Normalelektronenkonzentration sondern auch durch die der Relaxationszeit bestimmt. Dies bedeutet umgekehrt, daß die Funktion $\tau(T)$ aus experimentellen Daten für $\sigma'(T)$ oder $R_s(T)$ ermittelt werden kann. D. A. Bonn et al. haben die Relaxationszeit von YBCO-Einkristallen mit Hilfe des GCL-Modells aus im Mikrowellenbereich gemessenen $R_s(T)$ -Daten und bei niedrigen Frequenzen gewonnenen $\lambda(T)$ -Daten erhalten [19]. Hierzu haben sie den Bruchteil $x(T)$ der normalleitenden Ladungsträger mittels Gl. (3.46) aus der Eindringtiefe $\lambda(T)$ bestimmt. Dabei hat sich eine quadratische Temperaturabhängigkeit der Normalelektronenkonzentration ergeben: $x = (T/T_c)^2$. Unter Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der Eindringtiefe haben D. A. Bonn et al. den Realteil der Leitfähigkeit $\sigma'(T)$ gemäß Gl. (3.43) aus den $R_s(T)$ - und $\lambda(T)$ -Daten und schließlich die Relaxationszeit $\tau(T)$ mittels Gl. (3.42) aus $x(T)$ und $\sigma'(T)$ berechnet. U. Dähne et al. haben die Relaxationszeit von epitaktischen YBCO-Filmen auf der Grundlage des GCL-Modells aus der bei zwei verschiedenen Frequenzen gemessenen Leitfähigkeit ermittelt [108].

Die Symbole in Abb. 3.3 zeigen die von D. A. Bonn et al. bestimmte Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $1/\tau$ zweier $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Proben. Für $T > T_c$ ist die Relaxationsrate proportional zur Temperatur. Dies folgt direkt aus der linearen Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\rho \equiv 1/\sigma_0$ ¹⁷. Unmittelbar unterhalb von T_c nimmt die Relaxationsrate stärker als linear mit fallender Temperatur ab. Für $T/T_c < 0.4$ ist die Relaxationsrate näherungsweise temperaturunabhängig. U. Dähne et al. haben ähnliche Resultate erhalten. Lediglich bei tiefen Temperaturen zeigen die von ihnen untersuchten Filme

¹⁷ Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wird die Temperaturabhängigkeit von ρ bzw. σ_0 stark von dem Sauerstoffgehalt δ beeinflusst. Für $\delta \approx 0.1$ ist der spezifische Widerstand eine lineare Funktion von T , während bei optimaler Sauerstoffdotierung ($\delta = 0$) der spezifische Widerstand eher quadratisch mit T variiert [97].

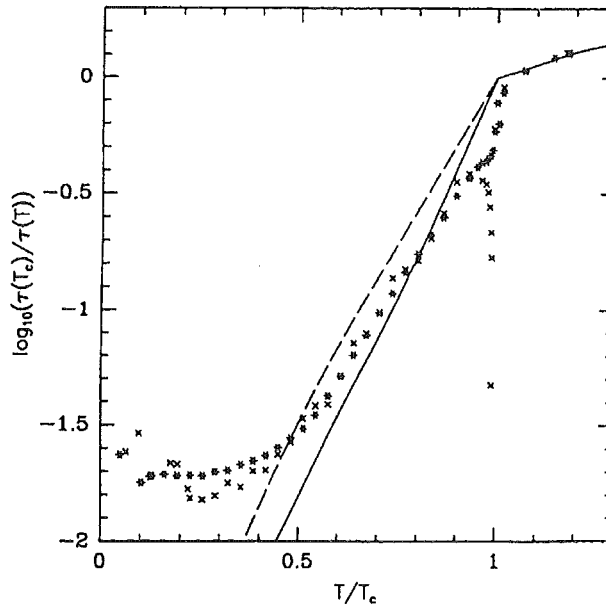


Abb. 3.3. Normierte Relaxationsrate von YBCO als Funktion der reduzierten Temperatur [114]. Die Symbole zeigen die mit Hilfe des GCL-Modells aus experimentellen Daten für $R_s(T)$ und $\lambda(T)$ bestimmte Relaxationsrate zweier YBCO-Einkristalle. Die Kurven sind unter Betrachtung von Streuung an antiferromagnetischen Spinfluktuationen im Rahmen eines d-Wellen-Modells mit $2\Delta_0/k_B T_c = 8$ (durchgezogene Kurve) bzw. mit $2\Delta_0/k_B T_c = 6$ (gestrichelte Kurve) berechnet worden (der Parameter $2\Delta_0/k_B T_c$ wird in Abschnitt 3.3.3 eingeführt).

höhere Relaxationsraten. Bei allen Proben läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit mit Hilfe der Fitformel

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_a} + \frac{\exp(T/T_0)}{\tau_b} \quad (3.49)$$

mit $T_0 = 13$ K in guter Näherung beschreiben. Hierbei sind die Koeffizienten τ_a und τ_b durch die Relaxationszeit bei T_c , $\tau(T_c) \approx 3.5 \cdot 10^{-14}$ s, und durch die stark probenabhängige Relaxationszeit $\tau(T=0)$ festgelegt.

Das T^{-1} -Verhalten des spezifischen Widerstandes und die starke Änderung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate bei T_c lassen sich nicht durch Elektron-Phonon-Streuung erklären. Tatsächlich beträgt die Debye-Temperatur von YBCO etwa 400 K [112]. Bei $T \approx 100$ K ($T/\theta_D \approx 0.25$) sollte die durch Phononen verursachte Relaxationsrate also deutlich stärker als linear mit der Temperatur variieren (s. S. 41). Ferner wirkt sich der Übergang in den supraleitenden Zustand kaum auf die Elektron-Phonon-Streuung aus [113]. Im Gegensatz dazu liefert Elektron-Elektron-Streuung die beobachtete lineare Temperaturabhängigkeit von $1/\tau$ oberhalb der kritischen Temperatur (s. Abschnitt 3.2 und auch [113,114]). Darüberhinaus erwartet man bei Elektron-Elektron-Streuung einen starken Abfall der Relaxationsrate unterhalb von T_c infolge der Abnahme der Normalelektronenkonzentration und der zur Verfügung stehenden freien Streuzustände [113,114,115]. C. T. Rieck et al. behandeln Elektron-Elektron-Streuung auf der Grundlage einer „Nested“-Fermi-Flüssigkeits-Theorie [113], S. M. Quinlan et al. im Rahmen eines zweidimensionalen Hubbard-Modells [114]. Unter Voraussetzung eines Ordnungsparameters mit d-Wellen-Symmetrie erhalten sie eine im

wesentlichen kubische Temperaturabhängigkeit von $1/\tau$ für $T < T_c$. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Daten von D. A. Bonn et al. und U. Dähne et al. überein (s. Abb. 3.3). Für eine isotrope Energielücke 2Δ hingegen ergeben beide Modelle einen exponentiellen Abfall der Streurrate, $1/\tau \propto e^{-\Delta/k_B T}$, der wesentlich stärker als der beobachtete und durch die Fitformel (3.49) näherungsweise wiedergegebene Abfall ist.

Neben der Elektron-Elektron-Streuung kann auch elastische Störstellenstreuung zur Relaxationsrate beitragen. Die für $T/T_c < 0.4$ beobachtete Temperaturunabhängigkeit von $1/\tau$ legt nahe, daß in diesem Temperaturbereich die Relaxationsrate durch Störstellenstreuung dominiert wird. Es ist sinnvoll (obgleich nicht ganz korrekt [114]), wie bei der Diskussion der Relaxationszeit im Normalzustand eine totale Relaxationsrate einzuführen, die gleich der Summe einzelner Relaxationsraten ist (s. Abschnitt 3.2). Gl. (3.49) ermöglicht, sowohl Elektron-Elektron-Streuung als auch Störstellenstreuung auf einfache Weise zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wird Gl. (3.49) in folgenden Abschnitten zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz von YBCO verwandt.

Bei metallischen Supraleitern wird die totale Relaxationszeit im supraleitenden Zustand aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur ($T_c \leq 10$ K) allein durch Defektstreuung bestimmt [116]. Bei diesen Materialien ist die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes unterhalb von T_c also nur durch den Bruchteil $x(T)$ der normalleitenden Ladungsträger gegeben. R_s sollte demnach wie $(T/T_c)^4$ von der Temperatur abhängen (s. S. 49). Tatsächlich ist der Oberflächenwiderstand konventioneller Supraleiter jedoch wenigstens für $T/T_c < 0.5$ eine exponentielle Funktion der Temperatur [89]. Dieser Sachverhalt läßt sich im Rahmen der BCS-Theorie verstehen.

3.3.3 s-Wellen-Paarung

Die Theorie von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer ermöglicht die für ein mikroskopisches Verständnis der Eigenschaften metallischer Supraleiter notwendige quantenmechanische Beschreibung [94,104,119]. Auf ihr basieren mikroskopische Modelle der Supraleitung in HTSL-Materialien.

Die BCS-Theorie liefert ein Modell des supraleitenden Zustandes, in dem gepaarte Ladungsträger einen kohärenten Zustand bilden. Der grundlegende Schritt, der zur BCS-Theorie geführt hat, war die Entdeckung der korrekten Wellenfunktion des kondensierten (kohärenten) Zustandes. Diese ist eine Linearkombination von Ein-Elektronen-Zuständen mit einer Korrelation zwischen Elektronen entgegengesetzten Impulses und Spins (Cooper-Paare). Der Zustand der gepaarten Elektronen ist ein Spin-Singulett-Zustand mit verschwindender Bahndrehimpulsquantenzahl ($\ell = 0$), d. h. ein s-Wellen-Zustand. Die die Paarung bewirkende attraktive Wechselwirkung wird durch den Austausch virtueller Phononen erklärt. Die Korrelation der Elektronen erstreckt sich über einen endlichen Bereich, dessen Ausdehnung ξ_0 ,

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_0} , \quad (3.50)$$

als die BCS- oder Pippard-Kohärenzlänge bezeichnet wird.

Der kondensierte Zustand impliziert eine Energielücke $2\Delta(T)$ im Ein-Elektronen-Anregungsspektrum. Nach der klassischen BCS-Theorie ist die Energielücke isotrop. Ihre Temperaturabhängigkeit hat B. Mühlischlegel tabelliert [120]. Der Wert der Energielücke für $T = 0$ beträgt bei BCS-Supraleitern mit schwacher Elektron-Phonon-Kopplung $2\Delta_0 = 3.528 k_B T_c$; bei stark gekoppelten Supraleitern ist das Verhältnis $2\Delta_0/k_B T_c$ in der Regel größer [121]. Ein wichtiges Merkmal der Zustandsdichte $N(\epsilon)$ der Ein-Elektronen-Anregungen (Quasiteilchen) ist die $1/(\epsilon^2 - \Delta^2(T))^{1/2}$ -Singularität bei $\epsilon = \pm\Delta(T)$:

$$N(\epsilon) \propto \frac{|\epsilon|}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2(T)}} \quad (3.51)$$

(ϵ ist die Quasiteilchenenergie relativ zur Fermi-Energie).

D. C. Mattis und J. Bardeen haben als Erste eine Beziehung zwischen der Stromdichte und dem elektromagnetischen Feld in einem Supraleiter auf der Grundlage der BCS-Theorie hergeleitet [89,122]. Für $\hbar\omega \leq 2\Delta(T)$ haben sie erhalten

$$\vec{j}(\vec{r}_0, t_0) = \frac{e^2 N(0) v_F}{2\pi^2 \hbar} \int dV' \frac{\vec{r} \cdot [\vec{r}' \cdot \vec{A}(\vec{r}', t_0)]}{r^4} I(r, \omega, T) e^{-r/\ell}, \quad (3.52)$$

wobei $N(0)$ die Zustandsdichte an der Fermi-Kante im Normalzustand kennzeichnet und $\vec{A}$ das Vektorpotential ist. Die nichtlokale Strom-Feld-Beziehung (3.52) ähnelt der Chambers-Formel (3.23) für die Stromdichte in Normalleitern. In beiden Fällen wird Zufallsstreuung der Ladungsträger an Störstellen durch den Faktor $e^{-r/\ell}$ berücksichtigt. Allerdings enthält das Integral in der Mattis-Bardeen-Relation im Gegensatz zu dem in der Chambers-Formel einen Integralkern I , der eine komplizierte Funktion des Ortes, der Frequenz, der Temperatur und der Energielücke ist:

$$\begin{aligned} I(r, \omega, T) = & -\pi i \int_{\Delta - \hbar\omega}^{\infty} d\epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon + \hbar\omega}{2k_B T}\right) [\gamma(\epsilon) \cos(\alpha\epsilon_2) - i \sin(\alpha\epsilon_2)] e^{i\alpha\epsilon_1} \\ & + \pi i \int_{\Delta}^{\infty} d\epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon}{2k_B T}\right) [\gamma(\epsilon) \cos(\alpha\epsilon_1) + i \sin(\alpha\epsilon_1)] e^{-i\alpha\epsilon_2} \end{aligned} \quad (3.53)$$

mit $\alpha = r/\hbar v_F$ und $\gamma(\epsilon) = [\epsilon(\epsilon + \hbar\omega) + \Delta^2]/\epsilon_1 \epsilon_2$. Durch die Faktoren $\epsilon_1 = (\epsilon^2 - \Delta^2)^{1/2}$ und $\epsilon_2 = [(\epsilon + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}$ geht die Zustandsdichte $N(\epsilon)$ in den Ausdruck für die Stromdichte ein. Im Limes $\Delta \rightarrow 0$ reduziert sich (3.52) auf die Chambers-Formel.

A. A. Abrikosov und L. P. Gorkov haben als Erste den Green-Funktionen-Formalismus verwandt, um die Strom-Feld-Beziehung für BCS-Supraleiter zu ermitteln [41,123,124]. Der in Anhang B angegebene Ausdruck (B.1) für die Leitfähigkeit $\sigma(q)$ ist mit Hilfe dieses Formalismus für einen schwach gekoppelten Supraleiter mit isotroper Fermi-Fläche und isotroper Energielücke für eine beliebige Frequenz und Störstellenkonzentration hergeleitet worden. Dabei ist angenommen worden, daß die Quasiteilchen elastisch an statistisch verteilte Störstellen mit schwachem Potential gestreut werden. Unter diesen Voraussetzungen ist der sich aus $\sigma(q)$ ergebende Ausdruck für die Stromdichte äquivalent zur Mattis-Bardeen-Formel

(3.52) [89]¹⁸. Einsetzen der Leitfähigkeit $\sigma(q)$ in die Ausdrücke (3.12) und (3.13) für die Oberflächenimpedanz bei spiegelnder bzw. diffuser Reflektion der Quasiteilchen an der Oberfläche des Supraleiters liefert den Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe. Die Leitfähigkeit und die Oberflächenimpedanz können i. a. nur numerisch berechnet werden. R_s und λ werden vollständig durch die Materialparameter λ_p , v_F , Δ_0 , T_c sowie durch die Frequenz, die Relaxationszeit und die Temperatur bestimmt.

Abb. 3.4 stellt die im lokalen Limes, d. h. für $q \rightarrow 0$, numerisch ermittelte Eindringtiefe als Funktion der Frequenz und der Relaxationszeit dar. Die Abbildungen 3.5 a) und b) zeigen numerische Ergebnisse für den Oberflächenwiderstand, die unter Vernachlässigung (a) und unter Berücksichtigung nichtlokaler Effekte (b) erhalten wurden. Für die Materialparameter λ_p und v_F sind Werte gewählt worden, die für YBCO charakteristisch sind. Wie bei den entsprechenden Diagrammen für die Eindringtiefe und den Oberflächenwiderstand im Normalzustand (s. Abb. 3.1) kann man verschiedene Gebiete (Grenzfälle) mit unterschiedlichen Abhängigkeiten dieser Größen von ω und τ sehen. Bei Normalleitern lassen sich diese Gebiete verstehen, wenn drei charakteristische Längen miteinander verglichen werden: die freie Weglänge ℓ , die Eindringtiefe λ und die Strecke v_F/ω , die ein Ladungsträger während des 2π -ten Teils einer Wechselfeldperiode zurücklegt. Bei Supraleitern kommt noch eine weitere charakteristische Länge hinzu: die Kohärenzlänge ξ_0 . In [84] werden die verschiedenen Gebiete ausführlich erläutert und Näherungsformeln für alle Grenzfälle hergeleitet (s. auch die dort zitierten Referenzen). Hier werden nur einige wichtige Aspekte hervorgehoben.

Im Rahmen der BCS-Theorie - wie des GCL-Modells - ist der Realteil der Leitfähigkeit σ' deutlich kleiner als der Imaginärteil σ'' , vorausgesetzt, die Temperatur unterscheidet sich ausreichend von der kritischen und es gilt $\omega\tau \ll 1$ oder $\omega\tau \gg 1$. Unter diesen Bedingungen wird die Eindringtiefe lediglich durch σ'' bestimmt, insbesondere ist im lokalen Limes Gl. (3.44) gültig. Im Grenzfall $\omega\tau \ll 1$, $\xi_0 \ll \lambda \approx 1/q$, $\xi_0 \ll \ell$ läßt sich der Ausdruck für den Imaginärteil der Leitfähigkeit (s. Gl. (B.1)) vereinfachen zu [84,126]

$$\sigma'' = \frac{\sigma_0}{\omega\tau} (1 - x_1(T)) \quad (3.54)$$

mit

$$x_1(T) = 2 \int_{\Delta}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}} = 1 - 2\pi k_B T \Delta^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(\omega_n^2 + \Delta^2)^{3/2}}, \quad (3.55)$$

wobei $f(\varepsilon)$ die Fermi-Funktion kennzeichnet und $\omega_n = (2n+1)\pi k_B T$. Demnach hängt σ'' nicht von dem Wellenvektor q ab, d. h., nichtlokale Effekte wirken sich nicht auf die Eindringtiefe aus. Für diese ergibt sich mittels Gl. (3.44) ein Ausdruck,

¹⁸ Die Anwendung des Green-Funktionen-Formalismus zur Berechnung der elektrodynamischen Eigenschaften von Supraleitern erscheint insofern unnötig. Dieser Formalismus ermöglicht jedoch - verglichen mit der Mattis-Bardeen-Theorie - ein tiefgründigeres Verständnis der Eigenschaften realer Leiter und erleichtert die Bestimmung der Leitfähigkeit unter Voraussetzungen, die komplizierter (realer) sind als die oben genannten. Beispielsweise hat S. B. Nam auf der Basis des Green-Funktionen-Formalismus die Leitfähigkeit von Supraleitern unter Berücksichtigung starker Kopplungseffekte, einer nicht-sphärischen Fermi-Fläche, einer anisotropen Energielücke und von Streuung an magnetischen Störstellen berechnet [125]. P. J. Hirschfeld et al. haben mit Hilfe dieses Formalismus die Leitfähigkeit von d-Wellen-Supraleitern ermittelt (s. Anhang B) [115].

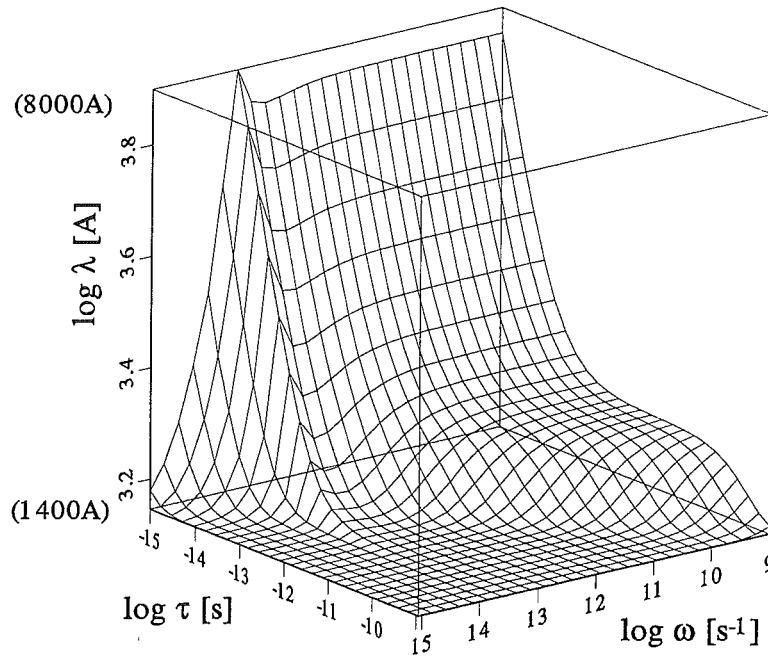


Abb. 3.4. Eindringtiefe eines BCS-Supraleiters im lokalen Limes doppelt logarithmisch aufgetragen gegen die Frequenz ω und gegen die Relaxationszeit τ für $T/T_c = 0.7$, $T_c = 92$ K, $\lambda_p = 140$ nm und $2\Delta_0/k_B T_c = 3.528$ [84].

$$\lambda = \frac{\lambda_p}{\sqrt{1 - x_1(T)}}, \quad (3.56)$$

der sich nicht von dem im Rahmen des GCL-Modells erhaltenen unterscheidet (s. Gl. (3.46)), falls die Funktion $x_1(T)$ mit dem Bruchteil der normalleitenden Elektronen (Quasiteilchen) identifiziert wird. Für $T \ll T_c$ sind x_1 und λ einfache exponentielle Funktionen der Temperatur [126]:

$$\lambda = \lambda_p \left[1 + \sqrt{\frac{\pi\Delta}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right] \quad (3.57)$$

Unter den Voraussetzungen $\xi_0 \ll \ell$ und $\xi_0 \ll \lambda$ entfalten die supraleitenden Elektronen (Cooper-Paare) offensichtlich ihre volle Abschirmwirkung, wie sie von F. und H. London vorausgesagt wurde. Hingegen ist im sog. schmutzigen Grenzfall, in dem infolge einer hohen Störstellenkonzentration die freie Weglänge ℓ kleiner als die Kohärenzlänge ξ_0 ist, die Korrelation der Quasiteilchen auf ℓ eingengt, und die Abschirmwirkung (σ'') wird um einen Faktor ℓ/ξ_0 reduziert. Die Eindringtiefe ist dann proportional zu $(\ell/\xi_0)^{-1/2}$ (s. Abb. 3.4). Eine Einschränkung der Abschirmwirkung der Cooper-Paare ergibt sich ebenso, wenn die Eindringtiefe kleiner als die Kohärenzlänge ist, d. h. bei Supraleitern erster Art. In diesem Fall wird der Imaginärteil der Leitfähigkeit um einen Faktor $1/q\xi_0 \approx \lambda/\xi_0$ vermindert. Die q -Abhängigkeit von σ'' kann dann nicht vernachlässigt werden. Die Eindringtiefe wird um einen Faktor $(\lambda_p/\xi_0)^{-1/3}$ vergrößert [84,103].

Die Eindringtiefe eines BCS-Supraleiters zweiter Art im reinen Grenzfalle ($\xi_0 \ll \ell$) wird durch Gl. (3.56) nur für $\omega\tau \ll 1$ korrekt wiedergegeben. Falls die Frequenz in der Größenordnung der Relaxationszeit $1/\tau$ ist, führen Relaxationseffekte zu einer Abnahme von λ mit wachsender Frequenz oder Relaxationszeit (s. Abb. 3.4). Im Bereich der Relaxation ($\omega\tau \gg 1$) ist die Eindringtiefe nach der BCS-Theorie wie nach dem GCL-Modell gleich der Eindringtiefe im Normalzustand, d. h. gleich der Plasmawellenlänge, und zwar selbst für $\omega < 2\Delta/\hbar$. Aus diesem Grund ändert sich λ nicht, wenn bei einer Zunahme der Frequenz die Energie $\hbar\omega$, die das elektromagnetische Feld den Ladungsträgern zuführt, größer als die Energielücke 2Δ wird.

Im lokalen Limes ist der Oberflächenwiderstand für Temperaturen nicht zu nahe der kritischen Temperatur wegen $\sigma' \ll \sigma''$ proportional zum Realteil der Leitfähigkeit und zur dritten Potenz der Eindringtiefe (s. Gl. (3.43)). Unter den Bedingungen $\omega\tau \ll 1$, $\xi_0 \ll \ell$ läßt sich der BCS-Ausdruck für den Realteil der Leitfähigkeit (s. Gl. (B.1)) vereinfachen zu [84]

$$\frac{\sigma'}{\sigma_0} = 2f\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) - K(T) + \ln\left(\frac{2}{\omega\tau}\right) \frac{\Delta}{2k_B T} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right)\right), \quad (3.58)$$

wobei $f(\Delta/k_B T)$ wieder die Fermi-Funktion kennzeichnet und $K(T)$ durch die Summe

$$K(T) = 8k_B T \Delta^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\omega_n \arctan(\omega_n/\Delta) - \Delta/2}{(\omega_n^2 + \Delta^2)^2} \quad (3.59)$$

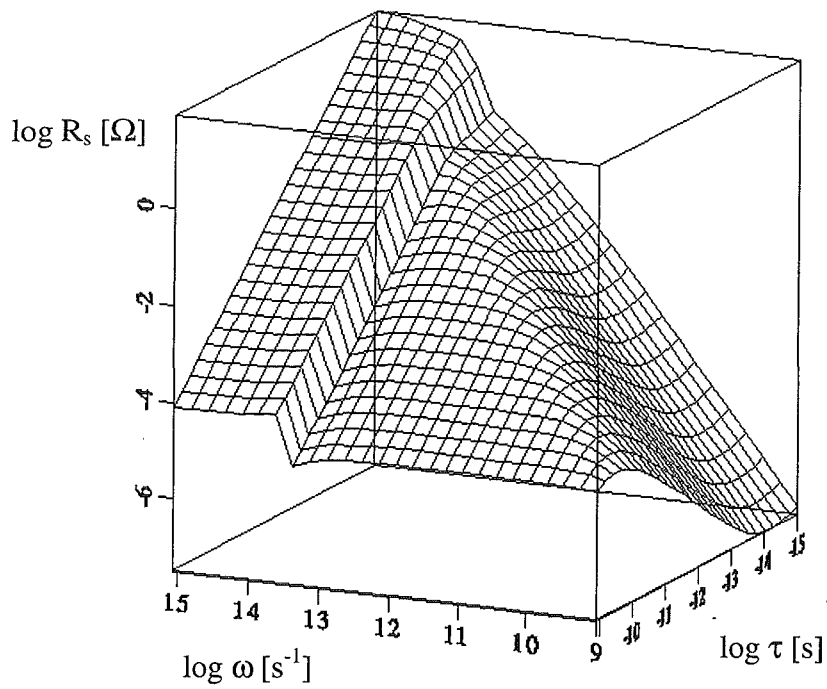
mit $\omega_n = (2n+1)\pi k_B T$ gegeben ist. Für den Oberflächenwiderstand eines Supraleiters zweiter Art im reinen Grenzfalle erhält man also mit Hilfe der Gleichungen (3.55) und (3.56)

$$R_s = \frac{1}{2} \mu_0 \lambda_p \frac{\omega^2 \tau}{(1-x_1)^{3/2}} \left[2f\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) - K(T) + \ln\left(\frac{2}{\omega\tau}\right) \frac{\Delta}{2k_B T} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right)\right) \right]. \quad (3.60)$$

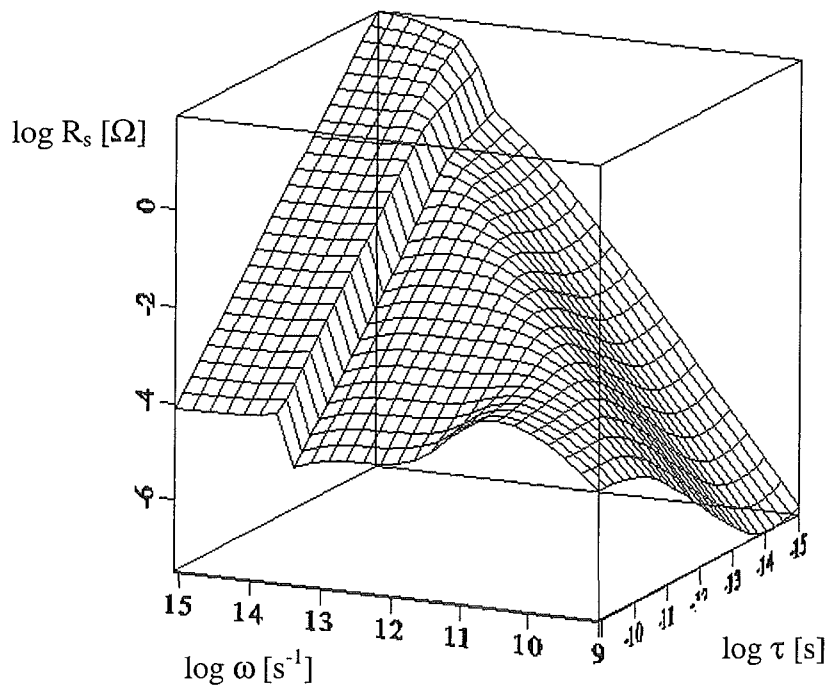
Hieraus folgt für $T \ll T_c$ eine einfache exponentielle Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes [84]

$$R_s = \mu_0 \lambda_p \omega^2 \tau \ln\left(\frac{2}{\omega\tau}\right) \frac{\Delta}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (3.61)$$

Diese Ausdrücke für σ' und R_s unterscheiden sich in verschiedener Hinsicht von den im Rahmen des GCL-Modells erhaltenen (vergleiche (3.58) und (3.60) mit (3.42) bzw. (3.45)). Nach der obigen Diskussion der Eindringtiefe sollte die Funktion $x_1(T)$ den Bruchteil der Quasiteilchen in einem BCS-Supraleiter angeben. Nach dem Zwei-Flüssigkeiten-Modell sollte das Verhältnis $\sigma'(T)/\sigma_0$ somit gleich $x_1(T)$ sein. Tatsächlich sind $\sigma'(T)/\sigma_0$ und $x_1(T)$ aber nicht identisch. Insofern ist es nicht gerechtfertigt, eine dieser beiden Funktionen mit dem - die Sprache des GCL-Modells verwendend - „Bruchteil der normalleitenden Ladungsträger“ zu identifizieren. Im Gegensatz zu x_1 und λ hängt der Realteil der Leitfähigkeit σ' nicht monoton von der Temperatur ab. Aufgrund des Faktors $\Delta/2k_B T$ im dritten Term auf der rechten Seite der Gleichung (3.58) steigt σ' bei einer Erniedrigung der Temperatur unmittelbar unterhalb



(a)



(b)

Abb. 3.5. Im lokalen Limes (a) und nichtlokal (b) berechneter Oberflächenwiderstand eines BCS-Supraleiters doppelt logarithmisch aufgetragen gegen die Frequenz ω und gegen die Relaxationszeit τ [84]. R_s ist für $T/T_c = 0.7$ mit den Parameterwerten $T_c = 92$ K, $2\Delta_0/k_B T_c = 3.528$, $\lambda_p = 140$ nm, $v_F = v_F^c = 1.3 \cdot 10^4$ ms $^{-1}$ unter Voraussetzung spiegelnder Reflexion der Quasiteilchen an der Oberfläche ermittelt worden.

der kritischen an. Erst ab $T/T_c \approx 0.8$ bewirkt der Faktor $1 - \tanh^2(\Delta/2k_B T)$ einen Abfall des Realteils der Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur. Dieser Effekt ist von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer vorausgesagt worden [104]. Das Maximum in $\sigma'(T)$ wird als Kohärenzpeak bezeichnet. Ferner hängt σ'/σ_0 nach Gl. (3.58) von der Frequenz und der Relaxationszeit ab. Der BCS-Oberflächenwiderstand ist demnach nicht eine quadratische Funktion von ω und eine lineare Funktion von τ . Dies impliziert u. a., daß das GCL-Modell nicht zur Bestimmung der Relaxationszeit eines BCS-Supraleiters verwandt werden kann [84, 127].

Die Abweichungen von dem nach dem GCL-Modell erwarteten Verhalten, und zwar sowohl der Kohärenzpeak als auch die ω - und τ -Abhängigkeit von σ' , sind Folgen der $1/(\epsilon^2 - \Delta^2(T))^{1/2}$ -Singularität in der Zustandsdichte. Starke Elektron-Phonon-Kopplung kann diese Unterschiede, also z. B. die Höhe des Kohärenzpeaks, verringern [128]. Der Grund hierfür ist, daß im Fall starker Kopplung Phononen Paarbrechung verursachen und damit die Singularität in der Zustandsdichte verschmieren. Auch nichtmomentane Effekte können den Kohärenzpeak unterdrücken. Im Bereich der Relaxation ($\omega\tau \gg 1$) liefert die BCS-Theorie die gleichen Ausdrücke für den Realteil der Leitfähigkeit und den Oberflächenwiderstand wie das GCL-Modell (s. Gl. (3.42) bzw. Gl. (3.47)). Allerdings wird die Temperaturabhängigkeit „des Bruchteils der normalleitenden Ladungsträger“ nicht durch eine Potenzfunktion sondern durch die Fermi-Funktion bestimmt: $x(T) = 2f(\Delta/k_B T)$ [84]. Für $\omega \approx 2\Delta/\hbar$ bewirkt Paarbrechung einen starken Anstieg von $x(T)$ (s. Abb. 3.5 a)). Für $\omega \gg 2\Delta/\hbar$ unterscheidet sich der Oberflächenwiderstand eines BCS-Supraleiters nicht von dem eines Normalleiters ($x(T) = 1$).

Der Einfluß nichtlokaler Effekte auf den Oberflächenwiderstand eines BCS-Supraleiters läßt sich verstehen, wenn man - wie beim Zwei-Flüssigkeiten-Modell - annimmt, daß sich die den Realteil der Leitfähigkeit bestimmenden Quasiteilchen wie Elektronen in einem Normalleiter verhalten. In der Tat ergibt sich aus dem BCS-Ausdruck für die vom Wellenvektor q der elektromagnetischen Welle abhängende Leitfähigkeit $\sigma'(q)$ unter Voraussetzung von $\omega \ll \min(\Delta, v_F(1/\lambda + 1/\ell))$ in guter Näherung [129]

$$\sigma'(q) = x_2(T)\sigma_n(q) \quad (3.62)$$

wobei $\sigma_n(q)$ die durch Gl. (3.24) gegebene nichtlokale Leitfähigkeit im Normalzustand ist. Dies bedeutet, daß nichtlokale Effekte den Oberflächenwiderstand eines Supraleiters beeinflussen, wenn die freie Weglänge der Quasiteilchen größer als die Eindringtiefe ist, und zwar unabhängig von dem Verhältnis λ_p/ξ_0 , d. h. sowohl bei einem Supraleiter erster Art als auch bei einem zweiter Art. Wie ein Vergleich der Abbildungen 3.5 a) und b) bestätigt, führt die Nichtlokalität der Strom-Feld-Beziehung dazu, daß der Oberflächenwiderstand für $\ell \gg \lambda$ nicht von der Relaxationszeit abhängt und eine nichtmonotone Funktion der Frequenz ist: im Bereich des anomalen Skineffektes nimmt R_s mit wachsender Frequenz zu, im Gebiet der anomalen Reflektion hingegen ab.

Wirken sich nichtmomentane und nichtlokale Effekte auf die Oberflächenimpedanz von HTSL-Materialien im supraleitenden Zustand aus? Wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert worden ist, kann bei Hochtemperatursupraleitern die Relaxationszeit unterhalb T_c stark mit der Temperatur variieren. Im Fall von YBCO beispielweise beträgt die Relaxationszeit bei T_c etwa $3.5 \cdot 10^{-14}$ s, im Limes $T \rightarrow 0$ kann sie den Wert 10^{-11} s überschreiten [19]. Nahe der kritischen Temperatur ist die freie Weglänge größer als die Kohärenzlänge (die Annahme des reinen Grenzfalls ist erfüllt) jedoch deutlich kleiner als v_F/ω im gesamten Mikrowellen-

bereich, d. h., nichtmomentane Effekte können vernachlässigt werden. Bei tiefen Temperaturen hingegen kann das Produkt $\omega\tau$ selbst für Frequenzen in der Größenordnung von $f \approx 16$ GHz größer als Eins sein und können somit nichtmomentane Effekte die Eindringtiefe und den Oberflächenwiderstand beeinflussen. Die Nichtlokalität der Strom-Feld-Beziehung wirkt sich nicht auf die Eindringtiefe aus, da HTSL-Materialien Supraleiter zweiter Art sind. Aufgrund der ausgeprägten Schichtstruktur dieser Materialien und des damit verbundenen zweidimensionalen Charakters der Leitung in den CuO_2 -Ebenen scheint auch beim Oberflächenwiderstand der lokale Limes gerechtfertigt zu sein. J.-J. Chang und D. J. Scalapino haben für c-Achsen orientierte HTSL-Proben (für diese sind die CuO_2 -Ebenen parallel zur Oberfläche) gezeigt, daß bei einer exakt zweidimensionalen Leitung die elektrodynamischen Eigenschaften im lokalen Limes behandelt werden dürfen, und zwar unabhängig vom Wert der freien Weglänge [130]. Die Güte dieser lokalen Näherung hängt von der Stärke der Kopplung zwischen den Schichten ab. In YBCO ist diese Kopplung sehr viel stärker als in anderen Hochtemperatursupraleitern und nicht notwendigerweise vernachlässigbar. Im Rahmen eines effektiven Massen-Modells läßt sich zeigen, daß die q-Abhängigkeit der Leitfähigkeit durch den Faktor $\tilde{v}_F \tilde{q} = v_F^c q$ bestimmt wird [84,131]. Nur im Limes $m^c \rightarrow \infty$ bzw. $v_F^c \rightarrow 0$ ist die Leitung exakt zweidimensional und verschwindet der Einfluß nichtlokaler Effekte auf den Oberflächenwiderstand. Andererseits ist die Fermi-Geschwindigkeit in c-Richtung selbst bei YBCO sehr klein, deutlich kleiner als die in a- oder b-Richtung (s. Abschnitt 3.3.1). Nichtlokale Effekte müssen also erst ab einer entsprechend großen Relaxationszeit berücksichtigt werden, im Fall von YBCO ab $\tau \approx 10^{11}$ s, wie sich mit $\ell \approx \lambda \approx 140$ nm und $v_F^c = 1.3 \cdot 10^4$ ms⁻¹ abschätzen läßt. In den folgenden Abschnitten wird die Oberflächenimpedanz lediglich im lokalen Limes berechnet.

3.3.4 d-Wellen-Paarung

Eine Vielzahl von Experimenten an Hochtemperatursupraleitern (z. B. Tunnelexperimente, Messungen an Josephson-Kontakten und SQUIDS) deutet daraufhin, daß bei den meisten dieser Materialien, beispielsweise bei YBCO, der Ordnungsparameter nicht isotrop ist und der Paarzustand der Ladungsträger somit nicht ein s-Wellen-Zustand ist¹⁹ [21,132]. Realistischer ist ein Spin-Singulett-Zustand mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $\ell = 2$, d. h. ein d-Wellen-Zustand. Wie bereits erwähnt, läßt sich ein Paarzustand mit d-Wellen-Symmetrie erklären, wenn angenommen wird, daß die Paarung ermöglichende Wechselwirkung durch den Austausch anisotroper antiferromagnetischer Spinfluktuationen verursacht wird [21,94].

In diesem Abschnitt wird ein Ordnungsparameter mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie betrachtet:

$$\Delta_{\vec{k}} = \Delta(T) (\tilde{k}_x^2 - \tilde{k}_y^2) = \Delta(T) (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = \Delta(T) \cos 2\varphi \quad (3.63)$$

Dieser Ordnungsparameter impliziert Knotenlinien in der Energielücke $|\Delta_{\vec{k}}|$ auf der als zylindrisch vorausgesetzten Fermi-Fläche (s. Abb. 3.6). Bei einem d-Wellen-Supraleiter gibt es

¹⁹ Ausnahmen sind einige der mit Elektronen dotierten oxidischen Supraleiter wie z. B. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: diese verhalten sich wie konventionelle BCS-Supraleiter, scheinen also eine isotrope Energielücke zu besitzen [133].

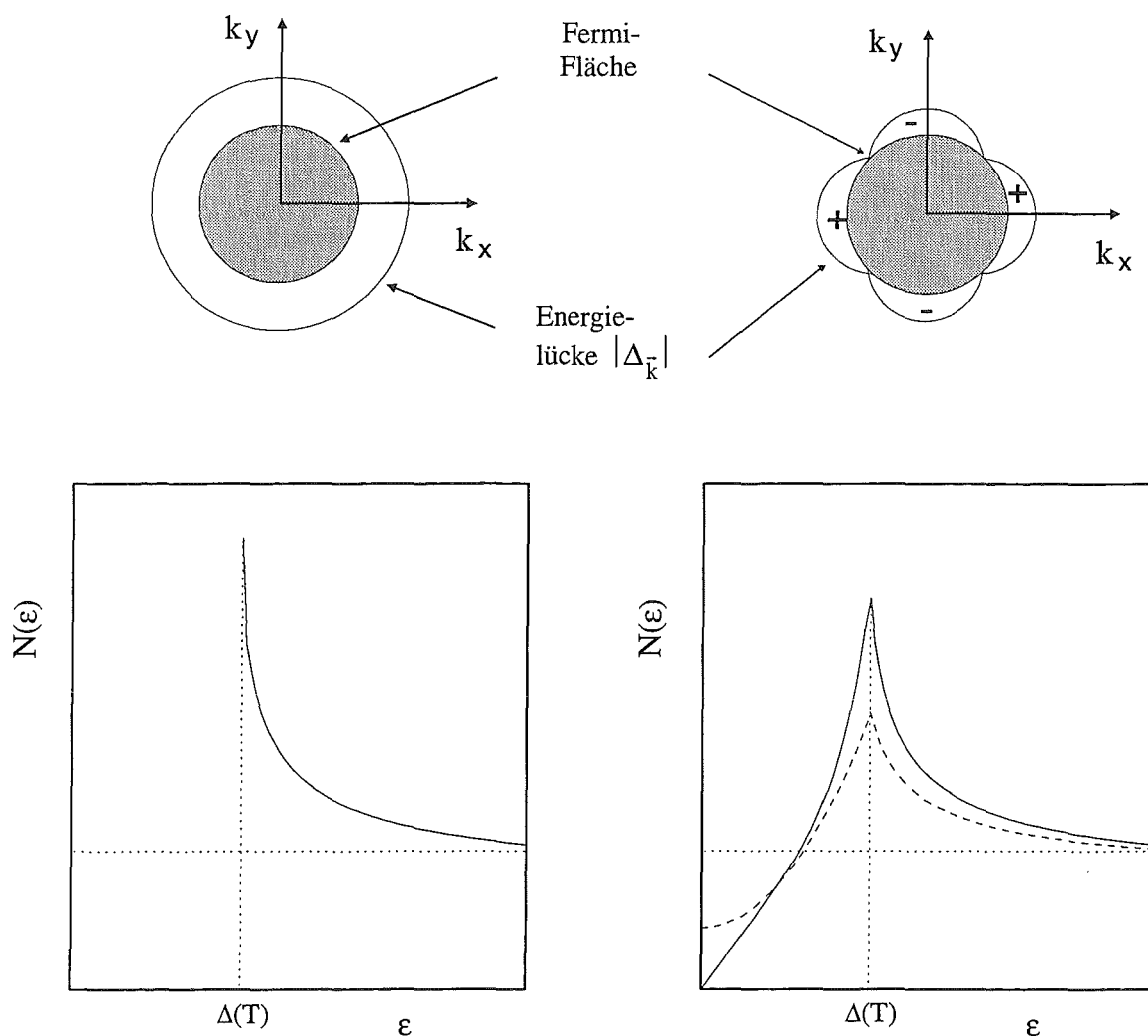


Abb. 3.6. Schematische Darstellung des Ordnungsparameters (oben) und der Zustandsdichte (unten) bei s-Wellen-Paarung (links) und d-Wellen-Paarung (rechts). Die Zustandsdichte eines d-Wellen-Supraleiters wird für den Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ (durchgezogene Kurve) und für eine endliche Störstellenkonzentration (gestrichelte Kurve) gezeigt.

demnach keine Schwellenenergie für das Aufbrechen der Cooper-Paare. Die Zustandsdichte ist bis zu beliebig tiefen Energien endlich. Dies wirkt sich unmittelbar auf die elektrodynamischen Eigenschaften aus: die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz wird nicht durch thermische Aktivierung bestimmt und kann somit nicht exponentiell sein.

M. Prohammer und J. P. Carbotte haben die Eindringtiefe schwach und stark gekoppelter d-Wellen-Supraleitern im reinen Grenzfall ermittelt [134]. Ihre Rechnungen verallgemeinernd haben P. J. Hirschfeld und N. Goldenfeld den Einfluß starker Störstellenstreuung auf die Eindringtiefe berücksichtigt [135]. Der Oberflächenwiderstand schwach gekoppelter d-Wellen-Supraleiter ist zuerst von P. J. Hirschfeld, W. O. Putikka und D. J. Scalapino untersucht worden [20,115]. K. Scharnberg et al. haben die Oberflächenimpedanz unter Einbeziehung elastischer wie inelastischer Quasiteilchenstreuung für eine beliebige Streuphase ermittelt [136]. Sie haben gezeigt, daß neben der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit auch die Streuphase einen starken Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit sowohl

der Eindringtiefe als auch des Oberflächenwiderstandes ausübt. Im Rahmen des Eliashberg-Formalismus durchgeführte Rechnungen legen nahe, daß bei HTSL-Materialien der Grenzfall starker Streuung vorliegt (im sog. unitären Limes ändert sich die Phase der Wellenfunktion eines Quasiteilchens bei einem Streuprozess um $\pi/2$) [137]. Tatsächlich wird die kritische Temperatur in diesem Grenzfall kaum durch Störstellenstreuung beeinflusst, während T_c im Fall schwacher Streuung (Bornscher Limes; in diesem ändert sich die Streuphase nicht) drastisch reduziert wird. Aus diesem Grund wird hier starke Streuung vorausgesetzt. Der Oberflächenwiderstand stark gekoppelter d-Wellen-Supraleiter ist bisher nicht betrachtet worden.

Anhang C enthält einen Ausdruck für die komplexe Leitfähigkeit, der mit Hilfe des Green-Funktionen-Formalismus unter Zugrundelegung des Ordnungsparameters (3.63), unter Berücksichtigung elastischer Streuung der Quasiteilchen an statistisch verteilte nicht-magnetische Störstellen im unitären Limes und unter Vernachlässigung nichtlokaler Effekte hergeleitet worden ist. Dieser Ausdruck ist auf phänomenologische Weise erweitert worden, um inelastische Streuung einbeziehen zu können. Mit ihm sind die in den Abbildungen 3.7 und 3.8 gezeigten Daten für $\lambda(T)$ und $R_s(T)$ numerisch berechnet worden. Diese lassen sich wie folgt verstehen.

Bei einem d-Wellen-Supraleiter existieren im reinen Grenzfall und für niedrige Frequenzen ($\omega\tau \ll 1$) zwei verschiedene, durch eine Übergangstemperatur T^* voneinander getrennte Tieftemperaturbereiche mit unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit. In dem als *pure* bezeichneten Bereich²⁰, $T^* \ll T \ll T_c$, bedingt die Knotenstruktur des Ordnungsparameters eine lineare Energieabhängigkeit der Zustandsdichte,

$$N(\epsilon) = \left| \frac{\epsilon}{\Delta_0} \right|, \quad (3.64)$$

und somit Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit, die sich durch einfache Potenzgesetze beschreiben lassen. Aufgrund der Linearität der Gleichung (3.64) ist die Eindringtiefe eine lineare Funktion der Temperatur,

$$\lambda \approx \tilde{\lambda} + \lambda_p \ln(2) \frac{k_B T}{\Delta_0} \quad (3.65)$$

mit

$$\tilde{\lambda} \approx \lambda_p \left(1 + \frac{\hbar}{4k_B \tau T^*} \right), \quad (3.66)$$

wie sich durch Einsetzen von (3.64) in (3.55) zeigen läßt [18,135]. Eine nahezu quadratische Temperaturabhängigkeit ergibt sich für den Realteil der Leitfähigkeit,

$$\sigma' \approx \frac{2}{3} \sigma_0 \left(\frac{k_B T}{\Delta_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{4\Delta_0}{k_B T} \right), \quad (3.67)$$

und gemäß Gl. (3.43) auch für den Oberflächenwiderstand [115].

²⁰ Dieser Bereich ist nicht mit dem reinen Grenzfall zu verwechseln.

Unterhalb der Übergangstemperatur T^* , in dem als *gapless* charakterisierten Gebiet, verursachen Störstellen Paarbrechung wie magnetische Störstellen in einem konventionellen Supraleiter [138]. Die Transporteigenschaften lassen sich durch Ausdrücke beschreiben, die analogen Ausdrücken im Normalzustand ähneln, die allerdings eine Restzustandsdichte $N(\varepsilon = 0)$ statt der gewöhnlichen Zustandsdichte im Normalzustand enthalten. Die Restzustandsdichte ist für $T = 0$ proportional zur Störstellenkonzentration, d. h. umgekehrt proportional zur Relaxationszeit:

$$N(\varepsilon = 0) \approx \frac{\hbar}{\pi\tau\Delta_0} \quad (3.68)$$

Der Realteil der Leitfähigkeit geht im Limes $T \rightarrow 0$ gegen einen endlichen, durch die Restzustandsdichte bestimmten aber von der Relaxationszeit unabhängigen Wert [139]:

$$\sigma'(T = 0) = \sigma_0 N(\varepsilon = 0) = \frac{ne^2}{m} \frac{\hbar}{\pi\Delta_0} \quad (3.69)$$

(n ist die Ladungsträgerkonzentration im Normalzustand). Entsprechend kann auch der Oberflächenwiderstand nicht - wie bei einem konventionellen Supraleiter mit isotroper Energielücke - beliebig klein werden. Als untere Grenze für den Oberflächenwiderstand folgt aus Gl. (3.69)

$$R_s(T = 0) = \frac{\omega^2 \hbar \mu_0 \lambda_p}{2\pi\Delta_0} \quad (3.70)$$

Die Restverluste in YBCO ($\lambda_p = 140$ nm, $T_c = 92$ K, $2\Delta_0/k_B T_c = 6.0$ [114]) müßten also wenigstens $3 \mu\Omega$ bei $f = 10$ GHz betragen. Sowohl die Eindringtiefe, als auch der Realteil der Leitfähigkeit und der Oberflächenwiderstand hängen im *gapless*-Bereich quadratisch von der Temperatur ab [20,115,135]:

$$\lambda \approx \tilde{\lambda} + \lambda_p \frac{\pi k_B T^2}{6\Delta_0 T^*} \quad (3.71)$$

$$\sigma' = \sigma'(T = 0) \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T^*} \right)^2 \right] \quad (3.72)$$

Die in die komplexe Leitfähigkeit eingehende Übergangstemperatur T^* ist eine Funktion der Störstellenkonzentration bzw. der Relaxationszeit [20]:

$$T^* \approx \frac{1}{k_B} \sqrt{\frac{\hbar\Delta_0}{2\tau}} \quad (3.73)$$

Hiernach ist im Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ nur der *pure*-Bereich beobachtbar ($T^* \rightarrow 0$). Mit zunehmender Störstellenkonzentration (abnehmender Relaxationszeit) breitet sich der *gapless*-Bereich aus, für $\tau \leq 3\hbar/\Delta_0$ ($\ell/\xi_0 \leq 10$) gilt die Physik dieses Bereiches bis zur kritischen Temperatur ($T^* \approx T_c$).

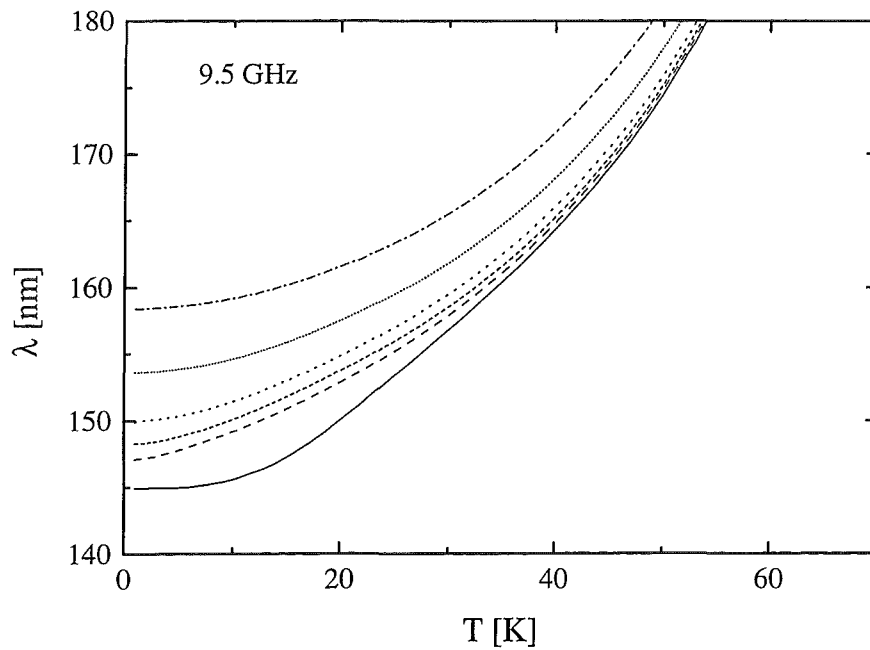
Infolge der paarbrechenden Wirkung der Störstellen in einem d-Wellen-Supraleiter wird die Eindringtiefe selbst im reinen Grenzfall von der Relaxationszeit beeinflusst, wie die

Gleichungen (3.65) und (3.71) zeigen. Aus diesem Grund sind $\lambda(T=0)$ und $R_s(T=0)$ i. a. größer als die Plasmawellenlänge λ_p bzw. der durch Gl. (3.70) gegebene Restwiderstand. Entsprechend erfolgt auch der Übergang vom reinen Grenzfall zum schmutzigen Grenzfall bei einer Relaxationszeit, die höher als bei einem s-Wellen-Supraleiter ist, nämlich bei $\tau \approx 3\hbar/\Delta_0$ ($\ell/\xi_0 \approx 10$) statt $\tau \approx \hbar/\pi\Delta_0$ ($\ell/\xi_0 \approx 1$) [84]. Im schmutzigen Grenzfall hängen die Eindringtiefe und der Oberflächenwiderstand stärker von der Relaxationszeit ab als nach der klassischen BCS-Theorie erwartet: λ skaliert wie $1/\tau$ (im isotropen Fall wie $1/\sqrt{\tau}$), R_s variiert wie $1/\tau^2$ (im isotropen Fall wie $1/\sqrt{\tau}$) [84].

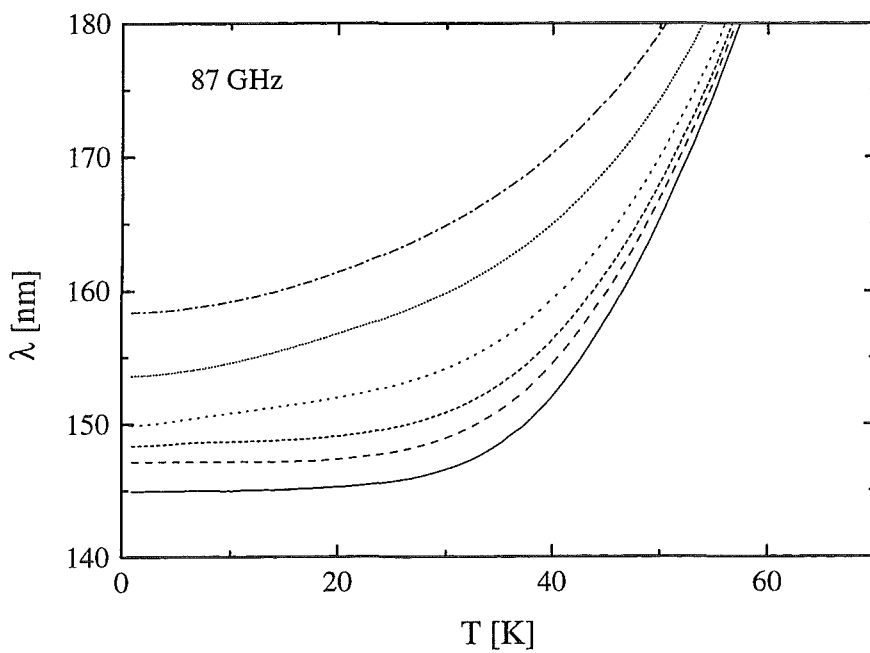
Für Frequenzen bzw. Relaxationszeiten, für die $\omega\tau \geq 1$ gilt, wirken sich Relaxationseffekte auf die Oberflächenimpedanz aus. Für $\omega\tau \approx 1$ führen sie zu einer starken ω - und τ -Abhängigkeit der Eindringtiefe. Der Oberflächenwiderstand ist dann nicht eine quadratische sondern eine lineare Funktion der Temperatur. Im Bereich der Relaxation ($\omega\tau \gg 1$) unterscheidet sich der Ausdruck für die komplexe Leitfähigkeit eines d-Wellen-Supraleiters formal nicht von dem eines konventionellen Supraleiters oder von dem im Rahmen des GCL-Modells erhaltenen. Lediglich die T-Abhängigkeit von σ' ist anders: $\chi(T) = \sigma'(T)/\sigma'(T_c) = (\pi^2/4)\ln^2(4\Delta_0/k_B T)$ [115].

Auch für $\omega\tau \ll 1$, $T^* \ll T \ll T_c$ liefern das d-Wellen-Modell und das GCL-Modell - nicht die klassische BCS-Theorie - die gleiche ω - und τ -Abhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit und des Oberflächenwiderstandes ($R_s \propto \omega^2\tau$). Für nicht allzu tiefe Temperaturen ist es also gerechtfertigt, das GCL-Modell zu verwenden, um die Relaxationszeit eines d-Wellen-Supraleiters im reinen Grenzfall zu bestimmen (s. Abschnitt 3.3.2). Allerdings ist es kaum möglich, eine Funktion $\chi(T)$ einzuführen, die den „Bruchteil der Normalelektronen“ in einem anisotropen Supraleiter beschreibt. Tatsächlich stimmt die durch Gl. (3.65) gegebene Temperaturabhängigkeit von $1 - \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ nicht mit der nach Gl. (3.67) für das Verhältnis $\sigma'(T)/\sigma'(T_c)$ geltenden überein.

Um die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe und des Oberflächenwiderstandes von HTSL-Materialien auf der Grundlage des d-Wellen-Modells zu simulieren, muß neben der elastischen Störstellenstreuung auch inelastische Elektron-Elektron-Streuung berücksichtigt werden. Die in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellten $\lambda(T)$ und $R_s(T)$ -Kurven sind unter Verwendung der temperaturabhängigen Relaxationsrate (3.49) für unterschiedliche elastische Relaxationszeiten $\tau(T=0)$, d. h. für unterschiedliche Störstellenkonzentrationen, und für zwei verschiedene Frequenzen berechnet worden. Für die Materialparameter $2\Delta_0/k_B T_c$, T_c und λ_p sind dabei Werte angenommen worden, die für YBCO charakteristisch sind [114]. Da die totale Relaxationszeit bei hohen Temperaturen im wesentlichen durch inelastische Streuung bestimmt wird, fallen die meisten $\lambda(T)$ -Kurven oberhalb von 50 K zusammen. Bei tiefen Temperaturen dominiert Störstellenstreuung die totale Relaxationszeit und zeigen die Kurven in Abb. 3.7 unterschiedliche Absolutwerte und Temperaturabhängigkeiten der Eindringtiefe. Die für den *pure*-Bereich typische lineare T-Abhängigkeit ist nur für sehr niedrige Störstellenkonzentrationen und auch nur für niedrige Frequenzen zu erkennen (s. die unteren zwei Kurven in Abb. 3.7 a)). Mit abnehmender elastischer Relaxationszeit weicht sie infolge von *gapless*-Effekten einer quadratischen T-Abhängigkeit, mit zunehmender Frequenz wird sie von nichtmomentanen Effekten unterdrückt (bei den unteren Kurven in Abb. 3.7 b) ist die Eindringtiefe nahezu konstant, etwa gleich der Plasmawellenlänge).

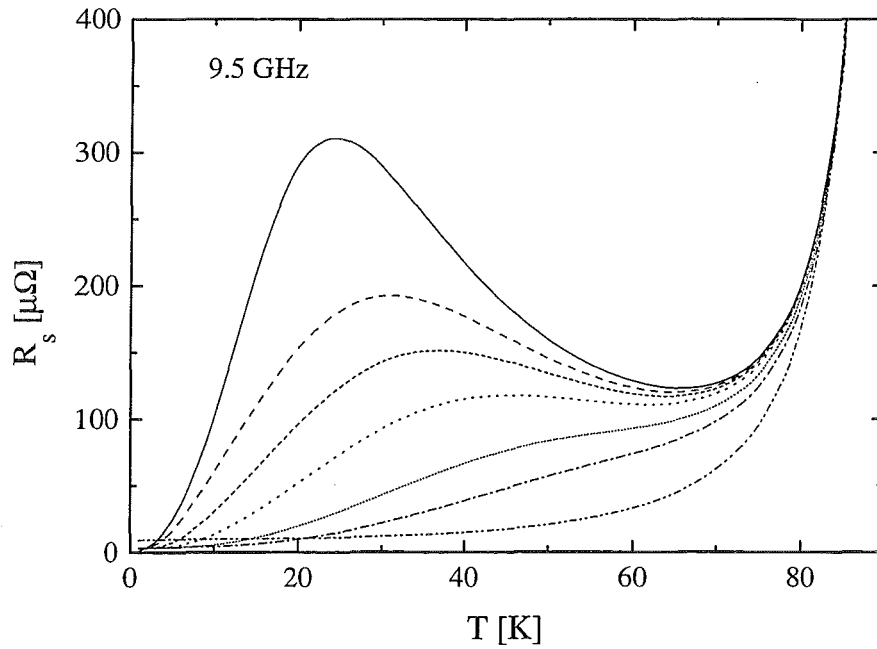


(a)

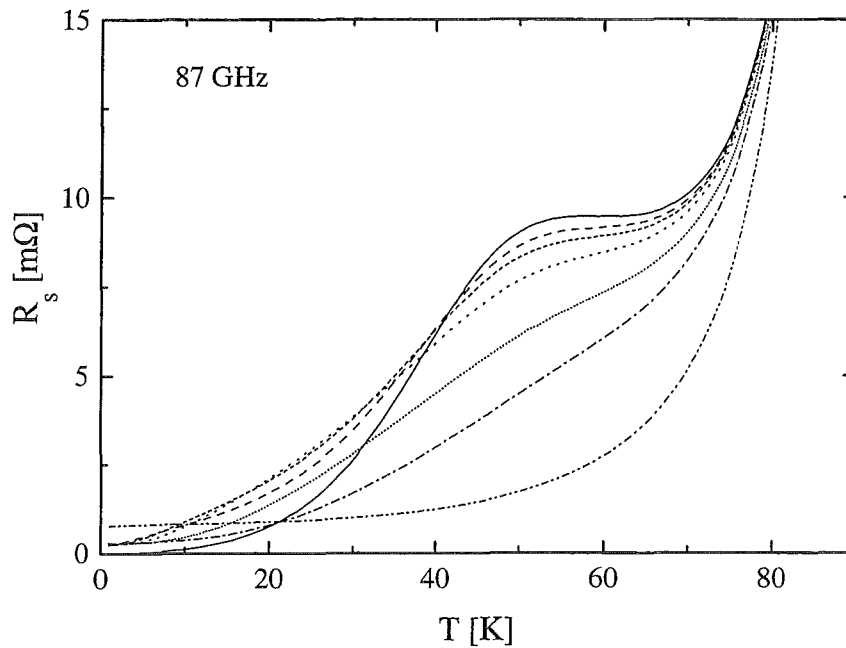


(b)

Abb. 3.7. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines d-Wellen-Supraleiters bei zwei Frequenzen f und für unterschiedliche elastische Relaxationszeiten $\tau(T=0)$: $5 \cdot 10^{-13}$ s, 10^{-12} s, $2.5 \cdot 10^{-12}$ s, $5 \cdot 10^{-12}$ s, 10^{-11} s, ∞ (von oben nach unten). Die Eindringtiefe ist mit den Parameterwerten $2\Delta_0/k_B T_c = 6.0$, $T_c = 92.7$ K, $\lambda_p = 145$ nm und unter Berücksichtigung inelastischer Streuung berechnet worden.



(a)



(b)

Abb. 3.8. Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes eines d-Wellen-Supraleiters bei zwei Frequenzen f und für unterschiedliche elastische Relaxationszeiten $\tau(T=0)$: $5 \cdot 10^{-14}$ s, $5 \cdot 10^{-13}$ s, 10^{-12} s, $2.5 \cdot 10^{-12}$ s, $5 \cdot 10^{-12}$ s, 10^{-11} s, ∞ (von unten nach oben bei $T = 50$ K). Der Oberflächenwiderstand ist mit den Parameterwerten $2\Delta_0/k_B T_c = 6.0$, $T_c = 92.7$ K, $\lambda_p = 145$ nm und unter Berücksichtigung inelastischer Streuung ermittelt worden.

Die $R_s(T)$ -Kurven in Abb. 3.8 zeigen einen starken Abfall des Oberflächenwiderstandes mit abnehmender Temperatur unmittelbar unterhalb T_c ($R_s \approx 0.2 \, \Omega$ bei $T = 92.7 \, \text{K}$, $f = 9.5 \, \text{GHz}$ und $R_s \approx 2 \cdot 10^{-4} \, \Omega$ bei $T = 80 \, \text{K}$). Dieser Abfall ist primär eine Folge der durch das Öffnen der Energielücke verursachten starken Abnahme der Quasiteilchenkonzentration. Er wird zusätzlich durch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit verstärkt. Nahe der kritischen Temperatur liegt tatsächlich der schmutzige Grenzfall vor ($\tau(T_c) = 3.5 \cdot 10^{-14} \, \text{s} < 3\hbar/\Delta_0$), und in diesem nimmt der Oberflächenwiderstand stark mit wachsender Relaxationszeit ab. Ab $T \approx 80 \, \text{K}$ ist die inelastische Relaxationszeit derart hoch, daß für ausreichend niedrige Störstellenkonzentrationen der reine Grenzfall in guter Näherung erfüllt ist (von den in Abb. 3.8 gezeigten Kurven wird nur bei der mit $\tau(0) = 5 \cdot 10^{-14} \, \text{s}$ ermittelten der reine Grenzfall nicht erreicht). Für $T < 80 \, \text{K}$ bewirkt der Anstieg der Relaxationszeit mit fallender Temperatur also eine Zunahme der Mikrowellenabsorption, während die Quasiteilchenkonzentration (genauer das Verhältnis $\sigma'(T)/\sigma'(T_c)$) weiterhin eine Abnahme der Verluste impliziert. Welcher dieser beiden gegensätzlichen Effekte dominiert, hängt von der elastischen Relaxationszeit ab: nur für sehr niedrige Störstellenkonzentrationen kann die Temperaturabhängigkeit der totalen Relaxationsrate ausreichend stark sein, um eine nichtmonotone Temperaturvariation des Oberflächenwiderstandes zu liefern, wie Abb. 3.8 a) zeigt. Mit weiter fallender Temperatur kann das Produkt $\omega\tau$ größer als Eins werden. In diesem Fall verursacht ein Anstieg der Relaxationszeit eine Abnahme der Verluste aufgrund der Nichtmomentanität der Strom-Feld-Beziehung. Relaxationseffekte bewirken, daß für $f \geq 87 \, \text{GHz}$ der Oberflächenwiderstand stets eine monotone Funktion der Temperatur ist, und zwar selbst bei verschwindender Störstellenkonzentration (s. Abb. 3.8 b)).

Es sei schließlich bemerkt, daß die für einen d-Wellen-Supraleiter typischen Eigenschaften nicht allein eine Folge der Knotenlinien in der Energielücke auf der Fermi-Fläche sind. Sie resultieren auch aus einer weiteren Charakteristik des $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameters: bei einer Rotation im Impulsraum um den Winkel $\pi/2$ ändert sich sein Vorzeichen (s. Gl. (3.63)). L. S. Borkowski und P. J. Hirschfeld haben die Zustandsdichte und die Eindringtiefe von s-Wellen-Supraleitern mit dem stark anisotropen aber in allen Richtungen positiven Ordnungsparameter

$$\Delta_{\vec{k}} = \Delta(T)|\cos 2\phi| \quad (3.74)$$

untersucht [140]. Im Limes $\tau \rightarrow \infty$ ist die Zustandsdichte solcher Supraleiter wie im d-Wellen-Fall bis zu beliebig tiefen Energien endlich. Störstellenstreuung führt jedoch nicht zu einem Anstieg der Zustandsdichte, sondern induziert eine Energielücke bei tiefen Energien, die umso breiter ist, je höher die Störstellenkonzentration ist. Entsprechend wird die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe und, wie K. Scharnberg et al. gezeigt haben [136], auch des Oberflächenwiderstandes bei tiefen Temperaturen durch thermische Aktivierung bestimmt. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ verschwinden die Mikrowellenverluste.

3.3.5 Zwei-Band-Modell

Modelle, die auf der Annahme eines d-Wellen-Ordnungsparameters basieren, können nicht alle an HTSL-Materialien durchgeführten Experimente erklären. Beispielsweise stehen Messungen des Josephson-Stromes in einem c-Achsen-Tunnelkontakt zwischen YBCO und Pb in deutlichem Widerspruch zu solchen Modellen [141,142]. Hieraus läßt sich nicht notwendigerweise schlußfolgern, daß der Paarzustand in YBCO nicht mit einer durch antiferromagnetische Spinfluktuationen vermittelten Wechselwirkung zusammenhängt. Tatsächlich impliziert ein solcher Paarungsmechanismus nur dann zwangsläufig d-Wellen-Symmetrie, wenn die supraleitenden CuO_2 -Ebenen als voneinander unabhängig angesehen und die CuO-Ketten vernachlässigt werden [21,94]. A. I. Liechtenstein et al. haben gezeigt, daß Quasiteilchentunnelprozesse zwischen den CuO_2 -Ebenen zu einem anisotropen s-Wellen-Ordnungsparameter (wie den durch Gl. (3.74) gegebenen) führen können [143]. Verschiedene Theorien sagen voraus, daß die durch die CuO-Ketten bedingte Orthorhombizität der Kristallstruktur von YBCO einen „gemischten“ Ordnungsparameter mit einem gewissen d-Wellen- und einem gewissen s-Wellen-Anteil liefert [144,145,146].

Eines der ersten Modelle, das neben den CuO_2 -Ebenen auch die CuO-Ketten in YBCO in Betracht zieht, ist von V. Z. Kresin und S. A. Wolf entwickelt worden [147]. Sie sind davon ausgegangen, daß wegen der räumlichen Nähe der intrinsisch supraleitenden Ebenen und der intrinsisch normalleitenden Ketten ein supraleitender Zustand in den Ketten induziert werden kann, und zwar einerseits durch den inneren Proximity-Effekt und andererseits durch Ladungstransfer, der beispielsweise durch Phononen vermittelt wird. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ kann somit ein Zwei-Phasen-System sein: die eine Phase ist mit den CuO_2 -Ebenen verknüpft und durch eine hohe kritische Temperatur bzw. große Energielücke charakterisiert; die andere ist mit den CuO-Ketten korreliert und zeigt eine voraussichtlich niedrigere, stark von dem Sauerstoffgehalt δ abhängende kritische Temperatur und Energielücke. Die Symmetrie des Paarzustandes sollte für beide Phasen gleich sein. Da V. Z. Kresin und S. A. Wolf s-Wellen-Paarung in den CuO_2 -Ebenen vorausgesetzt haben, haben sie entsprechend zwei Ordnungsparameter mit s-Wellen-Symmetrie erhalten. Denkbar wären aber auch zwei Ordnungsparameter mit d-Wellen-Symmetrie.

Auf der Grundlage der Theorie von V. Z. Kresin und S. A. Wolf haben A. Andreone et al. [148], N. Klein et al. [149], A. A. Golubov et al. [150] und S. D. Adrian et al. [151] die elektrodynamischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ diskutiert. Im folgenden wird ein einfaches Zwei-Phasen-Modell (Zwei-Band-Modell) betrachtet. Hierbei wird die Existenz zweier (als a und b bezeichneter) supraleitender Subsysteme (Bänder) angenommen, die in sich abwechselnde, in Richtung der Hochfrequenzströme orientierte Schichten angeordnet sind (die Einfallsrichtung der elektromagnetischen Wellen wird als parallel zur c-Achse und damit als senkrecht zu diesen Schichten vorausgesetzt). Dies entspricht parallelen Strömen, die durch die Subsysteme fließen, d. h., die Leitfähigkeiten der beiden Bänder müssen addiert werden:

$$\sigma = x_a \sigma_a + x_b \sigma_b \quad (3.75)$$

Die Parameter x_a und x_b geben an, wieviele Ladungsträger (Quasiteilchen und Cooper-Paare) den entsprechenden Bändern angehören, und zwar bezogen auf die Ladungsträgerkonzentration im Normalzustand (es gilt $x_a + x_b = 1$ für alle Temperaturen). Für beide Bänder wird ein $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter gewählt. Es wird angenommen, daß sich die zwei

kritischen Temperaturen $T_{c,a}$ und $T_{c,b}$ deutlich voneinander unterscheiden. Die zwei Subsysteme besitzen also zwei unterschiedlich große Energielücken $2\Delta_{0,a}$ und $2\Delta_{0,b}$. Unterschiedlich kann auch die durch Störstellenstreuung verursachte elastische Relaxationszeit sein. Zur Vereinfachung wird für die inelastische Relaxationszeit die gleiche Temperaturabhängigkeit vorausgesetzt, nämlich die durch Gl. (3.49) gegebene für Temperaturen unterhalb von $T_{c,a}$ bzw. $T_{c,b}$ und $\tau = \text{konst.}$ (temperaturunabhängig) für $T > T_{c,a}$, $T > T_{c,b}$.

Mit Hilfe dieses Zwei-Band-Modells sind die Eindringtiefe und der Oberflächenwiderstand numerisch berechnet worden. Die Abbildungen 3.9 a) und b) zeigen λ und R_s als Funktion der Temperatur für $x_a = x_b = 1/2$, $T_{c,b} = T_{c,a}/2$ ($T_{c,a} \approx 93$ K) und $\tau_b(T=0) \gg \tau_a(T=0) = 5 \cdot 10^{-14}$ s. Dargestellt werden auch die Beiträge der einzelnen Bänder zu $\lambda(T)$ und $R_s(T)$ (diese ergeben sich mittels $x_a = 1$, $x_b = 0$ bzw. $x_a = 0$, $x_b = 1$). Band a entspricht dabei den CuO_2 -Ebenen, Band b den CuO-Ketten.

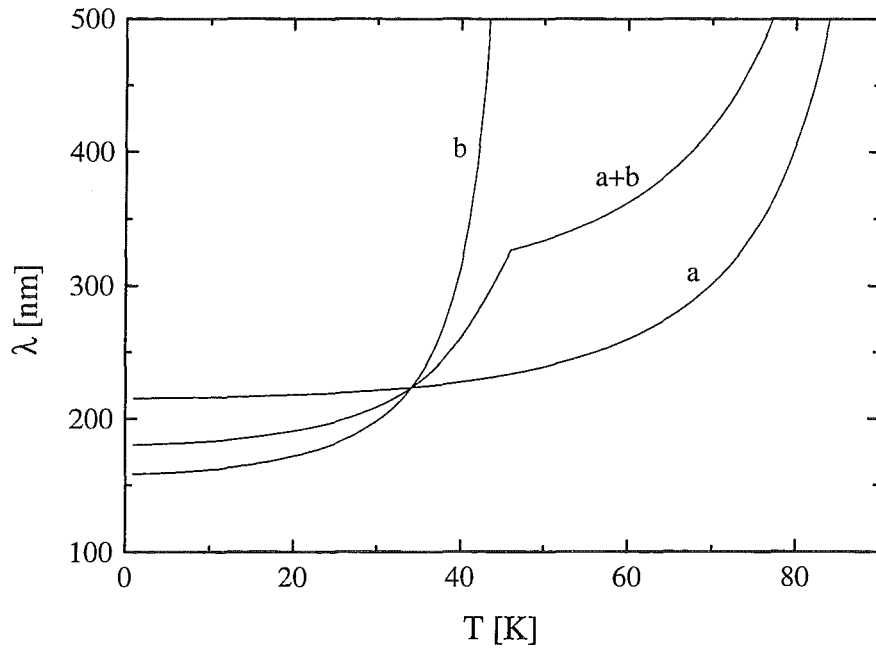
Die mit dem Zwei-Band-Modell erhaltenen Daten lassen sich im Rahmen der Vorstellungen des Zwei-Flüssigkeiten-Modells anschaulich verstehen (trotz der Beschränktheit dieses phänomenologischen Modells). Unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur $T_{c,a}$ kondensiert die Mehrzahl der Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen. Die Cooper-Paare in den Ebenen schließen nicht nur die Quasiteilchen in diesem Band sondern auch die in den Ketten größtenteils kurz. Aus diesem Grund fallen die Eindringtiefe und der Oberflächenwiderstand mit abnehmender Temperatur stark ab. Bis $T_{c,b}$ werden die Eindringtiefe und der Oberflächenwiderstand des Gesamtsystems hauptsächlich durch das Subsystem a bestimmt. Unterhalb der kritischen Temperatur $T_{c,b}$ kondensieren auch die Quasiteilchen in den Ketten. Dies führt zu einem weiteren starken Abfall der Eindringtiefe und damit zu einem „Sprung“ in der $\lambda(T)$ -Kurve. Dieser Sprung ist besonders ausgeprägt, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind: i) $T_{c,b}$ liegt in einem Temperaturbereich, in dem die $\lambda(T)$ -Kurve des Bandes a flach ist, d. h., es gilt $T_{c,b} \ll T_{c,a}$; ii) im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ist die mit den Ketten verknüpfte Eindringtiefe λ_b kleiner als die mit den Ebenen korrelierte Eindringtiefe λ_a , d. h. nach den Gleichungen (3.65) und (3.66), die elastische Relaxationszeit $\tau(T=0)$ ist im Subsystem b höher als im Band a. Für $T \ll T_{c,b}$ gilt $\sigma' \ll \sigma''$. Hieraus folgt für die Eindringtiefe

$$\frac{1}{\lambda^2} = \omega \mu_0 (x_a \sigma_a'' + x_b \sigma_b'') = \frac{x_a}{\lambda_a^2} + \frac{x_b}{\lambda_b^2} \quad (3.76)$$

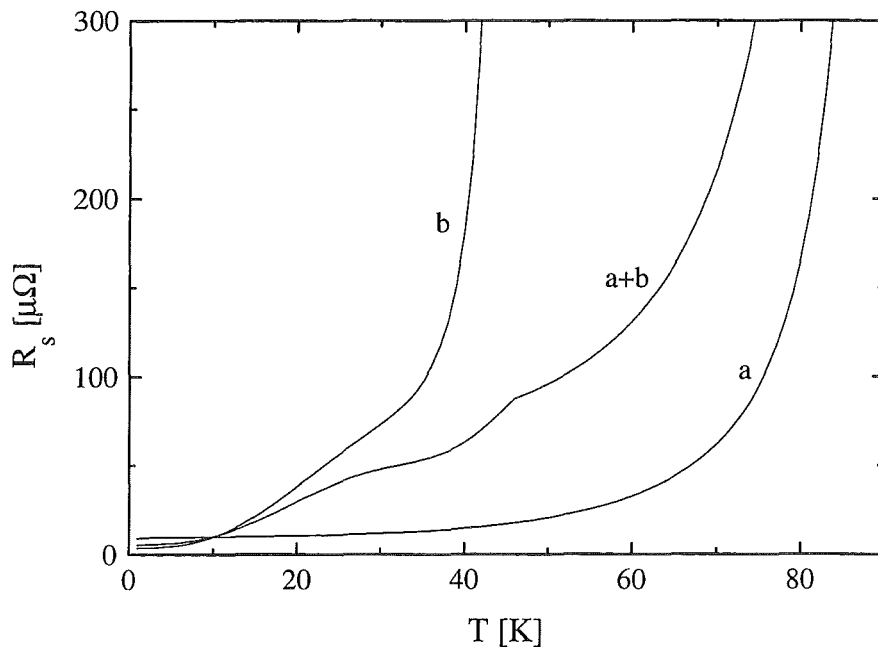
und für den Oberflächenwiderstand

$$R_s = \frac{1}{2} \mu_0^2 \omega^2 \lambda^3 (x_a \sigma_a' + x_b \sigma_b') . \quad (3.77)$$

Nach diesen Gleichungen und den im letzten Abschnitt diskutierten Näherungsformeln für die Leitfähigkeit und die Oberflächenimpedanz wird die Temperaturabhängigkeit von λ und R_s bei sehr tiefen Temperaturen vorwiegend durch das Band mit der kleineren Energielücke bestimmt (dies gilt auch für zwei isotrope Ordnungsparameter). Die Abbildungen 3.9 a) und b) bestätigen dieses Verhalten. Es sei betont, daß die Gleichungen (3.76) und (3.77) nicht für Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur $T_{c,b}$ gelten. Nach Gl. (3.77) müßte ein Sprung in der $\lambda(T)$ -Kurve bei $T_{c,b}$ einen aufgrund der kubischen Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von der Eindringtiefe ausgesprochen starken Sprung in der $R_s(T)$ -Kurve bewirken. Wie Abb. 3.9 b) jedoch zeigt, verursacht der Übergang der Ketten in den



(a)



(b)

Abb. 3.9. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe (a) und des Oberflächenwiderstandes (b) eines d-Wellen-Supraleiters nach dem Zwei-Band-Modell für die Frequenz $f = 9.5$ GHz. Band a: $2\Delta_0/kT_c = 6.0$, $T_c = 92.7$ K, $\lambda_p = 145$ nm, $\tau(T=0) = 5 \cdot 10^{-14}$ s, $x_a = 0.5$. Band b: $2\Delta_0/kT_c = 6.0$, $T_c = 46.4$ K, $\lambda_p = 145$ nm, $\tau(T=0) = 5 \cdot 10^{-13}$ s, $x_b = 0.5$. Bei der Berechnung von λ und R_s ist neben elastischer Störstellenstreuung (unitärer Limes) auch inelastische Streuung berücksichtigt worden.

supraleitenden Zustand mit abnehmender Temperatur keine sprunghafte Veränderung des Oberflächenwiderstandes.

Die Details der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe und des Oberflächenwiderstandes hängen von den vielen Parametern ab, die das Zwei-Band-Modell enthält ($T_{c,a}$, $T_{c,b}$, $\Delta_{0,a}$, $\Delta_{0,b}$, $\lambda_{p,a}$, $\lambda_{p,b}$, $\tau_a(T)$, $\tau_b(T)$, x_a , x_b). Einige Merkmale der Temperaturabhängigkeit von λ und R_s , wie z. B. der Sprung in der $\lambda(T)$ -Kurve oder die Dominanz der beiden Subsysteme unterhalb bzw. oberhalb von $T_{c,b}$, sind jedoch für dieses Modell und nicht für bestimmte Parametersätze charakteristisch. Ein Vergleich des Zwei-Band-Modells mit experimentellen Daten ist also durchaus sinnvoll.

3.3.6 Weak-Link-Modell

Bei den bisher betrachteten Modellen der Oberflächenimpedanz von Supraleitern werden Defekte - von punktförmigen Störstellen abgesehen - nicht berücksichtigt. Nach diesen Modellen können die Mikrowellenverluste zwar stark durch Störstellenstreuung beeinflusst werden, sie sind jedoch nicht unmittelbar eine Folge solcher Streuprozesse, sie sind intrinsischer Natur. Es ist anzunehmen, daß Defekte wie z. B. Korngrenzen oder normalleitende Einschlüsse eine zusätzliche Quelle der Mikrowellenabsorption darstellen. Insbesondere bei HTSL-Materialien wirken sich Flächendefekte aufgrund der ausgeprägten Anisotropie und der kleinen Kohärenzlänge auf die Transporteigenschaften aus [152]. Einen Überblick über extrinsische Mikrowellenabsorptionsmechanismen in oxidischen Supraleitern gibt A. M. Portis [17]. In diesem Abschnitt wird der Einfluß der in HTSL-Materialien auftretenden und nicht gänzlich vermeitbaren Granularität auf die Oberflächenimpedanz diskutiert.

Im *weakly coupled grain*-Modell von T. L. Hylton et al. [153,154] wird eine HTSL-Probe als ein Netzwerk supraleitender Kristallkörner angesehen, die über Korngrenzen miteinander verbunden sind. Die Korngrenzen sind Bereiche stark geschwächter Supraleitung (*weak links*). Gemäß den Modellvorstellungen verhalten sie sich wie eine Parallelschaltung aus einem Josephson-Kontakt und einem Widerstand. Tatsächlich ist bekannt, daß Korngrenzen-Josephson-Kontakte Strom-Spannungs-Charakteristiken zeigen, die gut mit den vom RSJ-Modell (*resistively shunted Josephson junction*-Modell) vorausgesagten übereinstimmen [155,156]. Die wichtigsten Parameter, die die Korngrenzen-Josephson-Kontakte beschreiben, sind die kritische Stromdichte j_c und das Produkt aus dem kritischen Strom I_c und dem Korngrenzenwiderstand R . j_c und $I_c R$ hängen von der Orientierung der Körner ab. Sind die Körner parallel zu ihrer c-Achse angeordnet und um einen Winkel θ innerhalb der ab-Ebene verdreht, so variieren j_c und $I_c R$ sehr stark mit θ . Im Fall von YBCO kann die kritische Stromdichte für $\theta \approx 0^\circ$ bis zu $5 \cdot 10^{11} \text{ Am}^{-2}$ (bei 4.2 K) betragen und für $\theta \approx 45^\circ$ um vier Größenordnungen niedriger sein [157]. Das $I_c R$ -Produkt ist bei diesem Material in der Regel höchstens gleich 10 mV (und zwar für $\theta \approx 0^\circ$, $T = 4.2 \text{ K}$) [94]. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte läßt sich nach V. Ambegoakar und A. Baratoff beschreiben mit Hilfe der Formel [158]

$$j_c(T) = j_c(T=0) \frac{\Delta(T)}{\Delta_0} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right). \quad (3.78)$$

Abb. 3.10 stellt die im Hylton-Modell vorausgesetzte Geometrie dar. Die Korngrenzen verlaufen senkrecht zur Oberfläche der Probe. Das Hochfrequenzmagnetfeld wird parallel zur Oberfläche und senkrecht zu den Korngrenzen angelegt. Der Strom fließt somit senkrecht zu den Korngrenzen. Die durchgezogene Kurve zeigt den Verlauf des Feldeindringens. In die Körner dringt das Magnetfeld nur bis zu einer Tiefe λ_i ein. Diese Größe repräsentiert die intrinsischen Eigenschaften der Körner und wird deshalb als die intrinsische Eindringtiefe bezeichnet (sie ist z. B. gleich der Eindringtiefe eines d-Wellen-Supraleiters). Da die Supraleitung in der Umgebung der Korngrenzen geschwächt ist, dringt das elektromagnetische Feld an diesen Stellen tiefer, bis zur effektiven Josephson-Eindringtiefe λ_J^{eff} ein. Die Eindringtiefe ist nicht nur innerhalb der (hier als unendlich dünn angenommenen) Korngrenzen sondern auch in einem Abstand der Größenordnung der intrinsischen Eindringtiefe etwa gleich λ_J^{eff} [154].

Die effektive Josephson-Eindringtiefe λ_J^{eff} und die durch die Korngrenzen bewirkten Verluste $R_{s,J}$ lassen sich aus dem Ausdruck

$$\rho_J = aZ_J - i\omega\mu_0\lambda_i^2 \quad (3.79)$$

für den spezifischen Widerstand der Korngrenzen ermitteln. Hierbei ist Z_J die komplexe Impedanz der Korngrenzen und a deren Abstand. Der Term $-i\omega\mu_0\lambda_i^2$ in Gl. (3.79) sorgt dafür, daß im Limes $Z_J \rightarrow 0$ die Eindringtiefe am Ort der Korngrenzen gegen den intrinsischen Wert λ_i konvergiert und nicht verschwindet. Im Fall von Hochfrequenzstromdichten, die sehr viel kleiner als die kritische Stromdichte $j_c(T)$ sind, gilt für die Impedanz Z_J nach dem RSJ-Modell [153]

$$aZ_J = \left(\frac{1}{\rho_R} + \frac{1}{\rho_L} \right)^{-1} \quad (3.80)$$

mit

$$\rho_R = Ra, \quad \rho_L = -i \frac{\hbar\omega}{2ej_c(T)a} = -i\omega\mu_0\lambda_J^2(T), \quad (3.81-82)$$

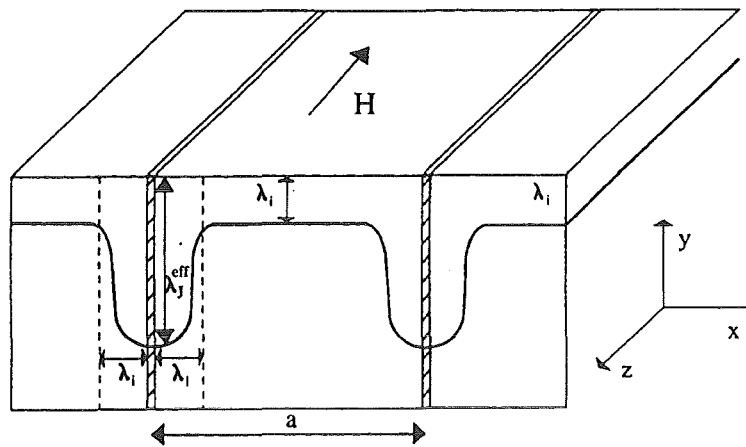
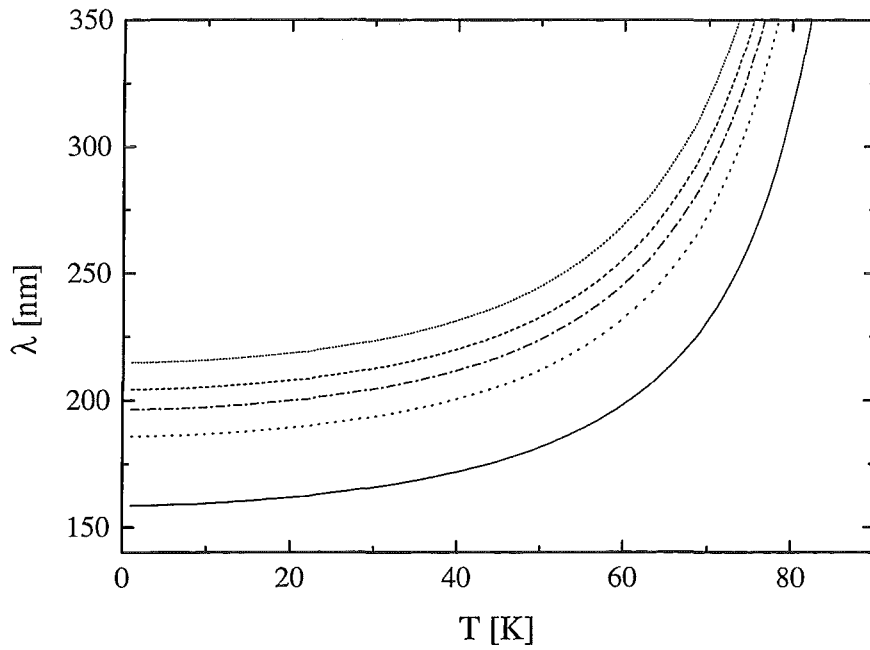
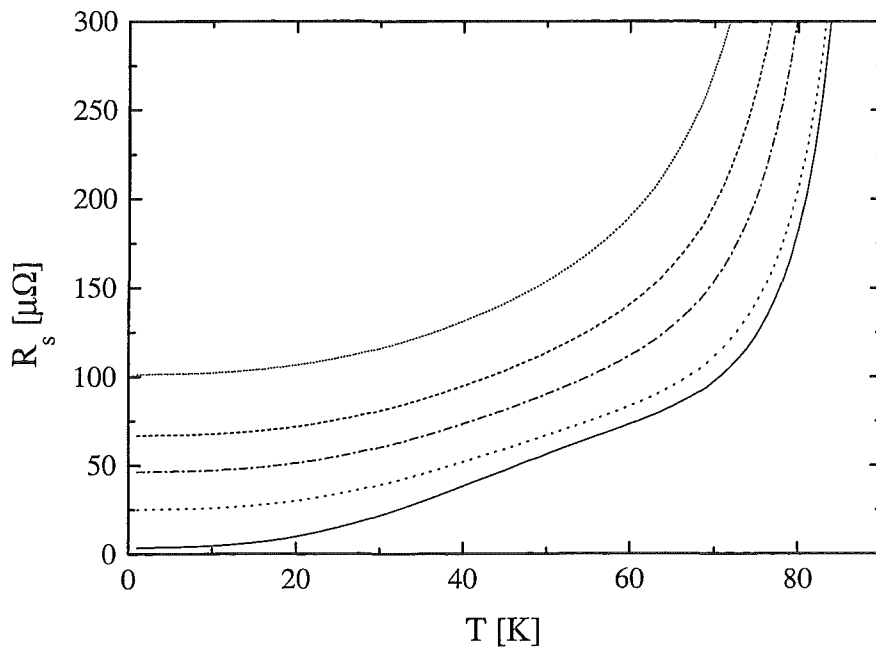


Abb. 3.10. Hylton-Modell: Netzwerk supraleitender Körner, die über Korngrenzen-Josephson-Kontakte (*weak links*) miteinander verbunden sind [159].



(a)



(b)

Abb. 3.11. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe (a) und des Oberflächenwiderstandes (b) eines granularen d-Wellen-Supraleiters für verschiedene Korngrößen und $f = 9.5$ GHz. Der intrinsische Beitrag zur Oberflächenimpedanz ist mit den in Abb. 3.8 angegebenen Parameterwerten und mit der elastischen Relaxationszeit $\tau(T=0) = 5 \cdot 10^{-13}$ s berechnet worden. Für die kritische Stromdichte und den Widerstand der Korngrenzen-Josephson-Kontakte ist $j_c(T=0) = 5 \cdot 10^9$ Am^{-2} bzw. $R = 0.2$ Ω angenommen worden. Gewählte Korngrößen ($j_c a^2 R$ -Produkte): $a = 0.8$ μm (0.64 mV), $a = 0.9$ μm (0.81 mV), $a = 1$ μm (1 mV), $a = 1.2$ μm (1.44 mV), $a \rightarrow \infty$ (von oben nach unten bei $T = 0$).

wobei λ_J die sog. Josephson-Eindringtiefe ist (nicht zu verwechseln mit λ_J^{eff}):

$$\lambda_J = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_0 2e j_c(T) a}} \quad (3.83)$$

Wird der Strom im Korngrenzen-Josephson-Kontakt durch den induktiven Pfad dominiert, gilt also $\rho_R \gg |\rho_L|$ bzw. $\hbar\omega/(2eI_c R) \ll 1$, so erhält man mit Hilfe der Beziehung $I_c = j_c a^2$ zwischen dem kritischen Strom und der kritischen Stromdichte [24] sowie unter Voraussetzung von $\rho_J' \ll \rho_J''$ für die effektive Josephson-Eindringtiefe

$$\lambda_J^{\text{eff}} = \sqrt{\lambda_J^2(T) + \lambda_i^2(T)} \quad (3.84)$$

und für die Verluste im Bereich einer Korngrenze

$$R_{s,J} = \frac{\rho_J'}{2\lambda_J^{\text{eff}}} = \omega \mu_0 \lambda_J^{\text{eff}}(T) \left(\frac{\lambda_J(T)}{\lambda_J^{\text{eff}}(T)} \right)^2 \frac{\hbar\omega}{4eI_c(T)R} \quad (3.85)$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von T. L. Hylton et al. [153,154].

P. P. Nguyen et al. haben die (effektive) Eindringtiefe λ und den (effektiven) Oberflächenwiderstand R_s des gesamten Netzwerkes supraleitender Körner durch Addition der komplexen spezifischen Widerstände der Korngrenzen $\rho_J = 1/\sigma_J$ und der in Serie geschalteten Körner $\rho_i = 1/\sigma_i$ [24] berechnet. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der relative Beitrag der Korngrenzen und der Körner zu dem spezifischen Widerstand des Netzwerkes von dem Verhältnis der effektiven Ausdehnung der Korngrenzen ($\approx 2\lambda_i$, s. Abb. 3.10) zum Durchmesser der Körner ($\approx a - 2\lambda_i$) abhängt und daß sich diese beiden Längenskalen deutlich voneinander unterscheiden können. Für Körner, deren Durchmesser sehr viel größer als $2\lambda_i$ ist, setzen sich die Eindringtiefe λ und der Oberflächenwiderstand R_s gemäß [154,159]

$$\lambda = (1 - \mu)\lambda_i + \mu\lambda_J^{\text{eff}}, \quad (3.86)$$

$$R_s = (1 - \mu)R_{s,i} + \mu R_{s,J} \quad (3.87)$$

mit dem Gewichtungsfaktor

$$\mu = \frac{2\lambda_i}{a} \quad (3.88)$$

aus den intrinsischen Größen λ_i und $R_{s,i}$ sowie aus den die Korngrenzen charakterisierenden Werten λ_J^{eff} und $R_{s,J}$ zusammen.

In den Abbildungen 3.11 a) und b) ist die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe bzw. des Oberflächenwiderstandes eines granularen d-Wellen-Supraleiters für verschiedene Korngrößen dargestellt. $\lambda(T)$ und $R_s(T)$ sind mit Hilfe der Gleichungen (3.79-83) und mit für YBCO charakteristischen Materialparametern berechnet worden. Dabei sind für die kritische Stromdichte und den Korngrenzenwiderstand von R. Gross et al. [157] gemessene Werte gewählt worden. Für diese sind die Gleichungen (3.84-85) in guter Näherung erfüllt. Für die niedrigsten a -Werte (s. die obersten zwei Kurven in beiden Diagrammen) werden die Eindringtiefe und der Oberflächenwiderstand im wesentlichen durch die Korngrenzen bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit von λ unterscheidet sich kaum von der der intrinsi-

schen Eindringtiefe (unterste Kurve). Die Temperaturabhängigkeit von R_s ist schwächer als im Grenzfall $a \rightarrow \infty$ (durchgezogene Kurve). λ und R_s sind nahezu temperaturunabhängig für $T < 0.2 T_c$. Der Restwiderstand $R_s(T=0)$ ist um Größenordnungen höher als der eines korn-grenzenfreien d-Wellen-Supraleiters. Mit abnehmender Korngrenzendichte (zunehmender Korngröße) fällt die Eindringtiefe monoton auf den intrinsischen Wert ab. Der Oberflächen-widerstand eines Supraleiters mit niedriger aber endlicher Korngrenzendichte kann nach dem Modell geringfügig kleiner als der eines einkristallinen Supraleiters sein, und zwar für Tempe-raturen größer als $0.4T_c$. Der Grund hierfür ist, daß mit steigender Temperatur die effektive Ausdehnung der Korngrenzen $2\lambda_i$ zunimmt und damit der relative Beitrag $(1 - 2\lambda_i/a)R_{s,i}$ der Körner zum Oberflächenwiderstand des Netzwerkes abnimmt. Es sei außerdem bemerkt, daß für Temperaturen nahe T_c der Faktor μ etwa gleich oder sogar größer als Eins sein kann und somit die Beziehungen (3.86-87) nicht verwandt werden können.

Das *weakly coupled grain*-Modell stellt eine starke Vereinfachung der Realität dar. Beispiels-weise haben T. L. Hylton et al. angenommen, daß alle Körner die gleiche Größe besitzen und alle Korngrenzen-Josephson-Kontakte durch die gleichen Parameter (j_c und R) charakterisiert sind. L. M. Xie et al. haben das Hylton-Modell verallgemeinert, indem sie Korngrenzen mit unterschiedlichen Eigenschaften betrachtet haben [160]. J. C. Gallop et al. haben berück-sichtigt, daß zwei Körner nicht nur über eine Korngrenze sondern auch über ein drittes Korn miteinander verbunden sein können [161]. J. Halbritter hat in Betracht gezogen, daß der Ordnungsparameter in der Umgebung einer Korngrenze durch lokalisierte Zustände in dieser unterdrückt werden kann [162]. Obgleich solche Modelle der realen Struktur von HTSL-Materialien eher Rechnung tragen als das Hylton-Modell, enthalten sie meist viele nicht genau bestimmbare Parameter (selbst die Parameter j_c und R im Hylton-Modell lassen sich in der Regel nur grob abschätzen). Ein Vergleich dieser Modelle mit dem Experiment wird dadurch erschwert. Aus diesem Grund werden sie hier nicht näher erläutert.

3.4 Nichtlineare Oberflächenimpedanz von Supraleitern

Die Oberflächenimpedanz von Supraleitern (konventionelle und oxidische) ist lediglich im Grenzfall verschwindenden elektrischen und magnetischen Feldes unabhängig von der Feldstärke. Schon bei magnetischen Wechselfeldern H der Größenordnung weniger Oe kann die Strom-Feld-Beziehung nichtlinear sein und die Oberflächenimpedanz von dem Grenzwert $Z_s(H \rightarrow 0)$ abweichen [17]. Viele Mechanismen können eine nichtlineare Feldabhängigkeit des Stromes verursachen. Sie lassen sich grob einteilen in magnetische und thermische Effekte, je nach der Natur der mit der Nichtlinearität verbundenen Anregungsenergie. Darüberhinaus lassen sie sich klassifizieren nach der Anwesenheit (oder Abwesenheit) und Art von Defekten im Supraleiter sowie nach der Größe der Defekte im Vergleich zur Kohärenzlänge. Eine Übersicht über nichtlineare Absorptionsmechanismen ist zu finden in [17,22,163,164].

In diesem Abschnitt werden Modelle der nichtlinearen Mikrowellenoberflächenimpedanz diskutiert, die für den in dieser Arbeit betrachteten Feldstärkebereich $H = 0 - 250$ Oe relevant sein können. Der Einfluß magnetischer Gleichfelder auf die Absorption wird nicht untersucht.

3.4.1 Intrinsische Effekte

Die Eindringtiefe eines defektfreien Supraleiters im Meißner-Zustand ist eine Funktion der magnetischen Feldstärke infolge der durch die endliche Geschwindigkeit der Cooper-Paare induzierten Paarbrechung [165,166]. Ein magnetisches Feld verursacht eine Änderung der Quasiteilchenenergie um den Betrag $\delta\epsilon = mv_F v_s \approx \Delta(T) H/H_c(T)$, wobei v_s das mit dem Suprastrom assoziierte Geschwindigkeitsfeld kennzeichnet und $H_c(T)$ von der Größenordnung des thermodynamischen kritischen Feldes ist ($H_c \approx \sqrt{H_{c1} H_{c2}}$, $H_c(T=0) \approx 3 \cdot 10^4$ Oe im Fall von YBCO). Aus dieser Änderung der Quasiteilchenenergie resultiert Paarbrechung, d. h. eine Abnahme der Suprastromdichte, des Bruchteils der „supraleitenden Ladungsträger“ und damit eine Zunahme der Eindringtiefe.

Bei einem isotropen s-Wellen-Supraleiter hängt die Eindringtiefe quadratisch von der magnetischen Feldstärke ab [166]:

$$\frac{1}{\lambda(H)} = \frac{1}{\lambda(H=0)} \left[1 - \frac{3}{4} \alpha(T) \left(\frac{H}{H_c(T)} \right)^2 \right] \quad (3.89)$$

Der Koeffizient $\alpha(T)$, $0 \leq \alpha(T) \leq 1$, verschwindet im Grenzfall $T \rightarrow 0$ zusammen mit der Besetzung aller Quasiteilchenzustände mit einer Geschwindigkeit unterhalb der kritischen Geschwindigkeit $v_c = \Delta(T)/mv_F$.

Bei einem $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter ist Paarbrechung auch für $T = 0$ möglich aufgrund der Knotenlinien in der Energielücke auf der Fermi-Fläche. Die lineare Energieabhängigkeit der Zustandsdichte liefert eine lineare Feldabhängigkeit der Eindringtiefe für $T < \Delta(T) H/k_B H_c(T)$ [165]:

$$\frac{1}{\lambda(H)} = \frac{1}{\lambda(H=0)} \left[1 - \frac{2}{3} \beta \frac{H}{H_c(T)} \right] \quad (3.90)$$

mit $\beta = 1$ ($\beta = 1/\sqrt{2}$) für Felder $\vec{H}$ in Richtung eines Knotens (Bauches). Für $T > \Delta(T)H/k_B H_c(T)$ ist die Eindringtiefe hingegen eine quadratische Funktion von H wie bei einem isotropen BCS-Supraleiter (tatsächlich ist dann auch der Koeffizient $\alpha(T)$, s. Gl. (3.89), vergleichbar mit dem im isotropen Fall) [165]. Eine quadratische Feldabhängigkeit ergibt sich ebenfalls bei Anwesenheit von Störstellen im Supraleiter, und zwar im *gapless*-Bereich $T < T^*$ (s. Abschnitt 3.3.4).

Der Einfluß geschwindigkeitsinduzierter Paarbrechung auf den Realteil der Leitfähigkeit und damit auf den Oberflächenwiderstand ist bisher nicht im Rahmen einer mikroskopischen Theorie behandelt worden. N. Klein [18] und später T. Dahm und D. J. Scalapino [167] haben diesen Einfluß mit Hilfe des GCL-Modells aus der einer Änderung des Suprastromes entsprechenden Änderung der „Konzentration normalleitender Ladungsträger“ abgeschätzt. Unter Verwendung der Gleichungen (3.45), (3.46) erhält man aus (3.89) und (3.90)

$$R_s(H) \approx R_s(H=0) + \mu_0 \omega^2 \lambda(T) \tau(T) \gamma(T) \left(\frac{H}{H_c(T)} \right)^n \quad (3.91)$$

mit $\gamma = 3\alpha(T)/4$, $n = 2$ bzw. $\gamma = 2\beta/3$, $n = 1$. Die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes ist hiernach umso stärker, je höher die Relaxationszeit τ ist, d. h., je niedriger die Störstellenkonzentration und je tiefer die Temperatur ist. Andererseits wird der Faktor $\gamma(T)$ wenigstens bei einem isotropen BCS-Supraleiter mit abnehmender Temperatur kleiner. Eine starke Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes ist deshalb lediglich bei einem d-Wellen-Supraleiter mit niedriger Störstellenkonzentration und auch nur bei tiefen Temperaturen zu erwarten. Es sei betont, daß die obigen Gleichungen nur für Supraleiter im Meißner-Zustand gelten; für Felder von der Größenordnung des thermodynamischen kritischen Feldes führt die Bildung von Flußschläuchen zu zusätzlichen nichtlinearen Verlusten [17,163].

Geschwindigkeitsinduzierte Paarbrechung wird nicht durch Defekte verursacht, ist also intrinsisch. Sie definiert die untere Grenze der Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz von Supraleitern. Eine weitere, nicht vermeidbare Quelle nichtlinearen Verhaltens wird im folgenden Abschnitt erläutert.

3.4.2 Thermische Effekte

Absorption von Mikrowellen in einem leitenden oder isolierenden Medium führt zu einer Erwärmung des Mediums. Die damit verbundene Temperaturerhöhung wächst mit zunehmender Mikrowellenleistung. Hängt der Oberflächenwiderstand (Verlusttangens) von der Temperatur ab, so ist er demnach gleichzeitig eine Funktion der magnetischen (elektrischen) Feldstärke. Solche thermisch induzierten Nichtlinearitäten werden von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst: i) von den elektrodynamischen und thermischen Eigenschaften des betrachteten Materials, ii) von der Größe und Form der untersuchten Probe, iii) von der Art und Weise, wie die Probe gekühlt wird, und iv) von dem genauen Zeitpunkt t , zu dem die

Probe gemessen wird, im Vergleich zu dem Zeitpunkt t_0 , zu dem das elektromagnetische Feld angelegt wird. Obgleich also thermische Phänomene prinzipiell immer auftreten, spiegeln sie nicht nur Materialeigenschaften wieder, lassen sie sich beispielsweise durch geeignete Kryotechnik oder durch geeignete Wahl der Zeitdifferenz $\Delta t \equiv t - t_0$ steuern.

Im Fall dielektrischer und normalleitender Materialien braucht der Einfluß thermischer Effekte auf das Mikrowellenverhalten in der Regel aufgrund schwach temperaturabhängiger Verluste oder infolge guten Wärmetransports nicht berücksichtigt zu werden. Bei Supraleitern hingegen kann der Oberflächenwiderstand nahe T_c um mehrere Größenordnungen mit steigender Temperatur zunehmen und sind thermische Effekte deshalb nicht notwendigerweise vernachlässigbar. Im Zusammenhang mit konventionellen Supraleitern wie z. B. Nb sind thermisch induzierte Nichtlinearitäten eingehend untersucht worden [168,169,170,171]. Dabei ist in einigen Fällen erhöhte Leistungsdissipation in der Nähe lokaler Defektstellen als Ursache starker Feldabhängigkeiten des Oberflächenwiderstandes identifiziert worden. Defekte in Form makroskopischer, normalleitender oder schwach supraleitender Bereiche können sich derart erwärmen, daß im umgebenden supraleitenden Material die kritische Temperatur überschritten wird. Die dadurch erhöhten Leistungsverluste bewirken eine zusätzliche Aufheizung, bis schließlich der gesamte Supraleiter in den Normalzustand übergeht, bis ein sog. *Quench* eintritt. Inhomogene Erwärmung und damit verbundene Nichtlinearitäten sind auch bei HTSL-Filmen beobachtet worden [172,173].

Neben experimenteller Untersuchungen thermischer Effekte sind entsprechende analytische und numerische Modellrechnungen durchgeführt worden [168,174,175,176]. Ein Vergleich thermischer Simulationen mit experimentellen Daten ist nur dann sinnvoll, wenn nicht nur die (probenabhängigen) elektrodynamischen und thermischen Eigenschaften des betrachteten Materials sondern auch die bei der Messung vorherrschenden Rand- und Anfangsbedingungen berücksichtigt werden (z. B. der thermische Kontakt der Probe mit dem umgebenden Wärmebad, die Zeitdifferenz Δt , usw.). Aus diesem Grund reichen analytische oder statische (den thermischen Gleichgewichtszustand voraussetzende) Modellrechnungen i. a. nicht aus.

Im folgenden werden numerische Simulationen der dynamischen Temperaturverteilung in HTSL-Filmen präsentiert. Diese Simulationen setzen die in Abb. 3.12 dargestellte Geometrie voraus. Ein Film der Dicke d_f befindet sich auf einem Substrat der Dicke d_s . Film und Substrat sind über eine unendlich dünne, durch einen Wärmewiderstand R_{bd} charakterisierte Übergangsschicht miteinander verbunden. Das gesamte Schichtsystem ist senkrecht zur z -Achse unendlich ausgedehnt. Im Fall homogener Materialeigenschaften (bei Abwesenheit von Defekten) kann die Temperatur somit nur von einer Ortskoordinate abhängen, nämlich von dem Abstand zur Filmoberfläche z . Lokale Defektstellen werden als parallel zur y - z -Ebene orientierte, den gesamten Film bei $x = 0, \pm a, \pm 2a, \dots$ durchsetzende Streifen der Dicke r angenommen. Die Temperatur ist dann eine periodische Funktion der Koordinate x (oder von x/a) und unabhängig von y . Das gegebene Wärmeleitungsproblem ist also zweidimensional (eindimensional bei Abwesenheit von Defekten) und räumlich begrenzt²¹. Es wird ferner angenommen, daß die Filmoberfläche ($z = 0$) thermisch isoliert ist und daß die Temperatur der

²¹ C. Bauer hat thermische (statische und dynamische) Modellrechnungen unter Voraussetzung einer ähnlichen Geometrie durchgeführt [176]. Er hat allerdings nicht eine periodische Anordnung von Defekten sondern einzelne (zylinderförmige) Defektstellen angenommen. Alternativ zu diesen Geometrien könnte man ein Netz zylinderförmiger, parallel zur z -Achse orientierter Defekte betrachten. Das Wärmeleitungsproblem wäre dann aber dreidimensional, ein Umstand, der einen deutlich höheren Rechenaufwand nach sich zieht. Zudem ist nicht zu erwarten, daß eine solche Netzstruktur qualitativ andere Nichtlinearitäten liefert als die in der vorliegenden Arbeit gewählte Streifenstruktur.

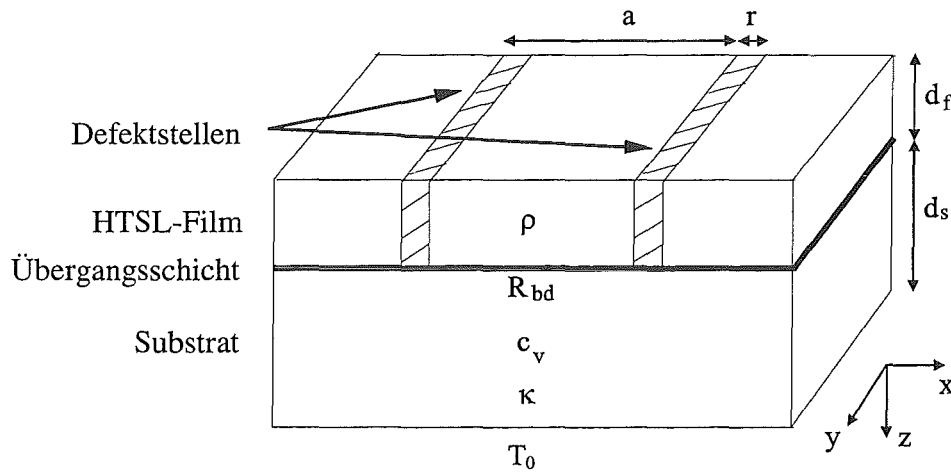


Abb. 3.12. Bei der Simulation thermischer Effekte vorausgesetzte Geometrie: HTSL-Film mit einer periodischen Anordnung streifenförmiger Defekte auf einem Substrat.

Substratrückseite ($z = d_f + d_s$) durch ideale Kühlung für alle Zeiten gleich der Temperatur T_0 gehalten wird. Zum Zeitpunkt $t_0 = 0$, zu dem das elektromagnetische Feld angelegt wird, ist die Temperatur im gesamten System gleich T_0 .

Die Temperaturverteilung $T(x, z, t)$ ergibt sich durch Lösen der zeitabhängigen Wärmeleitungsgleichung [177]

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial \kappa_x}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \kappa_z}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} - \kappa_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \kappa_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho(x, z, t) \quad (3.92)$$

($0 \leq x \leq a/2$, $0 \leq z \leq d_f + d_s$, $t \geq 0$) mit den Randbedingungen

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=a/2} = \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad T(z = d_f + d_s) = T_0, \quad (3.93-94)$$

$$\kappa_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=d_f-\varepsilon} = \kappa_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=d_f+\varepsilon}, \quad \varepsilon \rightarrow +0 \quad (3.95)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} [T(z = d_f - \varepsilon) - T(z = d_f + \varepsilon)] = R_{bd} \kappa_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=d_f} \quad (3.96)$$

und der Anfangsbedingung

$$T(t = 0) = T_0. \quad (3.97)$$

Gl. (3.95) beschreibt die Stetigkeit des Wärmeflusses am Film-Substrat-Übergang; durch Gl. (3.96) wird der durch den Wärmewiderstand der Übergangsschicht verursachte Temperatursprung bei $z = d_f$ berücksichtigt. $c_v(x, z, t)$ ist die Wärmekapazität pro Volumeneinheit, $\kappa(x, z, t)$ gibt die (i. a. anisotrope) Wärmeleitfähigkeit an und $\rho(x, z, t)$ kennzeichnet die pro Volumeneinheit dissipierte Leistung. Da diese Materialparameter komplizierte, nichtlineare Funktionen der Temperatur und somit des Ortes sind, ist eine numerische Berechnung von $T(x, z, t)$ unvermeidlich.

Die obige partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung (3.92) ist mit Hilfe des gewöhnlichen Finite-Differenzen-Verfahrens auf einem aus rechteckigen Zellen zusammengesetzten Gitter gelöst worden [178]. Dabei sind für den HTSL-Film ($z \leq d_f$) kleinere Gitterpunktabstände gewählt worden als für das Substrat ($z \geq d_f$). Beim gewöhnlichen Finite-Differenzen-Verfahren ergibt sich die Temperaturverteilung beim j -ten Iterationsschritt, d. h. zum Zeitpunkt $t_j = j \cdot \delta t$, $j = 1, 2, 3, \dots$, allein aus der beim vorhergehenden, $(j-1)$ -ten Iterationsschritt, d. h. zum Zeitpunkt t_{j-1} , ermittelten Temperaturverteilung. Dieses Verfahren ist nur dann stabil, wenn der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten, zu denen die Temperaturverteilung berechnet wird, höchstens gleich $c_v(\delta\zeta)^2/2\kappa$ ist, wobei $\delta\zeta$ die kleinste Kantenlänge der Gitterzellen kennzeichnet. Entsprechend kann die zur Berechnung des thermischen Gleichgewichtszustandes erforderliche Anzahl der Iterationsschritte sehr hoch sein, bei dem hier betrachteten Problem kann sie 10^7 übersteigen. Selbst bei Verwendung eines leistungsstarken Rechners wie eine CRAY J90 kann die erforderliche Rechenzeit somit viele Stunden betragen (für ein Gitter mit ca. 100×100 Punkten, für einen bestimmten Wert der magnetischen Feldstärke). Andere Verfahren, wie z. B. das Gauß-Seidel-Überrelaxationsverfahren [179], sind schneller, ihre Stabilität wird jedoch durch die mit der Übergangsschicht zusammenhängenden Randbedingungen (3.95-96) eingeschränkt.

Bei der Lösung der Wärmeleitungsgleichung ist die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter c_v , κ , ρ und damit ihre Ortsabhängigkeit berücksichtigt worden. Diese Größen sind bei jedem Iterationsschritt und auf dem gesamten Gitter unter Zugrundelegung der beim vorhergehenden Iterationsschritt bestimmten Temperaturverteilung neu berechnet worden. Allerdings ist angenommen worden, daß die Ortsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit κ die Temperaturverteilung im gesamten System lediglich schwach beeinflusst. Unter dieser Voraussetzung können die Terme in Gl. (3.92), die die räumliche Ableitung der Wärmeleitfähigkeit enthalten, vernachlässigt werden.

Bei der Berechnung der im HTSL-Film dissipierten Leistung ρ ist die räumliche Verteilung des elektromagnetischen Feldes im Film beachtet worden. Da die HTSL-Schicht eine endliche Dicke besitzt, nimmt die Feldstärke nicht einfach exponentiell mit dem Abstand von der Filmoberfläche z ab. Für Temperaturen nicht zu nahe der kritischen Temperatur und für eine räumlich konstante Leitfähigkeit läßt sich die Feldverteilung in guter Näherung durch die dimensionslose Funktion (s. Anhang A)

$$f(z) = \frac{\cosh^2((d_f - z)/\lambda)}{\sinh^2(d_f/\lambda)} \quad (3.98)$$

beschreiben. Die in diesen Ausdruck eingehende Eindringtiefe $\lambda(T)$ ist für eine über die gesamte HTSL-Schicht gemittelte Temperatur berechnet worden. Bei dieser Vorgehensweise werden die durch die Ortsabhängigkeit der Temperatur und durch die Defekte verursachten Feldverzerrungen vernachlässigt. Mittels Gl. (3.98) ist die im i -ten Gitterpunkt dissipierte Leistung pro Volumeneinheit aus dem zugehörigen lokalen Wert des Oberflächenwiderstandes und aus dem der Oberflächenreaktanz bestimmt worden (s. Anhang A):

$$\rho_i = \omega\mu_0 \frac{R_{s,i} X_{s,i}}{R_{s,i}^2 + X_{s,i}^2} f(z_i) H^2 \quad (3.99)$$

Hierbei sind $R_{s,i}(T)$ und $X_{s,i}(T)$ die sich aus der komplexen Leitfähigkeit direkt, gemäß Gl. (3.8) ergebenden Materialgrößen und nicht die effektiven, im Hinblick auf die Schichtdicke korrigierten Werte (s. Glgn. (3.16-17)). H ist die magnetische Feldstärke an der Filmoberfläche. Diese ist als zeitunabhängig vorausgesetzt worden. Die Verluste in den Defekten sind auf dieselbe Art und Weise berechnet worden wie die Verluste an den defektfreien Stellen. Es ist angenommen worden, daß sich die Defekte wie normalleitendes HTSL-Material verhalten. Ihre Oberflächenimpedanz ist also gleich der Oberflächenimpedanz des defektfreien HTSL-Materials bei $T = T_c$ gesetzt worden. Die im dielektrischen Substrat absorbierte Leistung ist vernachlässigt worden [176].

Schließlich ist der nichtlineare Oberflächenwiderstand $R_s(H)$ durch Summation der Verlustleistungen aller Gitterpunkte des Filmes und Division dieser Summe durch die Gesamtfläche und das Quadrat der Oberflächenfeldstärke ermittelt worden:

$$R_s(H) = \frac{2d_f}{NH^2} \sum_i \rho_i \quad (3.100)$$

(N ist die Anzahl der Gitterpunkte im HTSL-Film). Es sei betont, daß in dieser Gleichung R_s der effektive, von der Filmdicke abhängende Wert des Oberflächenwiderstandes ist. Die nichtlineare Eindringtiefe ist nicht berechnet worden.

Die für die thermischen Simulationen benötigten temperaturabhängigen Materialparameter sind: die Oberflächenimpedanz der defektfreien HTSL-Schicht, die Wärmeleitfähigkeit und

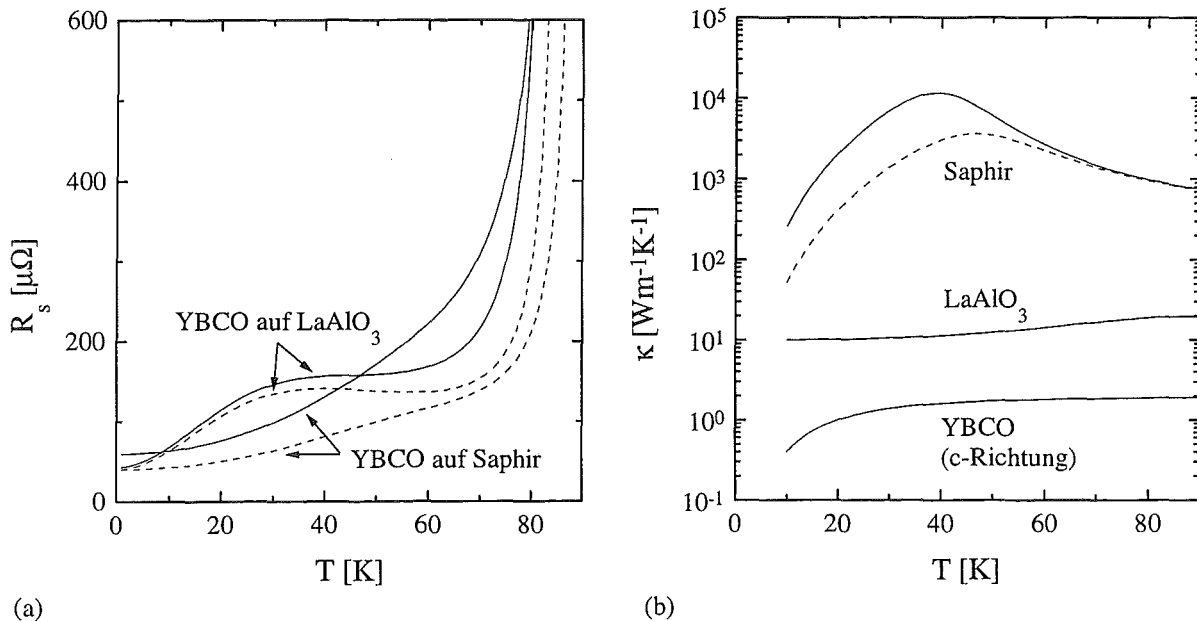


Abb. 3.13. Materialparameter für die Berechnung thermischer Effekte. (a) Oberflächenwiderstand zweier auf LaAlO₃ bzw. Saphir abgeschiedener YBCO-Filme für $f = 9.5$ GHz. Die gestrichelten Kurven zeigen den in die Simulationen eingehenden Oberflächenwiderstand im Grenzfall unendlich großer Filmdicke d_f . Die durchgezogenen Kurven stellen den effektiven, im Hinblick auf die Filmdicke korrigierten Oberflächenwiderstand dar ($d_f = 300$ nm für den YBCO-Film auf LaAlO₃, $d_f = 170$ nm für den YBCO-Film auf Saphir). (b) Wärmeleitfähigkeit der Substratmaterialien Saphir (zwei unterschiedliche Qualitäten) und LaAlO₃ sowie des Supraleiters YBCO (für Wärmeleitung senkrecht zu den CuO₂-Ebenen).

die Wärmekapazität des Filmes und des Substrates sowie der Wärmewiderstand der Film-Substrat-Übergangsschicht. Um die Modellrechnungen möglichst realistisch zu gestalten, sind für alle Parameter Temperaturabhängigkeiten gewählt worden, die auf experimentellen Daten basieren. Die Modellrechnungen sind für zwei auf LaAlO_3 bzw. Saphir abgeschiedene YBCO-Filme durchgeführt worden, deren effektiver Oberflächenwiderstand im Rahmen dieser Arbeit gemessen worden ist (Proben L-HC258B bzw. S-Y087, s. Abschnitt 6.2.1). Bei der YBCO-Probe auf LaAlO_3 (Saphir) beträgt die Dicke des Filmes 300 nm (170 nm) und die des Substrates 1 mm (0.5 mm). Die experimentellen $R_s(T)$ -Kurven sind mit Hilfe des GCL-Modells, unter Voraussetzung eines quadratisch von der Temperatur abhängenden Bruchteils normalleitender Ladungsträger ($x = (T/T_c)^2$), unter Verwendung der Gl. (3.49) für die inelastische Relaxationszeit und unter Berücksichtigung eines endlichen Restwiderstandes $R_s(T=0)$ gefittet worden. Die dabei erhaltenen Werte für die Fitparameter T_c , $\tau(T=0)$ und $R_s(T=0)$ sind zur Berechnung des Oberflächenwiderstandes und der Eindringtiefe der Proben im Grenzfall unendlich großer Filmdicke benutzt worden. Abb. 3.13 a) zeigt die auf diese Weise gewonnenen und bei den thermischen Simulationen verwandten $R_s(T)$ -Kurven für beide Proben.

Im Fall der Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität von YBCO, LaAlO_3 und Saphir sind experimentelle Daten der Literatur entnommen worden [176,180-186] und mittels geeigneter Modelle (z. B. mit Hilfe der Debye-Theorie) gefittet worden. In Abb. 3.13 b) ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien dargestellt. Bei Saphir ist $\kappa(T)$ durch ein Maximum bei etwa 40 K charakterisiert. Die Höhe dieses Maximums ist stark probenabhängig [184,186]. Für die Simulationen ist angenommen worden, daß das Substratmaterial der Probe S-Y087 qualitativ hochwertig ist (obere durchgezogene Kurve in Abb. 3.13 b)). Die Wärmeleitfähigkeit von LaAlO_3 ist um wenigstens zwei Größenordnungen niedriger als die von Saphir. Bei YBCO ist $\kappa(T)$ probenabhängig und anisotrop ($\kappa^{a,b} = 2 - 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\kappa^c \approx 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 77 K [180,181]). Die untere $\kappa(T)$ -Kurve in Abb. 3.13 b) gilt nur für die Komponente der Wärmeleitfähigkeit von YBCO senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen. Da die betrachteten YBCO-Filme c-Achsen orientiert sind, geht unter Vernachlässigung von Defektstellen im Film, d. h. der x -Abhängigkeit der Temperatur, lediglich die c-Komponente der Wärmeleitfähigkeit in die Modellrechnungen ein. Wie später gezeigt wird, beeinflusst die a,b-Komponente die thermisch induzierten Nichtlinearitäten selbst bei Anwesenheit von Defekten nur geringfügig. Deshalb wird $\kappa^{a,b}(T)$ hier nicht näher erläutert. Die Wärmekapazitäten von YBCO und LaAlO_3 sind von der gleichen Größenordnung ($c_v \approx 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ bei 77 K [182,183]). Saphir zeigt etwas niedrigere c_v -Werte ($c_v \approx 0.3 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ bei 77 K [185]).

Der Wärmewiderstand R_{bd} von Film-Substrat-Übergangsschichten ist für YBCO-Filme auf unterschiedlichen Substratmaterialien (mit oder ohne Pufferschichten) von M. Nahum et al. gemessen worden [187]. Dabei hat sich gezeigt, daß R_{bd} kaum proben- und substratabhängig ist. Für $T \geq 30 \text{ K}$ beträgt R_{bd} etwa $10^{-7} \text{ Km}^{-2}\text{W}^{-1}$. Dieser Wert ist für die Simulationen übernommen worden. Für $T \leq 30 \text{ K}$ ist gemäß dem *acoustic mismatch*-Modell eine T^{-3} -Abhängigkeit des Wärmewiderstandes angenommen worden ($R_{bd} = B/T^3$ mit $B = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^4\text{m}^2\text{W}^{-1}$ [187]).

Die Ergebnisse der thermischen Modellrechnungen werden zunächst für den defektfreien Fall diskutiert. Wie schon erwähnt ist das Wärmeleitungsproblem bei Abwesenheit von Defekten eindimensional. In Abb. 3.14 ist die Temperaturverteilung im Film-Substrat-System für die YBCO-Probe auf LaAlO_3 für verschiedene Zeiten nach dem Anlegen des elektromagnetischen Feldes dargestellt. Die Temperaturverteilung im Substrat läßt sich verstehen, wenn man beachtet, daß die Dicke des Filmes deutlich kleiner als die Dicke des Substrates ist.

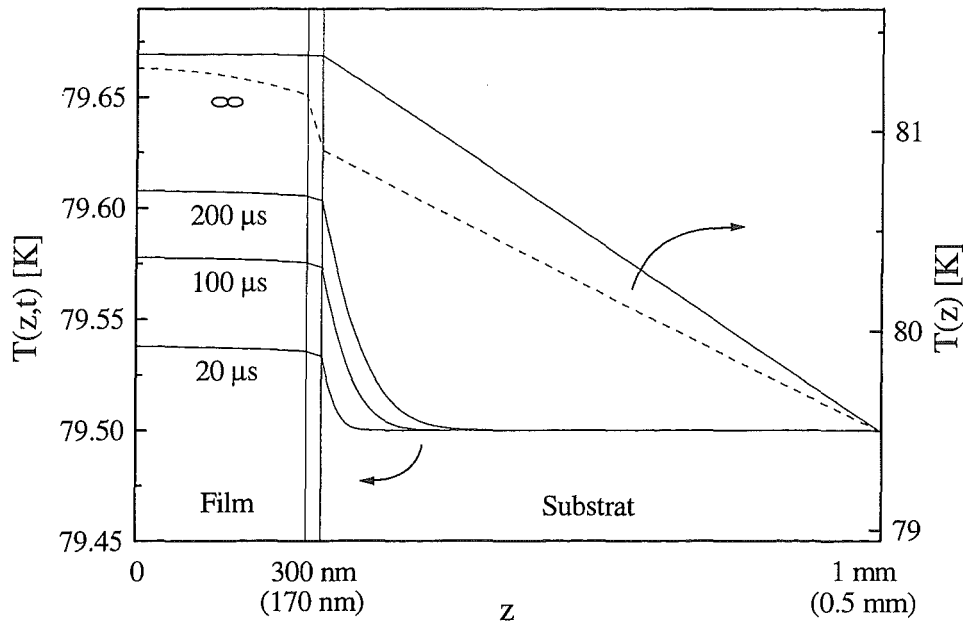


Abb. 3.14. Temperatur im Film-Substrat-System linear aufgetragen gegen den Abstand von der Filmoberfläche. Um die Temperaturverteilung in der YBCO-Schicht darstellen zu können, ist für diese eine andere z -Skala gewählt worden als für das Substrat. Die zwei vertikalen Striche deuten die (unendlich dünne) Übergangsschicht an. An der Substratrückseite beträgt die Temperatur $T = T_0 = 79.5$ K. Die drei unteren Kurven zeigen die Temperaturverteilung im YBCO-LaAlO₃-System zu verschiedenen Zeitpunkten für $H = 115$ Oe. Die zwei oberen Kurven repräsentieren die Temperaturverteilung im Gleichgewichtszustand ($t \rightarrow \infty$), und zwar für das YBCO-LaAlO₃-System (durchgezogen, $H = 115$ Oe) und für das YBCO-Saphir-System (gestrichelt, $H \approx 1$ kOe).

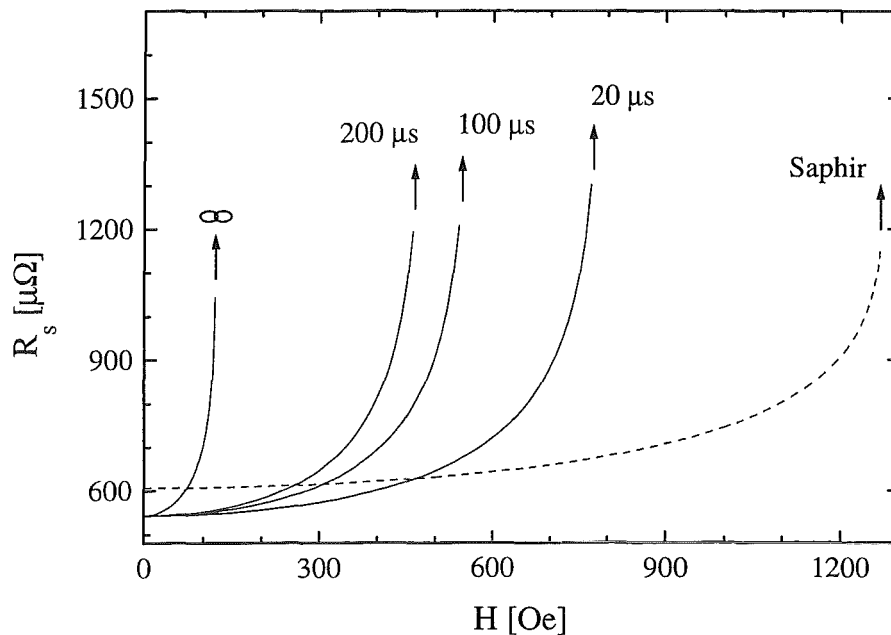


Abb. 3.15. Durchgezogene Kurven: Oberflächenwiderstand der YBCO-Schicht auf LaAlO₃ zu drei verschiedenen Zeitpunkten und im Gleichgewichtszustand für $T_0 = 79.5$ K. Gestrichelte Kurve: Oberflächenwiderstand der YBCO-Schicht auf Saphir im Gleichgewichtszustand. Die Pfeile stellen thermische Zusammenbrüche dar.

T [K]	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (d = 250 nm)	LaAlO ₃ (d = 1 mm)	Saphir (d = 0.5 mm)
77	30 ns	50 ms	50 μs
50	15 ns	25 ms	2.5 μs
10	< 8 ns	500 μs	0.1 μs

Tab. 2. Zeitkonstante des Aufwärmprozesses für den Film (τ_f) und das Substrat (τ_s) bei verschiedenen Temperaturen. τ_f und τ_s sind mittels der Gleichungen (3.101-102) und mit den angegebenen d-Werten (Filmdicke d_f bzw. Substratdicke d_s) berechnet worden.

Wegen $d_f \ll d_s$ kann man annehmen, daß sich das Film-Substrat-System wie ein linearer, homogener Stab der Länge d_s verhält, der an dem einen Ende (und zwar nur an der Oberfläche) erwärmt wird und an dem anderen auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Nach Einschalten der Wärmequelle steigt die Temperatur aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit zunächst nur in der unmittelbaren Umgebung des erhitzten Endes an. Anschaulich ausgedrückt breitet sich die Wärme mit einer endlichen „Geschwindigkeit“ aus, die sich zu $\kappa/c_v d_s$ abschätzen läßt [177]. Nach der Zeitdauer $\tau \approx c_v d_s^2 / \kappa$ ändert sich die Temperatur auch in der Umgebung des kalten Endes. Der Gleichgewichtszustand ist dann nahezu erreicht. Für $t \ll \tau$ nimmt die Temperatur näherungsweise exponentiell mit dem Abstand z vom warmen Ende ab. Für $t \gg \tau$ (im Gleichgewichtszustand) ist die Temperatur eine lineare Funktion von z , falls die T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt werden kann. Für den Temperaturabfall entlang des Stabes gilt dann $\Delta T = W d_s / \kappa$, wobei W die pro Flächeneinheit absorbierte Leistung ist.

Die Temperaturverteilung im Film läßt sich qualitativ verstehen, wenn man den Film und das Substrat als zwei miteinander in Wechselwirkung stehende Teilsysteme auffaßt. Nach dieser Vorstellung lassen sich zwei Zeitkonstanten einführen:

$$\tau_f = \frac{c_{v,f} d_f^2}{\kappa_f}, \quad \tau_s = \frac{c_{v,s} d_s^2}{\kappa_s} \quad (3.101-102)$$

($c_{v,f}$ und κ_f sind die Wärmekapazität bzw. die Wärmeleitfähigkeit des Filmes, $c_{v,s}$ und κ_s stehen für das Substrat). τ_f charakterisiert die Dynamik der Temperaturverteilung im Film, während τ_s die Dynamik der Temperaturverteilung im Substrat beschreibt. Tab. 2 enthält Werte für die Zeitkonstanten von YBCO, LaAlO₃ und Saphir. Wegen $\tau_f \ll \tau_s$ gibt die Zeitkonstante τ_s an, wie lange das gesamte aus Film und Substrat bestehende System braucht, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen (globaler Gleichgewichtszustand). Hingegen ist τ_f ein Maß dafür, wie lange es dauert, bis sich im Film ein lokaler Gleichgewichtszustand einstellt. Für $\tau_f \ll t \ll \tau_s$ ändert sich zwar die mittlere Temperatur des Filmes mit der Zeit nicht jedoch die Temperaturverteilung im Film, wie Abb. 3.14 zeigt. Es sei bemerkt, daß τ_s bei YBCO-Filmen auf Saphir infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit dieses Substratmaterials sehr viel kleiner ist als bei YBCO-Filmen auf LaAlO₃.

Für den Temperaturunterschied zwischen der Filmoberfläche und der Substratrückseite gilt im (globalen) Gleichgewichtszustand näherungsweise [176]

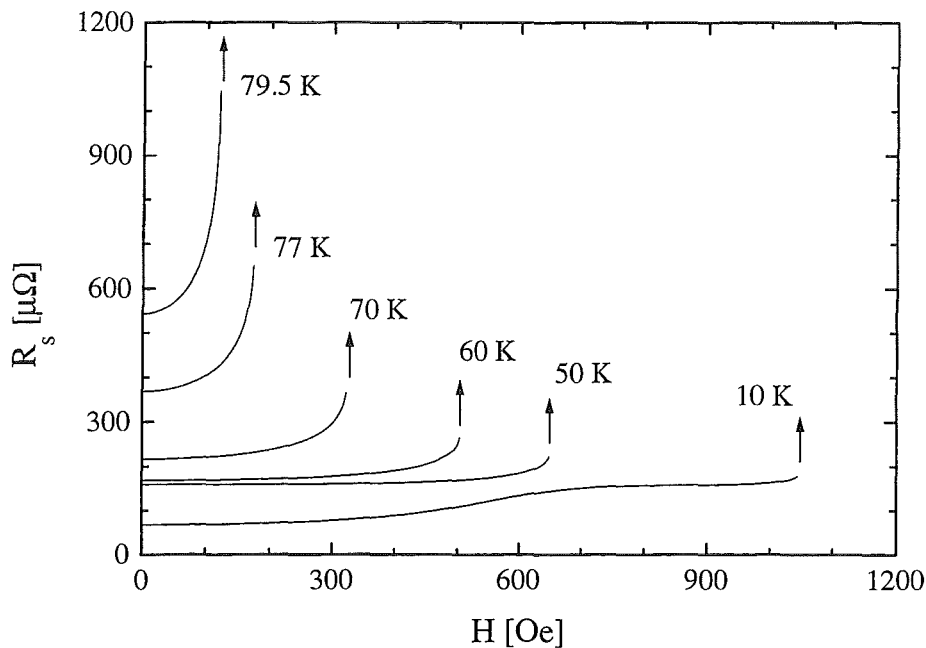


Abb. 3.16. Oberflächenwiderstand der YBCO-Schicht auf LaAlO_3 im Gleichgewichtszustand für verschiedene Badtemperaturen T_0 . Die Pfeile stellen thermische Zusammenbrüche dar.

$$\Delta T = \frac{1}{2} R_{\text{th}} R_s H^2, \quad (3.103)$$

wobei R_{th} der Wärmewiderstand des aus Film, Film-Substrat-Übergangsschicht und Substrat bestehenden Systems ist:

$$R_{\text{th}} = \frac{d_f}{\kappa_f} + R_{\text{bd}} + \frac{d_s}{\kappa_s} \quad (3.104)$$

Im Fall der YBCO-Probe auf LaAlO_3 wird R_{th} und somit die Temperaturdifferenz ΔT durch das Substrat dominiert. Bei der YBCO-Probe auf Saphir ist der Beitrag des Substrates zum totalen Wärmewiderstand und zu ΔT deutlich kleiner, von der gleichen Größenordnung wie die Beiträge des Filmes und der Übergangsschicht (vergleiche die gestrichelte, für das YBCO-Saphir-System berechnete Kurve in Abb. 3.14 mit der obersten durchgezogenen, für das YBCO- LaAlO_3 -System ermittelten Kurve; bei diesen beiden Kurven ist die Temperatur an der Filmoberfläche nur deshalb gleich, weil bei ihrer Berechnung unterschiedliche magnetische Feldstärken angenommen worden sind).

Abb. 3.15 zeigt die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes des auf LaAlO_3 abgeschiedenen YBCO-Filmes zu verschiedenen Zeitpunkten und im Gleichgewichtszustand, d. h. im Limes $t \rightarrow \infty$, bei der Badtemperatur $T_0 = 79.5 \text{ K}$ (die Badtemperatur T_0 ist die Temperatur an der Substratrückseite). In Abb. 3.16 ist der nichtlineare Oberflächenwiderstand dieser Probe im Gleichgewichtszustand für verschiedene Badtemperaturen dargestellt. Insbesondere die für $T_0 = 10 \text{ K}$ berechnete Kurve in Abb. 3.16 zeigt deutlich, daß die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes seine Temperaturabhängigkeit widerspiegelt (vergleiche diese Kurve mit der entsprechenden $R_s(T)$ -Kurve in Abb. 3.13 a)). Für $H \ll 100 \text{ Oe}$ weicht die mittlere Filmtemperatur kaum von der Temperatur an der Substratrückseite ab. Mit zu-

nehmender Feldstärke steigt der Oberflächenwiderstand zusammen mit der Filmtemperatur bis ca. 700 Oe an. Für $700 \text{ Oe} < H < 950 \text{ Oe}$ beträgt die Filmtemperatur etwa 40 K bis 60 K. In diesem Temperaturbereich ist R_s nahezu temperaturunabhängig. Entsprechend ist R_s im Feldstärkebereich $700 \text{ Oe} < H < 950 \text{ Oe}$ näherungsweise feldunabhängig. Oberhalb 950 Oe führt die starke T-Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes nahe der kritischen Temperatur zu einem drastischen Anstieg von R_s mit wachsender Feldstärke bis bei etwa 1050 Oe der YBCO-Film normalleitend wird, d. h., ein thermischer Zusammenbruch (Quench) stattfindet. Aufgrund des Zusammenhanges zwischen dem $R_s(T)$ - und dem $R_s(H)$ -Verlauf läßt sich die thermisch induzierte Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes in der Regel nicht durch ein einfaches Potenzgesetz beschreiben.

Unter Voraussetzung thermischen Gleichgewichts kann die Feldstärke H_Q , bei der ein Quench auftritt, mit Hilfe der Gleichung (3.103) abgeschätzt werden, indem die Temperaturdifferenz ΔT gleich $T_c - T_0$ gesetzt wird [176]:

$$H_Q = \sqrt{\frac{2(T_c - T_0)}{R_{th} R_s}} \quad (3.105)$$

In diese Näherungsformel geht die starke Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes nahe T_c nicht ein. Deshalb sind die H_Q -Werte, die man aus den numerischen Rechnungen erhält, niedriger als die nach Gl. (3.105) erwarteten. Quenchfeldstärken in der Größenordnung von etwa 100 Oe können sich bei defektfreien YBCO-Filmen nur dann ergeben, wenn die Badtemperatur höher als 77 K ist, die Probe ausreichend lange dem elektromagnetischen Feld ausgesetzt wird ($t \geq \tau_s$) und das Substratmaterial eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzt ($\kappa \leq 20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Für Zustände (Zeiten) weitab vom Gleichgewichtszustand sind deutlich höhere Feldstärken notwendig, um einen thermischen Zusammenbruch herbeizuführen (s. Abb. 3.15). Im Fall der auf Saphir abgeschiedenen YBCO-Probe S-Y087 beträgt H_Q selbst im Gleichgewichtszustand und für $T_0 = 79.5 \text{ K}$ über 1200 Oe (s. die gestrichelte Kurve in Abb. 3.15).

Defekte in Form schwach supraleitender oder normalleitender Bereiche bewirken einen Anstieg der mittleren Filmtemperatur infolge ihres verglichen mit der Umgebung höheren Oberflächenwiderstandes. Demnach verstärken sie die thermisch induzierten Nichtlinearitäten. Zusätzlich führen sie zu einer Erhöhung des Oberflächenwiderstandes im Grenzfall verschwindender Feldstärke. Einzelne Defekte können den Oberflächenwiderstand bei niedrigen Feldstärken nicht wesentlich beeinflussen, falls ihr Durchmesser deutlich kleiner als der Filmdurchmesser ist. Verschiedene Autoren vermuten, daß einzelne Defekte dennoch eine deutliche Reduzierung der Quenchfeldstärke verursachen können [172,176]. Im folgenden wird gezeigt, daß nur eine Vielzahl von Defekten, die zusammen eine Fläche ausfüllen, die nicht um viele Größenordnungen kleiner als die gesamte Fläche des Filmes ist, die H-Abhängigkeit der Mikrowellenverluste merklich verstärken und H_Q erniedrigen können.

Wie im defektfreien Fall lassen sich zwei Zeitkonstanten $\tau_{f,def}$ und τ_s einführen, die die Dynamik der Temperaturverteilung im Film bzw. im Substrat beschreiben. Unter der Annahme $a \gg d_f$ geht in den Ausdruck für $\tau_{f,def}$ als charakteristische Längenskala statt der Filmdicke d_f der Abstand a zwischen Defekten und als charakteristische Wärmeleitfähigkeit statt der Komponente in z-Richtung die Komponente parallel zur Oberfläche (a,b-Komponente) ein: $\tau_{f,def} = c_{v,f} a^2 / \kappa_f$. τ_s ist weiterhin durch Gl. (3.102) gegeben. Für $t \gg \tau_{f,def}$ befindet sich der Film in einem lokalen Gleichgewichtszustand. Dann ist die Temperaturverteilung im

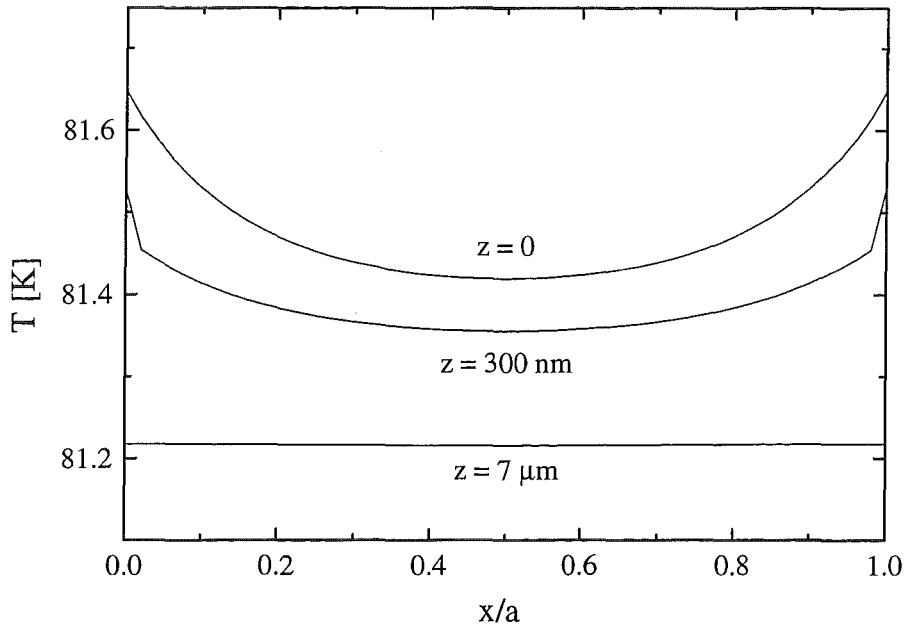


Abb. 3.17. Temperaturverteilung zwischen zwei normalleitenden Defekten im YBCO-LaAlO₃-System ($d_f = 300 \text{ nm}$, $d_s = 1 \text{ mm}$) für verschiedene Abstände von der Filmoberfläche z (an der Filmoberfläche, in der Film-Substrat-Übergangsschicht und im Substrat). Die gezeigten Kurven sind für $t = 200 \text{ μs}$, $T_0 = 79.5 \text{ K}$, $H = 320 \text{ Oe}$, $\kappa^{a,b} = 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und für Defekte mit einer Dicke r von 200 nm und mit einem Abstand a von 10 μm berechnet worden.

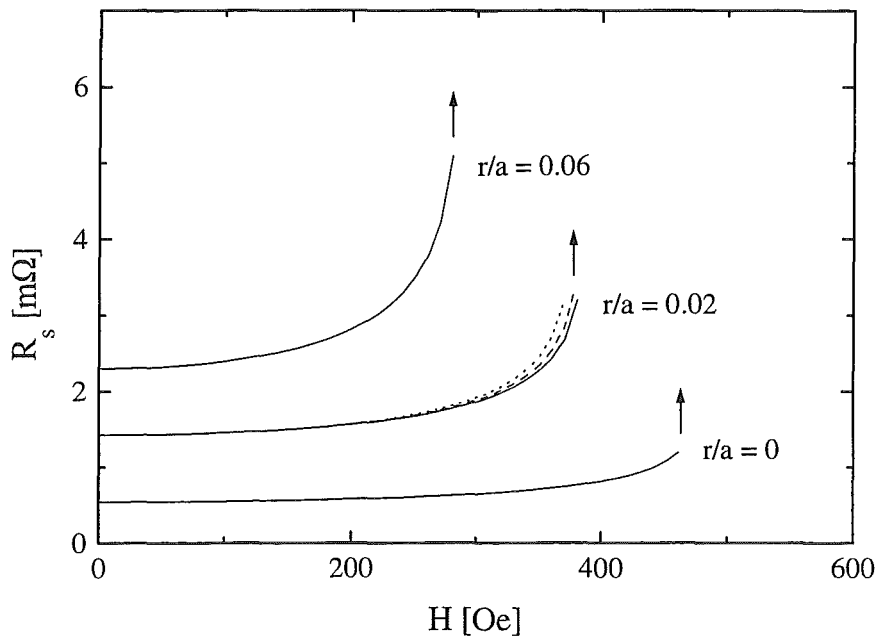


Abb. 3.18. Oberflächenwiderstand der YBCO-Schicht auf LaAlO₃ mit Defekten unterschiedlicher Dicke r und unterschiedlichen Abstandes a für $t = 200 \text{ μs}$, $T_0 = 79.5 \text{ K}$ und $\kappa^{a,b} = 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Obere durchgezogene Kurve: $r = 600 \text{ nm}$, $a = 10 \text{ μm}$, $r/a = 0.06$; mittlere durchgezogene Kurve: $r = 200 \text{ nm}$, $a = 10 \text{ μm}$, $r/a = 0.02$; gestrichelte Kurve: $r = 1 \text{ μm}$, $a = 50 \text{ μm}$, $r/a = 0.02$; gepunktete Kurve: $r = 2 \text{ μm}$, $a = 100 \text{ μm}$, $r/a = 0.02$. Die untere durchgezogene Kurve zeigt zum Vergleich den Oberflächenwiderstand des defektfreien YBCO-LaAlO₃-Systems. Die Pfeile stellen thermische Zusammenbrüche dar.

Film $T(x, z < d_f)$ zeitunabhängig. Die Defekte tragen zur Erhöhung der Temperatur im gesamten Film und nicht nur in ihrer unmittelbaren Umgebung bei. Die Temperatur kann sich also nicht stark mit dem Abstand x von einem Defekt ändern. Tatsächlich hat die Diskussion der Temperaturverteilung im Substrat gezeigt, daß sich starke, exponentielle Ortsabhängigkeiten der Temperatur nur für Zustände weitab vom Gleichgewichtszustand ergeben können. In Abb. 3.17 ist die Temperaturverteilung zwischen zwei als normalleitend angenommenen Defekten in der YBCO-Probe auf LaAlO_3 für $t = 200 \mu\text{s} \gg \tau_{f,\text{def}}$ ($T_0 = 79.5 \text{ K}$, $H = 320 \text{ Oe} < H_Q \approx 390 \text{ Oe}$) und für verschiedene Abstände von der Filmoberfläche dargestellt (es sei daran erinnert, daß bei der hier betrachteten Defektstruktur die Temperatur eine periodische Funktion von x/a ist). Die erwartete Temperaturüberhöhung am Ort der Defekte ist deutlich zu erkennen. Jedoch ist nur in der unmittelbaren Umgebung der Übergangsschicht eine starke Variation der Temperatur mit der Ortskoordinate x/a zu sehen.

Der lokale Gleichgewichtszustand im Film impliziert, daß der Beitrag der Defekte zur Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes nicht nur von ihrer Natur, d. h. von ihrem Oberflächenwiderstand und ihrer Größe, sondern auch von ihrer Dichte bestimmt wird. Abb. 3.18 zeigt den unter Berücksichtigung von Defekten berechneten nichtlinearen Oberflächenwiderstand des YBCO-Filmes auf LaAlO_3 für unterschiedliche Defektdicken r und unterschiedliche Defektdichten $1/a$ ($t = 200 \mu\text{s}$, $T_0 = 79.5 \text{ K}$). Offensichtlich geht die Ausdehnung der Defekte über das Verhältnis r/a in den nichtlinearen Oberflächenwiderstand ein. Einen deutlichen Einfluß auf die thermisch induzierten Nichtlinearitäten können die Defekte nur dann ausüben, falls r/a größer als ca. $1/50$ ist, d. h., wenn sie zusammen einen beträchtlichen Teil des Filmvolumens ausfüllen. In diesem Fall führen sie auch zu einer starken Erhöhung der Mikrowellenverluste im Limes verschwindender Feldstärke. Befindet sich im Film nur ein einziger Defekt, so gilt $a \rightarrow \infty$ und damit $r/a \rightarrow 0$. Der Beitrag einzelner Defekte zu $R_s(H)$ ist demnach - unabhängig von ihrer Ausdehnung - vernachlässigbar. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß der Defekt wesentlich kleiner als der Filmdurchmesser ist (sonst wäre der Grenzübergang $a \rightarrow \infty$ nicht gerechtfertigt). Ein einzelner Defekt mit einem Durchmesser, der nicht um viele Größenordnungen kleiner als der Filmdurchmesser ist, sollte eine ähnlich starke Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes bewirken, wie eine Verteilung vieler Defekte mit $r/a \geq 1/50$.

Die in den Diagrammen 3.17 und 3.18 dargestellten Daten sind mit einem vergleichbar hohen Wert der Wärmeleitfähigkeitskomponente des Filmes parallel zur Oberfläche berechnet worden, $\kappa^{a,b} = 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 77 K . Einen derart hohen Wert zeigen in der Regel nur epitaktische YBCO-Filme und YBCO-Einkristalle hoher Qualität [180,181]. Für niedrigere $\kappa^{a,b}$ -Werte ergeben sich stärkere Feldabhängigkeiten des Oberflächenwiderstandes, üben Defekte einen deutlicheren Einfluß auf das nichtlineare Absorptionsverhalten aus. In dem realistischen Wertebereich $2 - 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (bei 77 K [180,181]) variiert der nichtlineare Oberflächenwiderstand jedoch nur sehr schwach (vernachlässigbar schwach) mit $\kappa^{a,b}$, da der Wärmewiderstand R_{th} des betrachteten YBCO-Filmes auf LaAlO_3 nach Gl. (3.104) hauptsächlich durch das Substrat bestimmt wird.

Stärkere Nichtlinearitäten sind ferner zu erwarten, wenn der Oberflächenwiderstand der Defekte größer als, wie bisher angenommen, der des defektfreien YBCO-Filmes bei T_c ist. Dann wirken sich die Defekte aber auch deutlicher auf den R_s -Wert bei niedrigen Feldstärken aus, die obigen Schlußfolgerungen bleiben also gültig.

3.4.3 Weak-Link-Modell auf der Grundlage des nichtlinearen RSJ-Modells

Defekte können - unabhängig von ihrem Einfluß auf die Filmtemperatur - nichtlineare Mikrowellenverluste verursachen, falls sie sich wie Josephson-Kontakte verhalten. F. Auracher und T. Van Duzer haben als Erste die Antwort einer schwachen Verbindungsstelle (*weak link*) zwischen zwei supraleitenden Bereichen auf Gleich- und Wechselfelder beliebiger Stärke betrachtet [188]. Sie haben einen solchen Defekt als eine Parallelschaltung aus einem Josephson-Kontakt und einem Widerstand aufgefaßt (RSJ-Modell, s. Abschnitt 3.3.6), auf diese Weise seine Hochfrequenzeigenschaften ermittelt und eine starke Abhängigkeit seiner Impedanz von dem im Kontakt fließenden Gleich- bzw. Wechselstrom vorausgesagt. Von D. E. Oates et al. ist die Mikrowellenabsorption in einem künstlich erzeugten Supraleiter-Normalmetall-Supraleiter-Josephson-Kontakt der Art $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{CoCu}_2\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als Funktion des Wechselstromes gemessen worden [189]. L. M. Xie et al. haben die Mikrowellenverluste eines 24° Bikristallkontaktes in einem YBCO-Film untersucht [160]. In beiden Fällen ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Ergebnissen des nichtlinearen RSJ-Modells²² von F. Auracher und T. Van Duzer festgestellt worden.

In Abschnitt 3.3.6 ist ein auf der *weakly coupled grain*-Theorie von T. L. Hylton basierendes *weak link*-Modell vorgestellt worden, in dem eine HTSL-Probe (ohne künstlich erzeugte Josephson-Kontakte) als ein Netzwerk supraleitender Kristallkörner angesehen wird, die über Korngrenzen-Josephson-Kontakte miteinander verbunden sind. Im Rahmen dieses Modells ist die Oberflächenimpedanz im Grenzfall verschwindender Hochfrequenzstromdichte berechnet worden. P. P. Nguyen et al. haben auf der Grundlage eines ähnlichen *weak link*-Modells die durch die Korngrenzen-Josephson-Kontakte induzierte Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz bestimmt, allerdings nur für Stromdichten, die sehr viel niedriger oder höchstens von der Größenordnung der kritischen Stromdichte der Kontakte sind [24]. Erste Berechnungen der Oberflächenimpedanz eines Netzwerkes von Kristallkörnern für beliebig hohe Wechselfelder sind von J. S. Herd et al. durchgeführt worden [190]. Im folgenden wird die in Abschnitt 3.3.6 erläuterte Theorie unter Verwendung des nichtlinearen RSJ-Modells verallgemeinert und die Oberflächenimpedanz in einem großen Stromdichte- bzw. Feldstärkebereich numerisch ermittelt.

Im Rahmen des RSJ-Modells wird der Strom $I(t)$ in einem als ideal angenommenen Josephson-Element beschrieben durch die Beziehung [156]

$$I(t) = I_c \sin \left[\frac{2\pi}{\Phi_0} \int_0^t V(t') dt' \right] \quad (3.106)$$

($V(t)$ steht für die an dem Josephson-Kontakt anliegende Spannung, I_c kennzeichnet den kritischen Strom und $\Phi_0 = h/2e$ ist das Flußquant). Wird ein Wechselstrom der Amplitude I_{hf} und der Frequenz ω angelegt, so fließt durch die aus dem Josephson-Element und einem konstanten *shunt*-Widerstand R bestehende Parallelschaltung²³ der totale Strom [188,189]

²² Als nichtlineares RSJ-Modell wird hier das allgemeine, für beliebig hohe Stromdichten geltende RSJ-Modell bezeichnet im Gegensatz zu dem nur im Grenzfall verschwindender Stromdichte gültigen linearen RSJ-Modell.

²³ Die kapazitive Reaktanz des Kontaktes kann bei den in dieser Arbeit betrachteten Frequenzen vernachlässigt werden [160,189].

$$I_{hf} \cos \omega t = \frac{V(t)}{R} + I_c \sin \phi(t) , \quad (3.107)$$

wobei die Differenz $\phi(t)$ der Phasen der durch den Kontakt verknüpften supraleitenden Bereiche mit der Spannung $V(t)$ gemäß der Josephson-Relation

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{2\pi}{\Phi_0} V(t) \quad (3.108)$$

zusammenhängt. Aufgrund des Terms $\sin \phi(t)$ ist Gl. (3.107) nichtlinear und kann deshalb i. a. nicht analytisch gelöst werden. Zur numerischen Lösung dieser Gleichung werden die dimensionslosen Größen

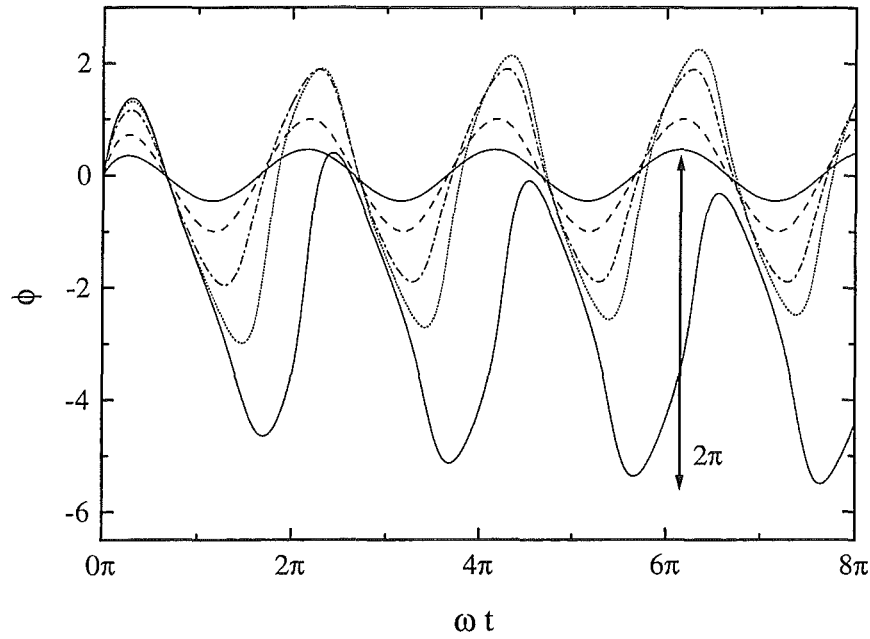
$$i_{hf} \equiv \frac{I_{hf}}{I_c}, \quad v \equiv \frac{V}{I_c R}, \quad \tau \equiv \omega_c t \equiv \frac{2\pi I_c R}{\Phi_0} t, \quad \Omega \equiv \frac{\omega}{\omega_c} = \frac{\Phi_0}{2\pi I_c R} \omega \quad (3.109-112)$$

eingeführt. Mittels dieser lassen sich Glgn. (3.107) und (3.108) umformen zu

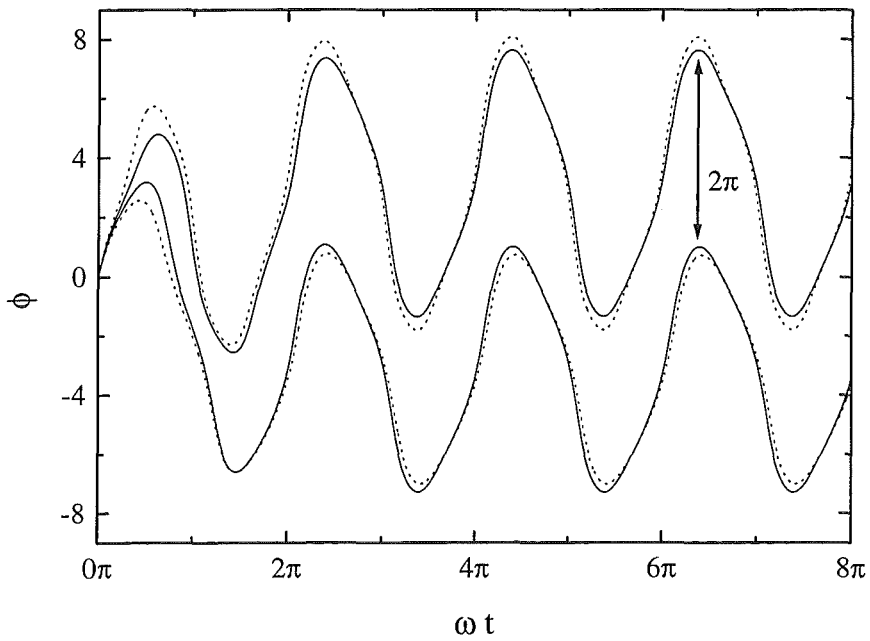
$$\frac{d\phi}{d\tau} = v(\tau) = i_{hf} \cos \Omega \tau - \sin \phi(\tau) . \quad (3.113)$$

Offensichtlich wird die Zeitabhängigkeit der Phasendifferenz ϕ nur durch zwei Größen bestimmt, nämlich durch die Wechselstromstärke i_{hf} und durch die Frequenz Ω . In Abb. 3.19 a) und b) ist die Phasendifferenz als Funktion der normierten Zeit $\Omega \tau = \omega t$ für verschiedene Stromstärken i_{hf} (a) und für verschiedene Frequenzen Ω (b) dargestellt. Für $i_{hf} \ll 1$ gilt in guter Näherung $\sin \phi = \phi$ und variiert ϕ wie der angelegte Wechselstrom cosinusförmig mit der Zeit (s. die durchgezogene Kurve in Abb. 3.19 a)). Mit wachsender Stromstärke steigt die Amplitude der Phasenoszillation an, wirkt sich die durch den Term $\sin \phi(\tau)$ verursachte Nichtlinearität in zunehmendem Maße auf die Zeitabhängigkeit der Phasendifferenz aus, wird die $\phi(\tau)$ -Kurve immer stärker verzerrt. Bei einer bestimmten Stromstärke i_{hf}^{c1} , innerhalb eines Stromstärkebereiches endlicher Breite δi_{hf}^{c1} , ändert sich die Phase um den Faktor 2π . Mit weiter wachsender Stromstärke vollzieht sich ein solcher Phasensprung erneut bei bestimmten Stromstärkewerten i_{hf}^{c2} , i_{hf}^{c3} , ... Diese Sprünge können als das Auftreten dynamischer Flußquantisierung verstanden werden: für $i_{hf} > i_{hf}^{c1}$ durchschreiten während jeder Wechselstromperiode ein oder mehrere Fluxoide den Josephson-Kontakt [160].

Die Werte von i_{hf}^{c1} und δi_{hf}^{c1} hängen von der Frequenz Ω ab. Ist das $I_c R$ -Produkt derart hoch, daß die Wechselstromfrequenz deutlich niedriger als die Josephson-Frequenz $\omega_c = 2\pi I_c R / \Phi_0$ ist und somit $\Omega \ll 1$ gilt, so wird der Strom im Josephson-Kontakt durch den induktiven Pfad dominiert (s. Abschnitt 3.3.6) und gilt $i_{hf}^{c1} \approx 1$ sowie $\delta i_{hf}^{c1} \ll i_{hf}^{c1}$. Dann vollzieht sich der erste Phasensprung also, wenn der Strom I_{hf} größer als der kritische Strom I_c wird, und zwar schlagartig. Mit abnehmendem $I_c R$ -Produkt bzw. zunehmender Frequenz Ω trägt der resistive Pfad (der *shunt*-Widerstand R) in steigendem Maße zum Strom im Josephson-Kontakt bei, wird die Stromstärke i_{hf}^{c1} größer und der Bereich δi_{hf}^{c1} , in dem der erste Phasensprung auftritt, breiter. Außerdem nimmt der Abstand zwischen den verschiedenen i_{hf}^c -Werten zu. Allgemein sind die Stromstärkewerte i_{hf}^{c2} , i_{hf}^{c3} , ... nicht ganzzahlige Vielfache von i_{hf}^{c1} . Für $\Omega = 0.5$ liefern die numerischen Rechnungen $i_{hf}^{c1} \approx 1.68$ und $i_{hf}^{c2} \approx 2.6$ (s. Abb. 3.19 a) bzw. b)).



(a)



(b)

Abb. 3.19. Phasendifferenz ϕ an einem Josephson-Kontakt als Funktion der normierten Zeit $\omega t = \Omega \tau$ für verschiedene i_{hf} -Werte (a) und für verschiedene Ω -Werte (b) nach dem nichtlinearen RSJ-Modell ($i_{hf} = I_{hf}/I_c$, $\Omega = \omega/\omega_c \propto \omega/I_c R$). (a) $\Omega = 0.5$ und $i_{hf} = 0.5$ (obere durchgezogene Kurve), $i_{hf} = 1.0$ (gestrichelt), $i_{hf} = 1.5$ (strichpunktiert), $i_{hf} = 1.65$ (gepunktet) und $i_{hf} = 1.7$ (untere durchgezogene Kurve); bei $i_{hf} \approx 1.68$ ändert sich die Amplitude der Phasenoszillation um 2π (erster Phasensprung). (b) $i_{hf} = 2.6$ und $\Omega = 0.45$ (obere gepunktete Kurve), $\Omega = 0.5$ (obere durchgezogene Kurve), $\Omega = 0.55$ (untere durchgezogene Kurve) und $\Omega = 0.6$ (untere gepunktete Kurve); für $i_{hf} = 2.6$ tritt der zweite Phasensprung bei $\Omega \approx 0.5$ auf.

Durch Lösen der Gl. (3.113) ergibt sich neben der Phasendifferenz $\phi(\tau)$ auch die Spannung $v(\tau)$. Für deren Komponente v_{hf} bei der Frequenz ω ergibt sich mittels Fourier-Entwicklung [188]

$$v_{hf} = A \cos \Omega \tau + B \sin \Omega \tau \quad (3.114)$$

mit

$$A = \frac{\Omega}{\pi} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \int_0^{n2\pi/\Omega} v(\tau') \cos \Omega \tau' d\tau' \quad (3.115)$$

und

$$B = \frac{\Omega}{\pi} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \int_0^{n2\pi/\Omega} v(\tau') \sin \Omega \tau' d\tau' . \quad (3.116)$$

Hiermit läßt sich die komplexe Hochfrequenzimpedanz Z_J berechnen, die die Mikrowelleneigenschaften der Parallelschaltung (einer Korngrenze) beschreibt [188]:

$$Z_J \equiv R_J - iX_J = \frac{R}{i_{hf}} (A + iB) . \quad (3.117)$$

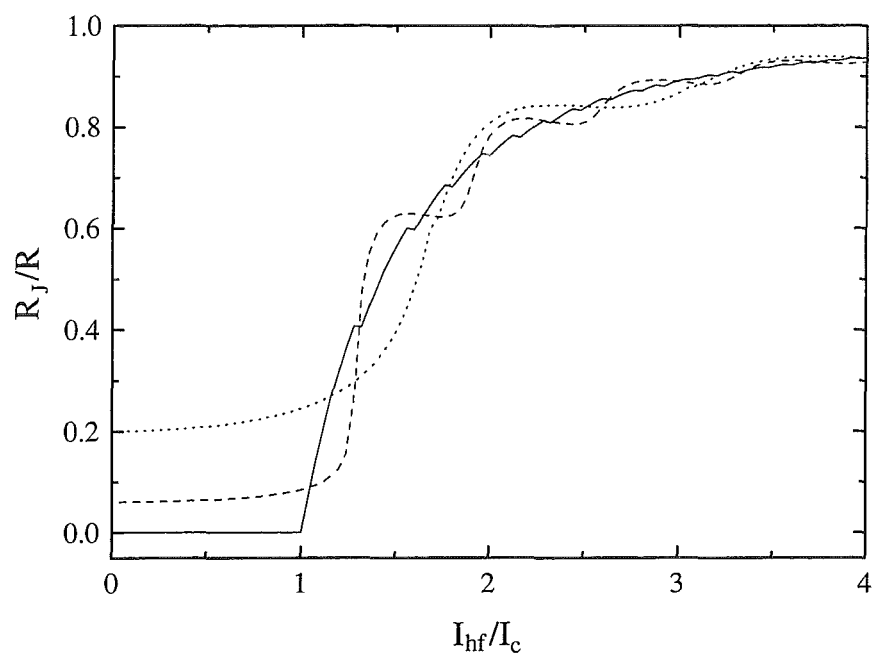
Die Stromabhängigkeit der normierten Impedanz $z_J \equiv r_J - ix_J \equiv Z_J/R$ wird nur durch einen Parameter beeinflußt: die Frequenz Ω . Die Diagramme 3.20 a) und b) zeigen den die Absorption im Kontakt charakterisierenden Realteil bzw. den Imaginärteil von $z_J(i_{hf})$ (Resistanz und Reaktanz) für verschiedene Ω -Werte. Für $i_{hf} \ll 1$ liefert die Näherung $\sin \phi \approx \phi$ einen analytischen Ausdruck für z_J :

$$z_J = \frac{\Omega^2}{1 + \Omega^2} \left(1 + \frac{i_{hf}^2}{1 + \Omega^2} \right) - i \frac{\Omega}{1 + \Omega^2} \left(1 + \frac{1 - \Omega^2}{2} \frac{i_{hf}^2}{1 + \Omega^2} \right) \quad (3.118)$$

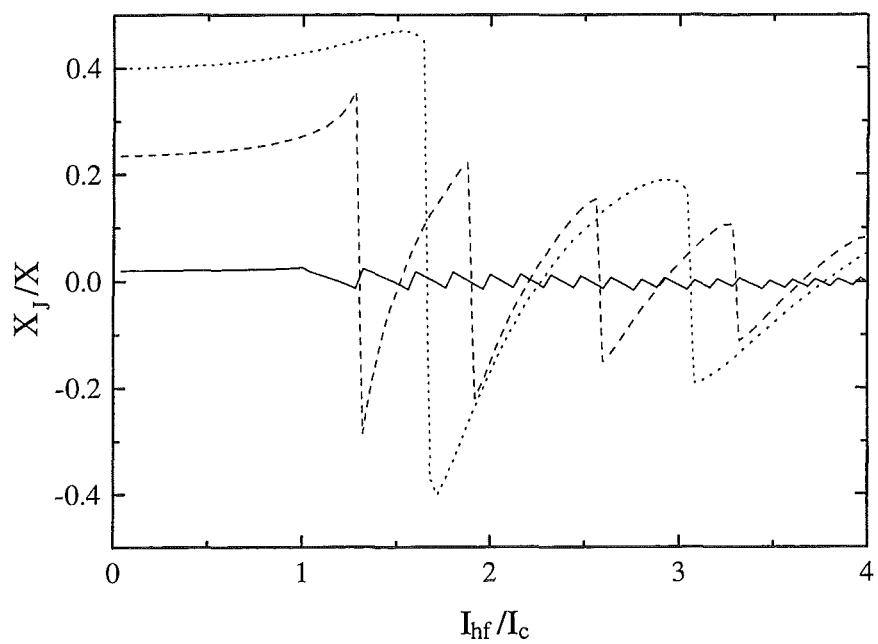
In diesem Grenzfall sind demnach sowohl die Resistanz als auch die Reaktanz quadratische Funktionen der Stromstärke. r_J steigt mit zunehmender Frequenz Ω bzw. abnehmendem $I_c R$ -Produkt monoton an, x_J ist maximal für $\Omega = 1$ ($I_c R = \omega \Phi_0 / 2\pi$ oder $\omega = \omega_c$). Mit wachsender Stromstärke nimmt die Resistanz bei i_{hf}^{c1} infolge dynamischer Flußquantisierung von Fluxoiden im Josephson-Kontakt deutlich stärker als quadratisch zu; für $i_{hf}^{c1} < i_{hf} < i_{hf}^{c2}$ ist r_J lediglich schwach stromabhängig; bei i_{hf}^{c2} steigt die Resistanz erneut deutlich an, allerdings nicht so stark wie bei i_{hf}^{c1} , usw. Im Limes $i_{hf} \rightarrow \infty$ konvergiert r_J gegen Eins ($R_J \rightarrow R$). Wie nach der obigen Diskussion der Phasendifferenz erwartet, sind die Sprünge in der Stromabhängigkeit der Resistanz umso verschmierter, je höher die Frequenz Ω ist. Den Sprüngen in den Resistanzkurven entsprechen Vorzeichenwechsel bei der Reaktanz. x_J geht gegen Null im Limes $i_{hf} \rightarrow \infty$.

Mit Hilfe der Hochfrequenzimpedanz eines einzelnen Josephson-Kontaktes läßt sich die Oberflächenimpedanz eines Netzwerkes von mit Korngrenzen-Josephson-Kontakten verbundenen supraleitenden Körnern ermitteln. Einsetzen von z_J in

$$\rho_J = aRz_J - i\omega\mu_0\lambda_J^2, \quad Z_{s,J} = \sqrt{-i\omega\mu_0\rho_J} \quad (3.119-120)$$



(a)



(b)

Abb. 3.20. Resistanz (a) und Reaktanz (b) eines einzelnen Josephson-Kontaktes als Funktion der normierten Stromstärke $i_{hf} = I_{hf}/I_c$ für verschiedene Ω -Werte ($\Omega = \omega/\omega_c \propto \omega/I_c R$): $\Omega = 0.02$ (durchgezogene Kurven), $\Omega = 0.25$ (gestrichelte Kurven) und $\Omega = 0.5$ (gepunktete Kurven).

(s. Gl. (3.79) bzw. Gl. (3.8)) liefert den spezifischen Widerstand der Korngrenzen ρ_J sowie ihren Beitrag $Z_{s,J} = R_{s,J} - i\omega\mu_0\lambda_J^{\text{eff}}$ zur Oberflächenimpedanz des Netzwerkes. Mit den in Abschnitt 3.3.6 diskutierten Gleichungen

$$\lambda = (1 - \mu)\lambda_i + \mu\lambda_J^{\text{eff}}, \quad R_s = (1 - \mu)R_{s,i} + \mu R_{s,J}, \quad \mu = \frac{2\lambda_i}{a} \quad (3.86-88)$$

ergeben sich die (effektive) Eindringtiefe λ und der (effektive) Oberflächenwiderstand R_s des granularen Supraleiters unter Berücksichtigung der Eindringtiefe λ_i und des Oberflächenwiderstandes $R_{s,i}$ der Körner. Die näherungsweise geltende Beziehung [154]

$$H = j_{hf}\lambda(j_{hf}) \quad (3.121)$$

verwendend erhält man außer der Strom- auch die Feldabhängigkeit von λ und R_s (H ist die magnetische Feldstärke an der Oberfläche des Supraleiters, die Stromdichte j_{hf} hängt mit der Stromstärke I_{hf} gemäß $j_{hf} = I_{hf}/a^2$ zusammen, s. Fußnote 21, S. 78).

Nach den Glgn. (3.117), (3.119) und (3.120) werden die effektive Josephson-Eindringtiefe $\lambda_J^{\text{eff}}(H)$ und der Verlustbeitrag der Korngrenzen $R_{s,J}(H)$ durch das in die Frequenz Ω eingehende $I_c R$ -Produkt sowie durch das Produkt aus dem *shunt*-Widerstand R und dem Korngrenzenabstand a bestimmt. $\lambda(H)$ und $R_s(H)$ sind zusätzlich über den Gewichtungsfaktor μ Funktionen der Korngrenzendichte $1/a$ (unabhängig von dem aR -Produkt) sowie der Materialparameter, die die intrinsische Eindringtiefe λ_i und den intrinsischen Oberflächenwiderstand $R_{s,i}$ beeinflussen. Zur Charakterisierung der Korngrenzen kann statt des kritischen Stromes I_c die kritische Stromdichte $j_c = I_c/a^2$ verwandt werden.

Unter Voraussetzung eines hohen $I_c R$ -Produktes ($\Omega \ll 1$) ergeben sich im Grenzfall verschwindender Feldstärke die in Abschnitt 3.3.6 aufgeführten Näherungsformeln für die effektive Josephson-Eindringtiefe λ_J^{eff} und den extrinsischen Verlustbeitrag $R_{s,J}$. Nach diesen ist $R_{s,J}$ proportional zu Ω , d. h., umgekehrt proportional zu $I_c R$. Die Feldabhängigkeit von λ_J^{eff} und $R_{s,J}$ spiegelt die Stromabhängigkeit der Reaktanz x_J bzw. der Resistanz r_J wider (vergleiche Abb. 3.21 mit Abb. 3.20 a)). Für $H \ll H_c \equiv j_c \lambda(j_c)$ bzw. $i_{hf} \ll 1$ sind λ_J^{eff} und $R_{s,J}$ demnach quadratische Funktionen der Feldstärke (s. Gl. (3.118)):

$$\lambda_J^{\text{eff}} = \lambda_J^{\text{eff}}(H=0) \left[1 + \frac{1 - \Omega^2}{2(1 + \Omega^2)} \left(\frac{H}{H_c} \right)^2 \right] \quad (3.122)$$

$$R_{s,J} = R_{s,J}(H=0) \left[1 + \frac{1}{1 + \Omega^2} \left(\frac{H}{H_c} \right)^2 \right] \quad (3.123)$$

Bei der zur Stromstärke i_{hf}^{cl} äquivalenten Feldstärke H_{c1} ($H_{c1} \geq H_c$) steigen die extrinsischen Verluste und somit der Oberflächenwiderstand R_s stark an. Für $H \geq H_{c1}$ wird die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes durch die für die dynamische Flußquantisierung von Fluxoiden in den Josephson-Kontakten charakteristischen Sprünge (Oszillationen) bestimmt. Die Lage und Form dieser Sprünge hängen von der Frequenz Ω ab (s. Abb. 3.21). Im Grenzfall $H \rightarrow \infty$ gilt für $\omega\mu_0\lambda_i^2 \ll aR$

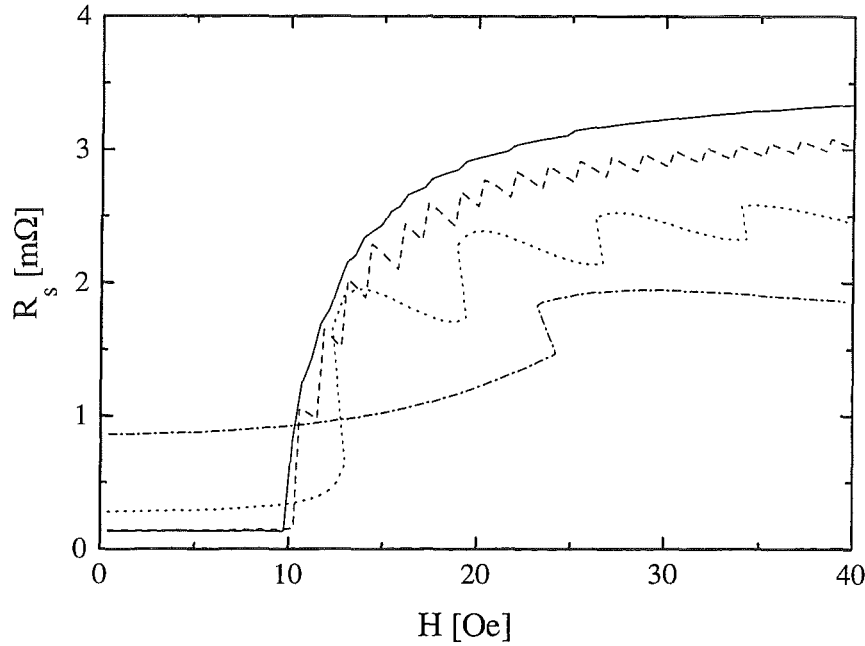


Abb. 3.21. Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes eines granularen d-Wellen-Supraleiters für verschiedene Ω -Werte ($\Omega = \omega/\omega_c \propto \omega/I_c R$), $T = 77$ K und $f = \omega/2\pi = 9.5$ GHz. Der intrinsische Beitrag zur Oberflächenimpedanz ist mit den in Abb. 3.8 angegebenen Parameterwerten und mit der elastischen Relaxationszeit $\tau(T=0) = 5 \cdot 10^{-13}$ s berechnet worden ($\lambda_i(77 \text{ K}) = 280$ nm, $R_{s,i}(77 \text{ K}) = 140 \mu\Omega$). Für die kritische Stromdichte ist $j_c(T=0) = 5 \cdot 10^9 \text{ Am}^{-2}$ ($j_c(77 \text{ K}) = 2.8 \cdot 10^9 \text{ Am}^{-2}$, $H_c(77 \text{ K}) = 10$ Oe) angenommen worden. Für die Korngröße a und den *shunt*-Widerstand R sind folgende Werte gewählt worden: bei der durchgezogenen Kurve $a = 10 \mu\text{m}$, $R = 10 \text{ m}\Omega$ ($\Omega = 6.7 \cdot 10^{-3}$, $I_c R = 2.8 \text{ mV}$, $\mu = 0.06$), bei der gestrichelten Kurve $a = 5 \mu\text{m}$, $R = 5 \text{ m}\Omega$ ($\Omega = 0.054$, $I_c R = 350 \mu\text{V}$, $\mu = 0.11$), bei der gepunkteten Kurve $a = 3 \mu\text{m}$, $R = 3 \text{ m}\Omega$ ($\Omega = 0.25$, $I_c R = 76 \mu\text{V}$, $\mu = 0.19$) und bei der strichpunktiierten Kurve $a = 2 \mu\text{m}$, $R = 2 \text{ m}\Omega$ ($\Omega = 0.84$, $I_c R = 22 \mu\text{V}$, $\mu = 0.28$). Bei allen Kurven ist das Produkt aus dem Widerstand R und der Korngrenzendichte $1/a$ gleich: $R/a = 1 \text{ k}\Omega\text{m}^{-1}$. Die angegebenen Ω - und $I_c R$ -Werte gelten für $T = 77$ K.

$$\lambda_J^{\text{eff}} = \sqrt{\frac{aR}{2\omega\mu_0}} \quad , \quad R_{s,J} = \sqrt{\frac{\omega\mu_0 aR}{2}} \quad (3.124-125)$$

Die Eindringtiefe λ und der Oberflächenwiderstand R_s variieren dann wie $(R/a)^{1/2}$ mit dem *shunt*-Widerstand R und der Korngrenzendichte $1/a$.

Ist das $I_c R$ -Produkt derart niedrig, daß Ω von der Größenordnung Eins ist, so führt der Vorzeichenwechsel der Reaktanz x_J bei den Stromstärken i_{hf}^{c1} , i_{hf}^{c2} , ... zu einer drastischen Abnahme der effektiven Josephson-Eindringtiefe und damit der Eindringtiefe λ des gesamten Netzwerkes mit wachsender Stromstärke. Dies impliziert nach der nur näherungsweise geltenden Strom-Feld-Beziehung (3.121) eine scheinbare Abnahme der Feldstärke H mit ansteigender Stromdichte in der Umgebung der kritischen Felder H_{c1} , H_{c2} , ... Entsprechend kann die numerische Berechnung der Eindringtiefe und des Oberflächenwiderstandes zwei λ - bzw. R_s -Werte für einen vorgegebenen H -Wert liefern (s. die gepunktete und die strichpunktiierte Kurve in Abb. 3.21). Hiervon abgesehen, reicht die einfache Strom-Feld-Beziehung (3.121) aus, um auch für niedrige $I_c R$ -Produkte die Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz wenigstens qualitativ zu ermitteln.

Das vorgestellte *weak link*-Modell ist insofern unrealistisch, als alle Korngrenzen durch die gleichen Parameterwerte j_c und R charakterisiert werden und für alle Körner die gleiche Größe a angenommen wird. Tatsächlich ist bei einer realen HTSL-Probe eine Verteilung von j_c -, R - und a -Werten zu erwarten [190]. Selbst bei einem einzelnen Korngrenzen-Josephson-Kontakt sollten die kritische Stromdichte und der *shunt*-Widerstand über seine Fläche variieren [160]. Darüberhinaus müssen sich nicht alle Korngrenzen (Korngrenzenbereiche) wie *weak links* nach dem RSJ-Modell verhalten [152]. Andererseits kann davon ausgegangen werden, daß nicht alle j_c -, R - und a -Werte mit gleicher Häufigkeit auftreten. Unterschiedliche Werte dieser Parameter beeinflussen die Oberflächenimpedanz unterschiedlich stark. Es sollte also effektive j_c -, R - und a -Werte geben, durch die sich nicht nur einzelne Kontakte sondern auch die Gesamtheit aller Korngrenzen in einer Probe repräsentieren lassen. Die endliche Breite der Parameterverteilungen führt zwar zu einer Verschmierung der $\lambda(H)$ - und $R_s(H)$ -Kurven, wodurch die für die Flußquantisierung typischen Sprünge und Oszillationen in diesen Kurven wenigstens teilweise unterdrückt werden, das *weak link*-Modell sollte aber dennoch die Auswirkungen von Korngrenzen-Josephson-Kontakten auf die Oberflächenimpedanz im wesentlichen beschreiben können.

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß für Stromdichten, die sehr viel höher als die kritische Stromdichte j_c sind, hysteretische Effekte infolge des Eindringens von Mikrowellenflußschläuchen in die Korngrenzen für die nichtlineare Oberflächenimpedanz relevant sein können. Diesen Effekten trägt das erläuterte *weak link*-Modell nicht Rechnung. Eine einfache, auf dem Bean-Modell des kritischen Zustandes basierende Theorie hysteretischer Verluste ist von P. P. Nguyen et al. entwickelt worden [189,191].

4 Experimentelle Methoden

4.1 Abgeschirmte dielektrische Resonatoren

Meßsysteme hoher Empfindlichkeit auf der Grundlage abgeschirmter dielektrischer Resonatoren sind zur Untersuchung der Mikrowelleneigenschaften dielektrischer Materialien und von HTSL-Filmen im Frequenzbereich von 4 GHz bis 20 GHz entwickelt worden. Mit Hilfe dieser Meßsysteme sind ein großer Teil der in den folgenden Kapiteln vorgestellten experimentellen Daten erhalten worden. Zur Charakterisierung dielektrischer Proben im Submillimeterwellenbereich (von 200 GHz bis 400 GHz) ist ein quasioptisches Transmissionsspektrometer verwandt worden [192].

Die Eigenschaften eines abgeschirmten dielektrischen Resonators werden sowohl durch das Mikrowellenverhalten der Materialien, aus denen der Resonator besteht, als auch durch seinen genauen Aufbau bestimmt. Dies bedeutet umgekehrt, daß dielektrische Resonatoren nur dann ermöglichen, ein bestimmtes Material mit einer ausreichend hohen Genauigkeit und Empfindlichkeit zu messen, wenn das Design des Resonators neben der Größe auch den besonderen Mikrowelleneigenschaften der untersuchten Probe Rechnung trägt. Da sich die in dieser Arbeit betrachteten Dielektrika und HTSL-Filme in ihrer Permittivität und in ihrem Verlusttangens bzw. in ihrer Größe deutlich voneinander unterscheiden, mußten eine Vielzahl von Meßresonatoren entwickelt werden. Im folgenden werden der Aufbau und die Eigenschaften abgeschirmter dielektrischer Resonatoren zunächst allgemein behandelt. Später werden die Besonderheiten der verschiedenen Meßsysteme erläutert.

Ein dielektrischer Resonator besteht im einfachsten Fall aus einem (meist zylinderförmigen) Dielektrikum, das durch Antennen oder Streifenleitungen an ein elektromagnetisches Feld gekoppelt wird. Zur Vermeidung von Strahlungsverlusten wird das Dielektrikum in ein normal- oder supraleitendes Abschirmgehäuse eingebaut (auf S. 104 und 110 sind abgeschirmte dielektrische Resonatoren abgebildet). Dielektrische Resonatoren können in verschiedenen Schwingungsmoden betrieben werden. Bei einigen dieser Moden ist die Verteilung des elektromagnetischen Feldes vergleichbar mit der in einem Hohlraumresonator.

Für zylindersymmetrische Hohlraumresonatoren lassen sich die Lösungen der Maxwell-Gleichungen in zwei Gruppen von Eigenschwingungen einteilen [193]. Bei den transversal elektrischen (TE) Moden ist die Komponente des elektrischen Feldes E_z parallel zur Resonatorachse (z-Achse) gleich Null. Im Fall der transversal magnetischen (TM) Moden verschwindet hingegen H_z . Die verschiedenen Eigenlösungen können ferner nach der Anzahl der Wellenlängen bzw. Feldmaxima in azimuthaler, radialer oder axialer Richtung klassifiziert werden. Die Abkürzungen TE_{mnp} und TM_{mnp} kennzeichnen die transversal elektrische bzw. transversal magnetische Mode mit m Wellenlängen in azimuthaler Richtung ($m = 0, 1, 2, \dots$), n Feldmaxima in radialer Richtung ($n = 1, 2, 3, \dots$) und mit p halben Wellenlängen in axialer Richtung ($p = 1, 2, 3, \dots$ bei TE-Moden und $p = 0, 1, 2, \dots$ bei TM-Moden). Die Eigenschwingung mit der niedrigsten Resonanzfrequenz (Fundamentalmode) ist stets die TM_{010} -

oder die TE_{111} -Mode. Welche dieser beiden dominiert, hängt von dem Verhältnis der Höhe des Resonators zu seinem Durchmesser ab. Mit wachsender Modenordnung m , n oder p nimmt die Resonanzfrequenz meistens (aber nicht immer) zu.

Wird der Hohlraum vollständig mit einem Dielektrikum gefüllt, so ändert sich die Verteilung des elektromagnetischen Feldes nicht. Lediglich die Resonanzfrequenz nimmt bei allen Moden um den Faktor $\epsilon_r^{-1/2}$ ab. Durch Verwendung eines Dielektrikums hoher Permittivität läßt sich entsprechend ein Resonator mit den gleichen Resonanzfrequenzen aber kleinerer Ausdehnung bauen. Wird der Hohlraum nur teilweise mit einem (zylinderförmigen) Dielektrikum gefüllt, so ändert sich die Feldverteilung und es bilden sich neue, für den dielektrischen Körper charakteristische Moden aus [194] (typische Feldverteilungen zeigt Abb. 4.3). Nur die Eigenlösungen mit $m = 0$ sind dann reine TE- bzw. TM-Moden. Alle anderen sind Hybridmoden, die je nach Dominanz von E_z oder H_z als EH- bzw. HE-Moden bezeichnet werden. Bei Hybridmoden mit hohen m -Werten ($m > 6$) wird das elektromagnetische Feld durch Totalreflektion, ähnlich wie in optischen Systemen, nahezu vollständig auf das Innere des dielektrischen Zylinders konzentriert [195]. Die Bündelung des Feldes nimmt mit der Modenordnung m , d. h. mit der Zahl der Maxima bei einem Umlauf, zu. Solche Moden werden auch *whispering gallery*-Moden (WGE- oder WGH-Moden) genannt. Ihre Resonanzfrequenzen sind in der Regel wenigstens doppelt so hoch wie die Resonanzfrequenz der Fundamentalmode. Sie liegen stets in Bereichen hoher Modendichte.

Bei teilweise mit einem Dielektrikum gefüllten Resonatoren ist eine starke Konzentration des elektromagnetischen Feldes im dielektrischen Körper nicht nur für Hybridmoden sondern auch für TE- oder TM-Moden möglich. Allerdings variiert das Feld innerhalb des Dielektrikums stets weniger als eine halbe bzw. ganze Wellenlänge. Entsprechend sind die Indizes n und p nicht ganzzahlig, so daß die TE- und TM-Modenfamilien häufig durch die Abkürzungen $TE_{0v\pi}$ bzw. $TM_{0v\pi}$ gekennzeichnet werden. Unter der Annahme, daß v und π nur geringfügig von ganzen Zahlen abweichen, wird im folgenden jedoch die für Hohlraumresonatoren eingeführte Nomenklatur beibehalten.

Der Einfluß der Oberfläche des Dielektrikums auf die Verteilung des elektromagnetischen Feldes läßt sich qualitativ anhand des einfachen Falles einer ebenen Welle erläutern, die sich entlang einer ebenen Grenzfläche zwischen einem Medium mit $\epsilon_r > 1$ und dem Vakuum ($\epsilon_r = 1$) ausbreitet [18]. Die Grenzfläche sei die x,y -Ebene, es gelte $\epsilon_r \neq 1$ für $z > 0$ und $\epsilon_r = 1$ für $z < 0$; die Ausbreitungsrichtung sei die y -Richtung und das elektrische Feld habe nur eine Komponente parallel zur x -Achse ($E_x(y,z) \propto E_0(z)e^{iy}$). Nach der Helmholtz-Gleichung (2.11) ergibt sich die Ortsabhängigkeit des Feldes senkrecht zur Grenzfläche durch Lösen der Differentialgleichungen²⁴

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \omega^2 \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 + \gamma^2 \right] E_0(z) = 0, \quad \left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 + \gamma^2 \right] E_0(z) = 0 \quad (4.1-2)$$

für $z > 0$ bzw. $z < 0$. Sind die zwei Ungleichungen $\omega^2 \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 - \gamma^2 > 0$ und $\omega^2 \epsilon_0 \mu_0 - \gamma^2 < 0$ erfüllt, so ist die z -Abhängigkeit des Feldes im Bereich $z > 0$ sinusförmig und nimmt die Feldstärke im Bereich $z < 0$ mit dem Abstand von der Grenzfläche exponentiell ab, d. h., das Feld ist im dielektrischen Medium konzentriert. Bei einem dielektrischen Zylinder läßt sich unter ähnlichen Bedingungen die radiale Abhängigkeit des Feldes außerhalb des Dielektrikums

²⁴ In Gl. (2.11) ist der Differentialoperator $\partial^2/\partial z^2$ durch $\partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ zu ersetzen.

durch modifizierte Bessel-Funktionen beschreiben, die für ausreichend große Entfernungen vom Dielektrikum exponentiell abfallen.

Bisher ist stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die leitenden und nichtleitenden Materialien, aus denen ein abgeschirmter dielektrischer Resonator besteht, eine beliebig hohe Leitfähigkeit bzw. einen verschwindenden Verlusttangens besitzen und damit die Energie des elektromagnetischen Feldes nicht absorbieren. Die tatsächlich endlichen Verluste wirken sich in verschiedener Hinsicht auf die Resonatormoden aus: sie verursachen eine Verzerrung der Feldverteilung; sie führen dazu, daß die Energie des Feldes im Resonator gemäß $e^{-t/\tau}$ abfällt oder gemäß $1 - e^{-t/\tau}$ ansteigt, wenn die das Feld erregende Quelle zum Zeitpunkt $t = 0$ aus- bzw. eingeschaltet wird; sie bewirken, daß die Resonanzkurve (z. B. die durch den Resonator hindurchtretende Leistung als Funktion der Frequenz) die Form einer Lorentz-Kurve endlicher Breite annimmt.

Im folgenden wird angenommen, daß die Verluste im Dielektrikum und im Abschirmgehäuse derart niedrig sind, daß die Feldverzerrung vernachlässigt werden kann. Dann läßt sich der Einfluß der Absorption auf die Resonatormoden allein durch den Gütefaktor Q_0 charakterisieren. Die sog. unbelastete Güte Q_0 einer Mode ist durch das Verhältnis der gespeicherten Feldenergie W zur Verlustleistung P_0 im Resonator, normiert auf eine Schwingungsperiode, definiert [196]:

$$Q_0 \equiv \frac{\omega W}{P_0} \quad (4.3)$$

Der Zusammenhang zwischen der unbelasteten Güte und den Verlusten in den verschiedenen Materialien wird durch mehrere Füllfaktoren κ_i und Geometriefaktoren G_i hergestellt [194]:

$$\frac{1}{Q_0} = \sum_i \kappa_i \tan \delta_i + \sum_i \frac{R_{s,i}}{G_i} \quad (4.4)$$

Hierbei erstreckt sich die erste Summe über alle dielektrischen Körper im Resonator (falls mehrere vorhanden) und die zweite Summe über die zwei Endflächen des zylindrischen Abschirmgehäuses ($i = 1, 2$) sowie über seine Mantelfläche ($i = 3$). Der dimensionslose Füllfaktor κ_i gibt das Verhältnis der im i -ten Dielektrikum gespeicherten Energie des elektrischen Feldes zu der im gesamten Resonator (einschließlich der Hohlräume) gespeicherten elektrischen Feldenergie an. Für den Geometriefaktor G_i gilt

$$G_i = \omega \mu_0 \frac{\iiint |\vec{H}|^2 dV}{\iint |\vec{H}|^2 ds} \quad (4.5)$$

wobei sich das Volumenintegral im Zähler auf den gesamten Resonator bezieht und das Flächenintegral im Nenner auf die i -te Teilfläche des Abschirmgehäuses. κ_i und G_i hängen nur von der Geometrie des Resonators und von der Feldverteilung der betrachteten Schwingungsmoden ab.

Zur totalen Verlustleistung P_{tot} des Resonators trägt i. a. nicht nur die in den Resonatormaterialien dissipierte Leistung P_0 bei. Bei einem Resonator mit zwei Erregerantennen setzt

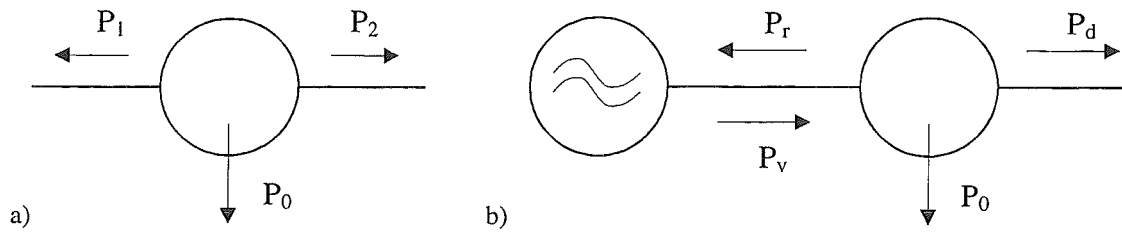


Abb. 4.1. a) Schemaskizze eines Resonators mit zwei Antennen. b) Resonator mit Hochfrequenzgenerator und zwei Antennen.

sich die totale Verlustleistung aus P_0 und aus den an den Antennen abgegebenen Leistungen P_1 und P_2 zusammen (s. Abb. 4.1 a)):

$$P_{\text{tot}} = P_0 + P_1 + P_2 \quad (4.6)$$

Deshalb wird ein weiterer Gütefaktor, die belastete Güte Q_L , eingeführt, der sich analog zu Gl. (4.3) aus den gesamten Verlusten P_{tot} des Resonators berechnet:

$$Q_L \equiv \frac{\omega W}{P_{\text{tot}}} \quad (4.7)$$

Die oben eingeführte Abklingkonstante τ ergibt sich aus der belasteten Güte gemäß

$$\tau = \frac{W}{P_{\text{tot}}} = \frac{Q_L}{\omega} \quad (4.8)$$

Q_L hängt mit der Halbwertsbreite Δf und der Mittenfrequenz f_{res} der Resonanzkurve in der transmittierten (durch den Resonator hindurchtretenden) Leistung nach

$$\Delta f = \frac{f_{\text{res}}}{Q_L} \quad (4.9)$$

zusammen.

Die Definition $Q_i \equiv \omega W / P_i$ kann bei jedem Beitrag zur totalen Verlustleistung angewandt werden. Mit den Koppelgüten Q_1 und Q_2 lautet die Beziehung zwischen der belasteten und der unbelasteten Güte also

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} \quad (4.10)$$

Unter Voraussetzung der in Abb. 4.1 b) dargestellten Geometrie, bei der über eine der beiden Koppelantennen Hochfrequenzleistung in den Resonator eingespeist wird, legt die entsprechende Koppelgüte Q_1 bzw. Q_2 das Verhältnis der an der gewählten Antenne reflektierten Leistung P_r zu der in den Resonator eintretenden Leistung P_v fest [197]:

$$\frac{1 \mp \sqrt{P_r / P_v}}{1 \pm \sqrt{P_r / P_v}} = \frac{\beta_i}{1 + \beta_j}, \quad \beta_i = \frac{Q_0}{Q_i} \quad (4.11-12)$$

mit $i = 1, 2$ ($j = 2, 1$). Dabei bezieht sich das obere Vorzeichen in Gl. (4.11) auf eine unterkritische Kopplung ($\beta_i/(1+\beta_j) < 1$) und das untere Vorzeichen auf eine überkritische Kopplung ($\beta_i/(1+\beta_j) > 1$). Das Produkt aus den beiden Koppelgüten bestimmt zusammen mit der belasteten Güte das Verhältnis der aus der anderen Antenne austretenden Leistung P_d zur vorlaufende Leistung P_v [197]:

$$\frac{P_d}{P_v} = \frac{4}{Q_1 Q_2} Q_L^2 \quad (4.13)$$

Der Energieerhaltungssatz fordert:

$$P_v = P_r + P_0 + P_d \quad (4.14)$$

Die Gleichungen (4.3-14) bilden die Grundlage für die Bestimmung des Verlusttangens bzw. des Oberflächenwiderstandes des untersuchten Materials aus der Güte eines abgeschirmten dielektrischen Resonators. Dabei ist folgende Vorgehensweise sinnvoll. Zuerst wird die Abklingkonstante τ , die Halbwertsbreite Δf der Resonanzkurve oder die transmittierte Leistung P_d/P_v gemessen und die belastete Güte Q_L mittels Gl. (4.8), (4.9) bzw. (4.13) ermittelt. Die erste Methode, bei der der Gütefaktor aus der dynamischen Entwicklung der austretenden Leistung P_d bestimmt wird, ist für Abklingzeiten größer als etwa 1 ms, d. h. für Gütefaktoren höher als ca. 10^8 im GHz-Bereich, geeignet, für ein schnelleres Zeitverhalten (niedrigere Q_L -Werte) jedoch unpräziser als die anderen zwei Verfahren. Die zweite Methode ist i. a. genauer als die dritte, da sie die Kenntnis der Koppelgüten Q_1 und Q_2 nicht voraussetzt, die zusätzliche Fehlerquellen bei der Q_L -Bestimmung darstellen. Allerdings setzt sie eine Resonanzkurve mit Lorentz-Form voraus und ist damit nicht bei stark feldabhängigen Verlusten anwendbar (s. Abschnitt 4.3.3). In einem zweiten Schritt werden die an den Antennen reflektierten Leistungen P_r/P_v gemessen und mit Hilfe der Gleichungen (4.11-12) die Koppelgüten berechnet. Mit Gl. (4.10) erhält man dann die unbelastete Güte aus den mittlerweile ermittelten Q_L -, Q_1 - und Q_2 -Werten. Gl. (4.10) liefert schließlich die Verluste im untersuchten Material, falls sämtliche Füll- und Geometriefaktoren sowie die Verluste in allen anderen Materialien bekannt sind.

Die Füll- und Geometriefaktoren lassen sich aus der Feldverteilung der betrachteten Schwingungsmoden ermitteln (s. o.). Obgleich die Geometrie der im Rahmen dieser Arbeit verwandten Resonatoren nicht allzu kompliziert ist, beispielsweise ist die Zylindersymmetrie stets gegeben, ist die Lösung der Maxwell-Gleichungen wesentlich schwieriger als beim Hohlraumresonator. Aus diesem Grund können die Feldverteilung und die Resonanzfrequenz irgendeiner Mode nicht durch einen geschlossenen, analytischen Ausdruck dargestellt werden. D. Kajfez und P. Guillon geben eine Vielzahl semianalytischer Verfahren zur Berechnung der Feldverteilung in abgeschirmten dielektrischen Resonatoren an [194]. Für einen speziellen, in der vorliegenden Arbeit mehrfach gewählten Resonatortyp hat N. Tellmann die Füll- und Geometriefaktoren mittels einer Methode bestimmt, die auf einer Reihenentwicklung des elektromagnetischen Feldes nach Eigenmoden beruht [198,199]. Solche Verfahren können in der Regel nur bei bestimmten Resonatorgeometrien und auch nur bei einigen Resonanzmoden angewandt werden. Nahezu allgemein einsetzbar sind hingegen numerische Finite-Elemente-Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Feldverteilungen, Resonanzfrequenzen, Füll- und Geometriefaktoren verschiedenster Moden für alle Resonatoren mit dem Finite-Differenzen-Programm MAFIA ermittelt worden. Beim Programmpaket MAFIA basiert die Simulation der elektromagnetischen Felder auf einer finiten Integration der Maxwell-

Gleichungen [200]. Dies erlaubt eine Formulierung in Form von algebraischen Matrixgleichungen, die die gleichen formalen Eigenschaften wie die Differentialoperatoren in den grundlegenden Feldgleichungen aufweisen. Als Parameter gehen bei solchen Berechnungen neben den genauen Abmessungen des Abschirmgehäuses und der dielektrischen Materialien deren als orthogonal angenommenen ϵ_r -Tensoren ein.

Da die Resonanzfrequenz einer Mode durch die Permittivität der verschiedenen Dielektrika und durch die Resonatordimensionen ²⁵ gegeben ist, ermöglicht die Messung der Resonanzfrequenz die Charakterisierung des untersuchten Materials bezüglich seiner Permittivität ϵ_r bzw. Eindringtiefe λ . Die Fehlertoleranzen in den Materialabmessungen sind allerdings deutlich größer als die Eindringtiefe (λ beträgt meist weniger als 1 μm). Deshalb erlauben dielektrische Resonatortechniken, lediglich die Permittivität nicht jedoch die Eindringtiefe absolut zu bestimmen. Eine Änderung von λ infolge einer Temperatur- oder Feldstärkevariation kann hingegen - wie die Temperaturabhängigkeit von ϵ_r - aus der entsprechenden Verschiebung der Resonanzfrequenz erhalten werden. Eine kleine Änderung δx der „effektiven Lage“ ²⁵ der i-ten Teilfläche des Abschirmgehäuses verursacht näherungsweise die Frequenzverschiebung [198]

$$\delta f_{\text{res}} = \frac{\pi \mu_0 f_{\text{res}}^2}{G_i} |\delta x| . \quad (4.15)$$

δx kann dabei eine Änderung der Eindringtiefe oder eine Änderung der Resonatorabmessungen infolge der thermischen Expansion sein. Eine kleine Variation $\delta \epsilon_{r,i}$ der Permittivität $\epsilon_{r,i}$ des i-ten Dielektrikums im Resonator bewirkt in guter Näherung die Frequenzverschiebung [198]

$$\delta f_{\text{res}} = \frac{\kappa_i f_{\text{res}}}{2 \epsilon_{r,i}} |\delta \epsilon_{r,i}| . \quad (4.16)$$

Ist die verursachte Verschiebung der Resonanzfrequenz nicht wesentlich kleiner als die Resonanzfrequenz selbst, so gelten Glgn. (4.15-16) nicht und die Änderung der Eindringtiefe bzw. der Permittivität kann nur mit Hilfe numerischer Feldsimulationen ermittelt werden.

Nicht alle Resonatormoden sind zur Bestimmung der Mikrowelleneigenschaften dielektrischer, normal- oder supraleitender Materialien verwendbar. Damit sie hierfür geeignet sind, müssen sie leicht identifizierbar sein und eine reproduzierbare sowie genaue Messung der Materialeigenschaften ermöglichen. Die Resonanzfrequenz, anhand der man eine bestimmte Resonatormode erkennen kann, lässt sich nur mit einer begrenzten Genauigkeit errechnen, da die in die Feldsimulationen eingehenden Parameter nicht beliebig präzise bestimmt werden können. Außerdem ist die bei den Simulationen vorausgesetzte Symmetrie (z. B. Zylindersymmetrie) in der Realität immer ein wenig gestört. Die berechneten Resonanzfrequenzen weichen also von den gemessenen ab, im Fall von Moden höherer Ordnung eventuell um mehr als 100 MHz bei 10 GHz. Moden sehr hoher Ordnung liegen in Frequenzbereichen hoher Modendichte und lassen sich somit nur schwer identifizieren.

²⁵ Mit „Resonatordimensionen“ sind hier nicht die physischen sondern die effektiven, für das elektromagnetische Feld relevanten Resonatorabmessungen gemeint. Das Eindringen des Feldes in einen Leiter wird also mit einbezogen.

Eine hohe Reproduzierbarkeit kann mit TM- und vielen Hybridmoden nicht erzielt werden. Der Grund hierfür ist, daß das Abschirmgehäuse i. a. aus verschiedenen Teilen besteht (z. B. Resonantomantel und -deckel), die nicht notwendigerweise in gutem elektrischen Kontakt sind. Bei TM- und vielen Hybridmoden - im Gegensatz zu TE-Moden - fließt ein endlicher Strom über diese Kontaktstellen. Hybridmoden und damit auch *whispering gallery*-Moden sind bei perfekter Zylindersymmetrie entartet. Störungen der Zylindersymmetrie führen zu einer Aufhebung der Entartung. Entsprechend beobachtet man statt einer zwei Resonanzkurven, die aufgrund ihres meist kleinen Abstandes voneinander nicht die Lorentz-Form besitzen. Bei der Bestimmung der Güte aus der Halbwertsbreite kann dies zu einem hohen Meßfehler führen. TE_{0np} -Moden sind rotationssymmetrisch, wodurch die azimutale Lage der Felder im Resonator eindeutig ist und definierte Koppelbedingungen an den Antennen des Resonators vorliegen. Aus diesen Gründen sind in dieser Arbeit vorwiegend TE_{0np} -Moden niedriger Ordnung benutzt worden. Ein Nachteil der transversal elektrischen Moden ist allerdings, daß bei diesen die Komponenten der komplexen Permittivitätstensoren parallel zur Achse der dielektrischen Zylinder das elektromagnetische Feld, die Resonanzfrequenz und den Gütefaktor nicht beeinflussen, da das elektrische Feld senkrecht zur Zylinderachse steht. Um diese Komponenten messen zu können, müssen also TM- oder Hybridmoden verwandt werden.

Eine ausreichend hohe Meßgenauigkeit kann ferner nur dann erzielt werden, wenn der Gütefaktor und die Resonanzfrequenz hauptsächlich durch die Mikrowelleneigenschaften der zu untersuchenden Probe bestimmt werden und die - nie beliebig präzise ermittelbaren - Beiträge aller anderen Materialien vergleichbar gering sind. Ist also das i -te Dielektrikum zu charakterisieren, so sollten nach Gl. (4.4) diejenigen Resonatormoden benutzt werden, bei denen der Füllfaktor κ_i möglichst groß ist, gleichzeitig die anderen Füllfaktoren möglichst klein und sämtliche Geometriefaktoren möglichst groß sind. Ist die i -te Teilfläche des Abschirmgehäuses zu charakterisieren, so sollte analog der entsprechende Geometriefaktor G_i hinreichend klein sein. Darüberhinaus sind für die nicht zu untersuchenden Teile des Resonators stets verlustarme Materialien auszusuchen. Schließlich und nicht zuletzt ist für den gesamten Resonator ein geeignetes Design zu wählen.

4.2 Charakterisierung von Dielektrika

4.2.1 Resonatoren mit normalleitender Abschirmung

Zur Bestimmung der Permittivität und des Verlusttangens zylinderförmiger dielektrischer Proben mit einem Durchmesser von 7 mm bis 16 mm, einer Höhe von 3 mm bis 8 mm und mit einem ϵ_r -Wert im Bereich von 16 bis 25 kann der in Abb. 4.2 schematisch dargestellte Resonator verwandt werden. Mit diesem Resonator sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Materialien LaAlO_3 ($\epsilon_r \approx 24$), YAlO_3 ($\epsilon_r \approx 16$), LSAT ($\epsilon_r \approx 23$) und BMT ($\epsilon_r \approx 25$) im Frequenzbereich 4 - 12 GHz untersucht worden.

Die Probe befindet sich auf einem Saphir-Stab innerhalb eines zylindrischen Abschirmgehäuses aus Kupfer hoher Reinheit (OFHC-Kupfer). Die Ein- und Auskopplung der Hochfrequenzleistung erfolgt durch zwei Schleifenantennen, die in Koppellöchern an der Gehäusewandung verschiebbar angeordnet sind. Die dielektrische Probe wird in verschiedene TE_{0np} -Moden oder in der HE_{211} -Mode angeregt. Abb. 5.3 zeigt die Verteilung des elektrischen Feldes für mehrere TE_{0np} -Moden und für die gewählte Hybridmode. Im Fall der HE_{211} -Mode (s. Abb. 4.3 b)) besitzt das elektrische Feld eine starke Komponente parallel zur Zylinderachse (z-Achse). Sie ist somit geeignet zur Messung der z-Komponenten der Permittivität und des Verlusttangens der Probe (ϵ_r^c und $\tan\delta^c$ für Kristalle mit der c-Achse parallel zur Zylinderachse), während die TE_{0np} -Moden die x,y-Komponenten für verschiedene Frequenzen liefern ($\epsilon_r^{a,b}$ und $\tan\delta^{a,b}$ für c-Achsen orientierte Kristalle). Wie schon angedeutet, werden die

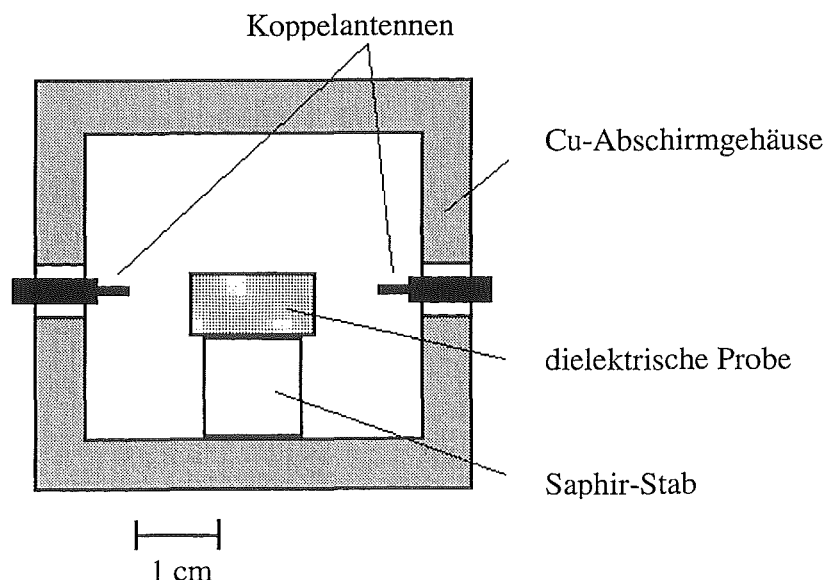


Abb. 4.2. Abgeschirmter dielektrischer Resonator zur Messung der Permittivität und des Verlusttangens von LaAlO_3 -, YAlO_3 -, LSAT- und BMT-Proben ($\epsilon_r = 16 - 25$). Durchmesser und Höhe des Cu-Abschirmgehäuses betragen 40 mm. Die Probe hat meist einen Durchmesser von 7 mm oder 15.2 mm und eine Höhe von 3.5 mm bzw. 7.6 mm. Der Saphir-Stab besitzt einen Durchmesser von 6 mm und eine Höhe von 4.5 mm im Fall einer kleinen Probe, ansonsten einen Durchmesser und eine Höhe von 12 mm.

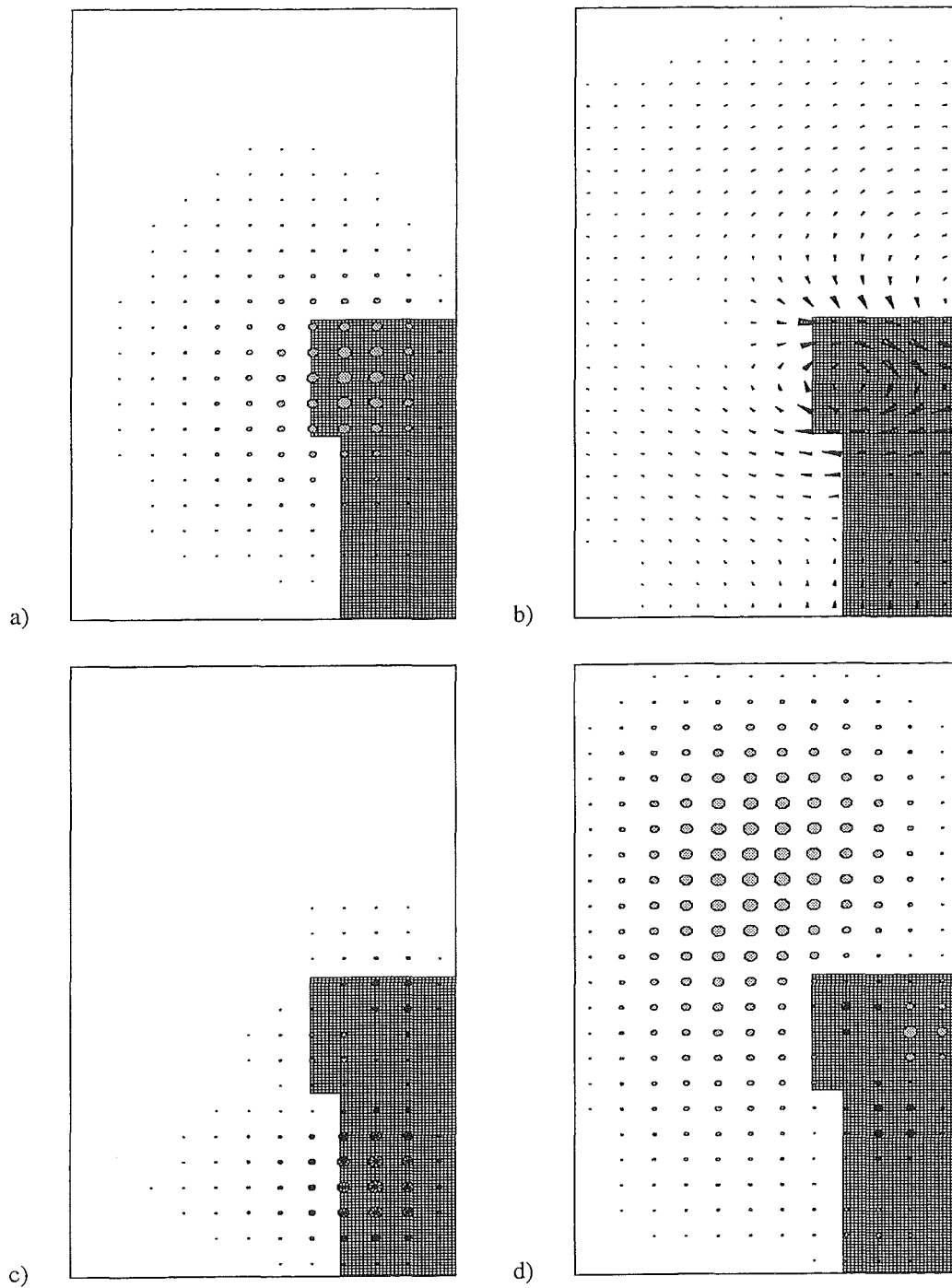


Abb. 4.3. Verteilung des elektrischen Feldes im dielektrischen Resonator aus Abb. 4.2 für verschiedene Moden: TE_{011} -Mode der Probe (a), HE_{211} -Mode der Probe (b), TE_{011} -artige Mode mit starker Konzentration des Feldes im Saphir-Stab (c), TE_{011} -artige Mode mit starker Konzentration des Feldes im Hohlraum (d). Die letzten zwei Moden sind zur Charakterisierung der Probe nicht geeignet. Da die gezeigten TE-Moden nur eine azimutale Komponente besitzen, steht bei ihnen das elektrische Feld senkrecht zur Bildebene. Bei allen Diagrammen erstreckt sich die Ordinate z von 0 bis 40 mm und die Abszisse r von 0 bis 20 mm. Die Feldverteilungen sind mit den ϵ_r -Werten 24.0 und 9.4 für die Probe ($LaAlO_3$, Durchmesser $d = 15.2$ mm, Höhe $h = 7.6$ mm) bzw. für den Saphir-Stab ($d = h = 12$ mm) berechnet worden.

betrachteten Moden von anderen Moden, bei denen das elektrische Feld z. B. im Saphir-Stab (s. Abb. 4.3 c)) oder im Hohlraum (s. Abb. 4.3 d)) konzentriert ist, unterschieden, indem ihre Resonanzfrequenzen unter Verwendung des Programmes MAFIA abgeschätzt werden. Als Beispiel enthält Tab. 3 die gemessenen und berechneten Resonanzfrequenzen für die in dieser Arbeit verwandten Moden, und zwar für LaAlO_3 -Proben ($\epsilon_r = 24.0$) unterschiedlicher Größe.

Durch Vergleich der gemessenen und berechneten Resonanzfrequenzen, sukzessives Anpassen der Simulationen an die experimentellen Daten, erhält man sich die Permittivität der Probe (als Startwerte für die Simulationen werden Literaturdaten verwandt). Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen wird hauptsächlich durch den Temperaturkoeffizienten der Permittivität der Probe bestimmt, da bei den gewählten Moden das elektromagnetische Feld innerhalb der Probe konzentriert ist (s. Tab. 3). MAFIA-Simulationen zeigen allerdings, daß die thermische Expansion der Probe und der Temperaturkoeffizient der Permittivität des Saphir-Stabes i. a. einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ausüben. Bei der Berechnung der Permittivität $\epsilon_r(T)$ aus $f_{\text{res}}(T)$ werden beide Effekte berücksichtigt. Dabei wird angenommen, daß der thermische Expansionskoeffizient konstant, für alle Temperaturen gleich seinem Raumtemperaturwert ist. Daten zum Verhalten dieses Koeffizienten bei tiefen Temperaturen sind für die hier betrachteten Materialien nicht verfügbar. Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität von Saphir wird unter Verwendung einer der Veröffentlichung [13] entnommenen Fitformel miteinbezogen. Der Meßfehler bei der Bestimmung von $(\epsilon_r(T) - \epsilon_r(0))/\epsilon_r(0)$ beträgt im Fall von LaAlO_3 -Proben ca. 0.2 % bei Raumtemperatur. Der Fehler bei der Bestimmung des Absolutwertes der Probenpermittivität ist etwas höher, etwa 0.5 %, aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Messung der Resonatorabmessungen und infolge einer nicht ausreichend präzisen Kenntnis des absoluten ϵ_r -Wertes von Saphir. Für die anderen Materialien ergeben sich ähnliche Fehler.

Transmissions- und Reflektionsmessungen werden mit Hilfe eines Hewlett-Packard 8720B Netzwerkanalysators durchgeführt, um die belastete Güte Q_L und die Koppelgüten Q_1 und Q_2 für jede Resonantormode zu erhalten. Q_L wird durch sog. *sweep*-Messungen aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve im transmittierten Signal (P_d/P_v) bestimmt. Dabei durchfährt das Signal des Netzwerkanalysators mit der Mikrowellenfrequenz f kontinuierlich einen bestimmten Frequenzbereich in Richtung aufsteigender Frequenzen. Neben der Lage und der Breite des *sweep*-Fensters wird die Zeit, mit der es durchlaufen wird, und die Anzahl der P_d/P_v -Messungen pro Frequenzintervall voreingestellt. Die Koppelgüten ergeben sich aus der reflektierten Leistung P_r im Maximum der Resonanzkurve bezogen auf die vorlaufende Leistung P_v mittels der Gleichungen (4.11-12). Um den Beitrag der Reflektionsmessungen zum Fehler bei der Bestimmung der unbelasteten Güte gering zu halten, werden die Antennen so eingestellt, daß sich die unbelastete Güte $Q_0 = (1/Q_L - 1/Q_1 - 1/Q_2)^{-1}$ lediglich um wenige Prozent von der belasteten unterscheidet. Der Einfluß der Koppelgüten auf die belastete Güte läßt sich reduzieren, indem der Abstand zwischen den Antennen und der Probe vergrößert wird. Ist dieser Abstand allerdings zu groß, so reicht die begrenzte Empfindlichkeit des Netzwerkanalysators nicht aus, um die transmittierte Leistung zu messen.

Den Verlusttangens der Probe erhält man nach Gl. (4.4) aus der unbelasteten Güte, den Füllfaktoren der Probe und des Saphir-Stabes, dem Geometriefaktor des Cu-Abschirmgehäuses, dem Verlusttangens von Saphir und aus dem Oberflächenwiderstand von Kupfer. Die mit dem Computerprogramm MAFIA für alle relevanten Moden ermittelten Füll- und Geometriefaktoren sind in Tab. 3 aufgelistet, und zwar für LaAlO_3 -Zylinder stellvertretend für alle mit dem diskutierten Resonator untersuchten Materialien. Die Geometriefaktoren sind stets

Mode	f_{exp} [GHz]	f_{calc} [GHz]	κ_{samp}	$\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	G [k Ω]
TE ₀₁₁	4.08	4.09	0.918	0.039	4.01
TE ₀₁₂	6.32	6.33	0.779	0.180	8.35
TE ₀₂₁	7.67	7.67	0.827	0.094	3.53
TE ₀₁₃	9.43	9.44	0.678	0.253	2.95
TE ₀₃₁	11.65	11.64	0.603	0.041	2.61
HE ₂₁₁	6.09	6.12	0.886	0.071	24.90
TE ₀₁₁ *	8.64	8.63	0.819	0.043	2.96

Tab. 3. Gemessene und berechnete Resonanzfrequenzen, Füll- und Geometriefaktoren für die zur Probencharakterisierung verwandten Moden des in Abb. 4.2 dargestellten Resonators. κ_{samp} gibt den Füllfaktor der Probe an. $\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ kennzeichnet den Füllfaktor des Saphir-Stabes. G ist der Geometriefaktor der gesamten Innenfläche des Abschirmgehäuses. Die angegebenen f_{calc} -, κ_{samp} -, $\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - und G-Werte sind für Proben mit einer Permittivität von 24.0, einem Durchmesser d von 15.2 mm und einer Höhe h von 7.6 mm (d = 7 mm, h = 3.5 mm im Fall der mit * gekennzeichneten Mode) berechnet worden.

größer als 2.6 k Ω . Derart hohe G-Werte werden nur deshalb erreicht, weil die Probe mit Hilfe des Saphir-Stabes von dem Abschirmgehäuse ferngehalten wird und die Permittivität von Saphir ($\epsilon_r \approx 9.4$) deutlich niedriger ist als die der Probe. Befände sich die Probe direkt auf einem Teil des Abschirmgehäuses, so wäre der Geometriefaktor von der Größenordnung 100 Ω und damit der Beitrag des Abschirmgehäuses zur Güte um mehr als einen Faktor 10 höher. Bestünde der Stab aus einem Material mit $\epsilon_r \approx 24$, so wäre die Feldenergie etwa gleich auf Probe und Stab verteilt und auch dann wäre das Feld in der Umgebung des Gehäuses (der unteren Deckfläche) deutlich höher.

Der Verlusttangens von Saphir ist sehr niedrig bei tiefen Temperaturen, höchstens 10^{-7} im betrachteten Frequenzbereich (s. Abschnitt 5.1.1). Mit ansteigender Temperatur nimmt er jedoch stark zu ($\tan\delta \approx 10^{-5}$ bei 300 K, 10 GHz) und kann für $T > 150$ K nicht vernachlässigt werden. In diesem Temperaturbereich ist der Verlusttangens von Saphir probenunabhängig und kann in einem großen Frequenzbereich mit Hilfe des Sparks-King-Mills-Modells beschrieben werden, wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wird. Eine von R. Heidinger und G. Link auf der Grundlage dieses Modells erhaltene Fitformel ist übernommen worden, um den Einfluß des Saphir-Stabes auf die unbelastete Güte zu ermitteln [13].

Um den Beitrag des Abschirmgehäuses zum Gütefaktor berücksichtigen zu können, ist sein Oberflächenwiderstand unter Betrachtung nichtlokaler Effekte (des anomalen Skineffektes) und inelastischer Streuung von Elektronen an Phononen (s. Abschnitt 3.2, Gl. (3.19)), unter Annahme diffuser Reflektion der Ladungsträger an der Oberfläche (s. Abschnitt 3.1, Gl. (3.13)) sowie unter Einbeziehung der Oberflächenrauigkeit (s. Gl. (3.14)) mit für Kupfer typischen Parameterwerten berechnet worden. Zwei Parameter dieser Rechnungen, die Gleichstromleitfähigkeit im Limes $T \rightarrow 0$ und die effektive rms Oberflächenrauigkeit, hängen von der Qualität des verwandten Kupfers ab. Sie sind durch Messen des Gütefaktors des Resonators ohne Probe und durch Anpassen der Theorie für die Verluste in Normalleitern an die experimentellen Daten bestimmt worden. Dabei hat sich u. a. gezeigt, daß der Einfluß

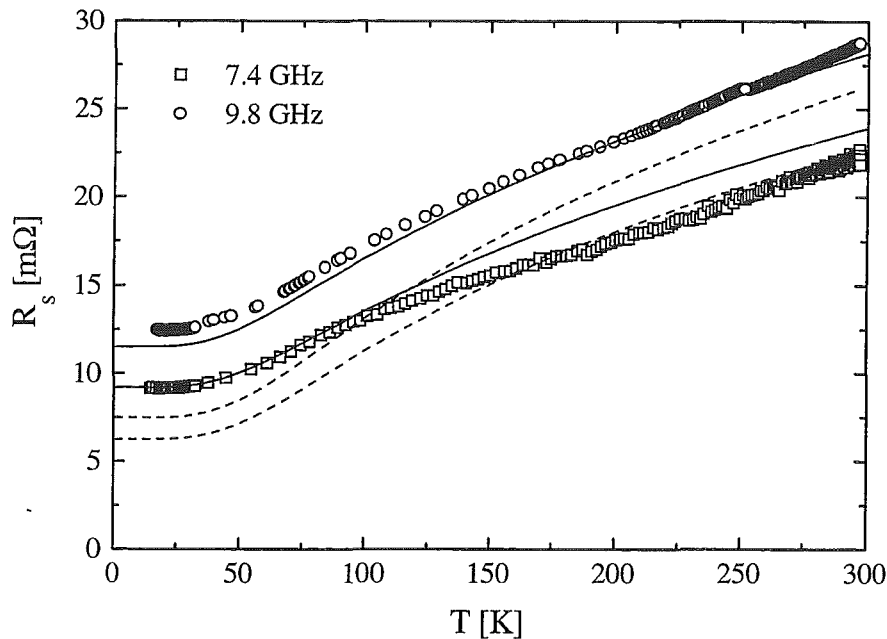


Abb. 4.4. Oberflächenwiderstand $R_s(T)$ des Cu-Abschirmgehäuses des Resonators aus Abb. 4.2 bei zwei Frequenzen. Die experimentellen Daten (Symbole) sind aus dem Gütefaktor des Resonators mit Saphir-Stäben unterschiedlicher Länge jedoch ohne Probe bestimmt worden. Die Kurven sind mit den Werten $v_F = 2 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$, $\lambda_p = 20 \text{ nm}$, $\theta_D = 330 \text{ K}$, $\sigma_0(T = 0) = 16.7 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die Materialparameter Fermi-Geschwindigkeit, Plasmawellenlänge, Debye-Temperatur bzw. für die Gleichstromleitfähigkeit im Grenzfall $T \rightarrow 0$ berechnet worden. Die gestrichelten Kurven sind ohne Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit erhalten worden, die durchgezogenen hingegen unter Einbeziehung der effektiven rms Rauigkeit $\xi_{\text{eff}} = 190 \text{ nm}$ (s. Gl. (3.15)).

der Oberflächenrauigkeit auf den Oberflächenwiderstand von Kupfer in der Regel nicht vernachlässigt werden kann (s. Abb. 4.4).

Die Genauigkeit, mit der die Probenverluste charakterisiert werden können, wird vorwiegend durch Fehler bei der Bestimmung der Dissipation im Abschirmgehäuse und im Saphir-Stab begrenzt. Die Beiträge dieser Resonatorteile zum Gütefaktor variieren nicht nur von Mode zu Mode sondern auch mit der Temperatur. Die Meßgenauigkeit hängt somit von der gewählten Mode und von der betrachteten Temperatur ab. Im Fall von LaAlO_3 -Proben sind typische relative Fehler 4 - 8 % bei Raumtemperatur, 1 - 7 % bei 70 K und wenigstens 20 % bei 4.2 K. Ähnliche Werte ergeben sich auch bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Verglichen mit den systematischen Fehlern ist die Reproduzierbarkeit sehr hoch. Die Empfindlichkeit beträgt ca. $2 \cdot 10^{-7}$ bei 4.2 K.

Der Meßfehler ist größer als hier angegeben, wenn die Permittivität der Probe höher als 25 oder niedriger als 16 ist. Im Fall von Dielektrika sehr hoher Permittivität ist das elektromagnetische Feld wesentlich stärker innerhalb der Probe konzentriert als beispielsweise bei LaAlO_3 . Dies bewirkt einerseits einen schwächeren Einfluß des Abschirmgehäuses und des Saphir-Stabes auf den Gütefaktor und damit auf die Meßgenauigkeit. Andererseits führt dies auch dazu, daß die transmittierte Leistung P_d/P_v abnimmt, wenn eine dielektrische Probe vergleichsweise niedriger Permittivität durch eine hoher Permittivität ersetzt wird. Dieser Effekt läßt sich nur unzureichend durch Reduzieren der Entfernung zwischen der Probe und den Antennen kompensieren. Ragen die Schleifenantennen nämlich deutlich aus den Koppel-

löchern an der Gehäusewandung heraus, so wird die Resonatorgüte durch Ohmsche Verluste in den Antennen zusätzlich zu den mittels der Koppelgüten berücksichtigten Abstrahlungsverlusten verringert. Nur wenn sich die Antennen in den Koppellöchern befinden, tragen ihre Ohmschen Verluste nicht zur Resonatorgüte bei, da das Feld in den Löchern sehr viel stärker mit dem Abstand zur dielektrischen Probe abfällt als im Hohlraum. Untersuchungen, bei denen der Gütefaktor eines Resonators mittels verschiedenartiger Antennen gemessen worden ist, haben nachgewiesen, daß die Ohmschen Verluste stark von Antenne zu Antenne variieren können. Entsprechend stark werden die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit bei der Bestimmung der Probenverluste degradiert.

Der Verlusttangens einer Probe mit $\epsilon_r > 25$ läßt sich dennoch mit Hilfe eines Resonators, der wie der in Abb. 4.2 gezeigte aufgebaut ist, hinreichend präzise charakterisieren, vorausgesetzt, es wird ein kleineres Cu-Abschirmgehäuse verwandt. Dann kann die transmittierte Leistung ausreichend empfindlich bestimmt werden, ohne daß die Ohmschen Verluste in den Antennen zur Resonatorgüte beitragen. Rutil-Proben ($\epsilon_r = 85 - 110$, s. Abschnitt 5.1.4) mit einem Durchmesser d von 4 mm und einer Höhe h von 2 mm sind unter Verwendung eines Cu-Abschirmgehäuses mit $d = 20$ mm, $h = 16.8$ mm sowie eines Saphir-Stabes mit $d = 6$ mm, $h = 4.5$ mm gemessen worden, und zwar mit einem Fehler von höchstens wenigen Prozent im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Im Fall von Materialien mit $\epsilon_r < 16$ und $\tan\delta < 10^{-6}$ können hohe Beiträge der normalleitenden Abschirmung und des Saphir-Stabes zum Gütefaktor selbst durch Einsatz entsprechend großer Abschirmgehäuse nicht vermieden werden. Dies legt die Verwendung einer supraleitenden Abschirmung nahe.

4.2.2 Resonatoren mit supraleitender Abschirmung

Abb. 4.5 zeigt schematisch den zur Bestimmung des Verlusttangens polykristalliner Al_2O_3 -Proben ($\epsilon_r \approx 10$) mit $d = 11 - 13$ mm, $h = 4 - 6$ mm verwandten Resonatortyp. Die zylindrische, allseitig polierte Probe befindet sich direkt auf einem YBCO-Film, der die untere Stirnfläche des Abschirmgehäuses bildet. Für die obere Stirnfläche wird ein zweiter Film eingesetzt, der in einem gewissen Abstand (0.1 - 2.1 mm) von der Probe angebracht ist. In radialer Richtung wird der dielektrische Resonator durch einen Ring aus OFHC-Kupfer mit $d = 23$ mm und $h = 6.1$ mm abgeschirmt. Wie bei dem bereits erläuterten Resonator mit vollständig normalleitender Abschirmung erfolgt die Ein- und Auskopplung des Mikrowellensignals durch zwei Schleifenantennen, die in der Cu-Gehäusewandung angeordnet sind. Das Dielektrikum wird in der TE_{011} - oder in der TE_{021} -Mode bei etwa 11 - 12 GHz bzw. 17 - 18 GHz angeregt. Die Füll- und Geometriefaktoren dieser Moden sind in Tab. 4 angegeben.

Der Beitrag des unteren Filmes zur Resonatorgüte kann reduziert werden, indem die Al_2O_3 -Probe mit Hilfe eines Stabes von diesem Film ferngehalten wird. Ein Abstandhalter, z. B. aus Quarz oder Saphir, führt jedoch wegen der niedrigen Permittivität von Al_2O_3 zu einer deutlichen Abnahme des Füllfaktors der Probe und zu zusätzlichen Verlusten. Auf seine Verwendung ist deshalb verzichtet worden. Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen der Probe und der unteren oder oberen Stirnfläche bewirkt außerdem eine Verringerung des Geometriefaktors der Mantelfläche, d. h. eine Erhöhung des Beitrages des Kupfers zur Güte

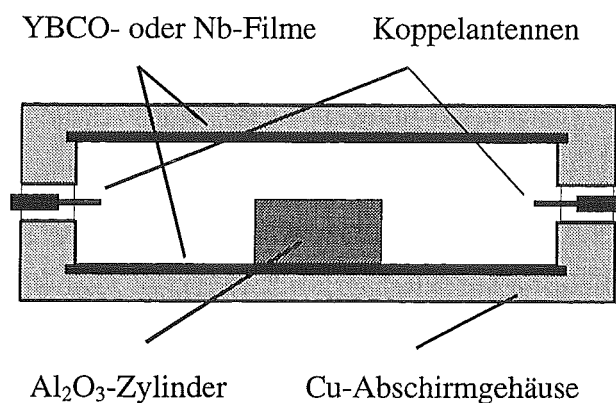


Abb. 4.5. Dielektrischer Resonator mit teilweise supraleitender Abschirmung zur Charakterisierung ein- oder polykristalliner Al₂O₃-Proben sowie großflächiger YBCO-Filme. Die genauen Resonatordimensionen hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab und sind zusammen mit den Füll- und Geometriefaktoren in Tab. 4 aufgelistet.

Resonatortyp	polykr. Al ₂ O ₃ oder Saphir 1''-Filme		polykr. Al ₂ O ₃ oder Saphir 1''-Filme	
Zylindermaße d x h [mm ²]	12 x 6		12 x 4	
Gehäusemaße d x h [mm ²]	23 x 6.1		23 x 6.1	
angeregte Mode	TE ₀₁₁	TE ₀₂₁	TE ₀₁₁	TE ₀₂₁
f _{res} [GHz]	11.3	17.2	12.1	18.1
κ	0.98	0.97	0.97	0.96
G _u [Ω]	465	1.48·10 ³	369	978
G _o [Ω]	467	1.49·10 ³	1.22·10 ³	6.46·10 ³
G _{Cu} [Ω]	58.8·10 ³	68.7·10 ³	62.8·10 ³	70.4·10 ³

Tab. 4. Resonanzfrequenzen, Füll- und Geometriefaktoren der TE₀₁₁- und TE₀₂₁-Mode des in Abb. 4.5 dargestellten Resonatortyps zur Charakterisierung von polykristallinem Al₂O₃ und von YBCO-Filmen mit einem Durchmesser von wenigstens 1''. Die Resonanzfrequenzen und alle Faktoren sind mit Hilfe des Programmes MAFIA unter Annahme des Wertes 9.3 für die Permittivität des dielektrischen Zylinders und mit den angegebenen Zylinder- und Gehäusemaßen berechnet worden.

[198]. Für die Mantelfläche können HTSL-Filme nicht benutzt werden, da sie nur auf planaren Substraten epitaktisch abgeschieden werden können.

Der Oberflächenwiderstand der verwandten YBCO-Filme mit einem Durchmesser von 1'' (oder 30 mm) ist wie auf S. 107 f. beschrieben bestimmt worden. Mit den für YBCO typischen Werten $500 \mu\Omega$ und $100 \mu\Omega$ für den Oberflächenwiderstand bei 77 K bzw. 4 K und 11 GHz sowie mit den Geometriefaktoren $G_u \approx G_o \approx 500 \Omega$ der zwei Stirnflächen (s. erste Spalte in Tab. 4) ist ihr Beitrag $R_s(1/G_u + 1/G_o)$ zur inversen Güte von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-6}$ bzw. $4 \cdot 10^{-7}$ bei 77 K und 4 K (s. Gl. (4.4)). Um die Absorption im Cu-Ring zu berücksichtigen, sind die in Abb. 4.4 gezeigten R_s -Daten zugrundegelegt worden, da für die Abschirmgehäuse der beiden in Abb. 4.2 und 4.5 dargestellten Resonatoren das gleiche Cu-Material benutzt worden ist. Mit dem Oberflächenwiderstand $R_s(77 \text{ K}) \approx 30 \text{ m}\Omega$ und $R_s(4 \text{ K}) \approx 13 \text{ m}\Omega$ bei 11 GHz sowie dem Geometriefaktor $G_{Cu} \approx 60 \text{ k}\Omega$ der Mantelfläche ergibt sich für den Beitrag R_s/G_{Cu} des Cu-Ringes zur inversen Güte $5 \cdot 10^{-7}$ oder $2 \cdot 10^{-7}$ für 77 K bzw. 4 K. Wird angenommen, daß der Term $\kappa \cdot \tan\delta$ in Gl. (4.4) höchstens um den Faktor 10 kleiner als die anderen Terme sein darf, um den Verlusttangens der Probe mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln, so erhält man mit $\kappa \approx 1$ für den niedrigsten $\tan\delta$ -Wert, der gerade noch aufgelöst werden kann (Empfindlichkeit des Resonators), schätzungsweise $3 \cdot 10^{-7}$ bei 77 K und $6 \cdot 10^{-8}$ bei 4 K, 11 GHz.

Die Empfindlichkeit des erläuterten Resonators reicht zur Untersuchung von polykristallinem Al_2O_3 mit Verlusttangenswerten charakteristischerweise im Bereich $5 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ aus (s. Abschnitt 5.2.3). Einkristallines Al_2O_3 zeigt hingegen Verluste kleiner als 10^{-7} unterhalb 77 K und kann deshalb nicht mit diesem Resonator gemessen werden. Aufgrund des Verlustbei-

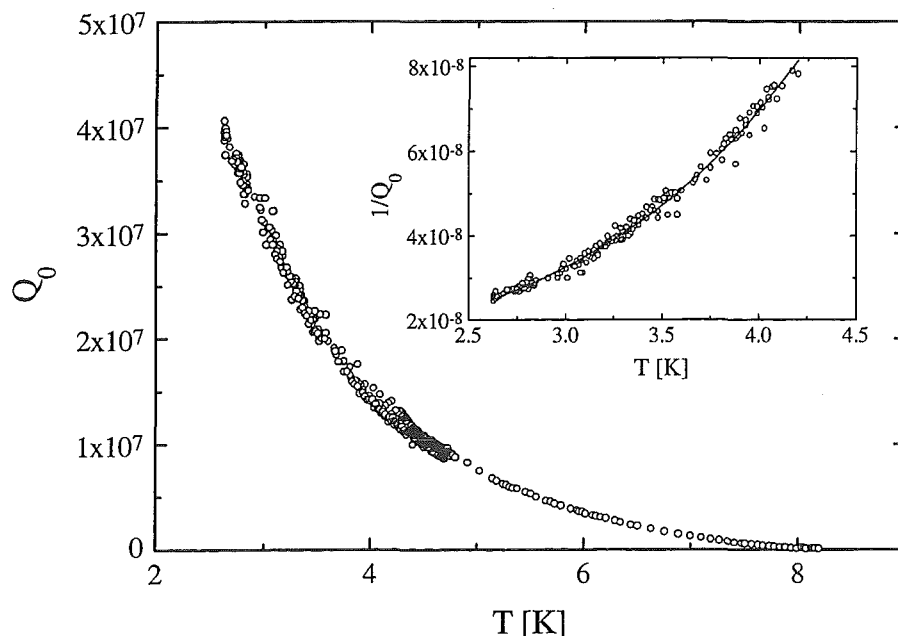


Abb. 4.6. Unbelastete Güte der TE_{011} -Mode eines mit 2''-Nb-Filmen abgeschirmten Saphir-Resonators des in Abb. 4.5 dargestellten Typs als Funktion der Temperatur. Die Symbole im Inset zeigen die aus den Messungen erhaltene inverse Güte $1/Q_0(T)$, während die Kurve durch Anpassen der Fitfunktion $1/Q_0 = a + b \cdot \exp(-c/T)$ an die experimentellen Daten gewonnen worden ist.

trages der YBCO-Filme läßt sich sein Auflösungsvermögen selbst durch Verwendung eines Cu-Abschirmgehäuses größeren Durchmessers und entsprechend größerer YBCO-Filme (z. B. von 2''-Filmen) nicht wesentlich optimieren. Eine deutlichere Verbesserung der Resonatorempfindlichkeit kann erzielt werden, indem die YBCO-Schichten durch Nb-Filme ersetzt werden. Tatsächlich beträgt der Oberflächenwiderstand optimierter Nb-Filme in der Regel höchstens $30 \mu\Omega$ bei 4 K, 10 GHz [201]. In Abb. 4.6 ist die unbelastete Güte eines mit 2''-Nb-Filmen abgeschirmten Saphir-Resonators (Saphir-Kristall: $d = 12$ mm, $h = 6$ mm; Cu-Gehäuse: $d = 48$ mm, $h = 11.3$ mm) als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Füllfaktor und die Geometriefaktoren der TE_{011} -Mode dieses Resonators sind in Tab. 5 auf S. 117 angegeben. Da der Verlusttangens von Saphir unterhalb 4 K i. a. nicht mit der Temperatur variiert (s. Abschnitt 5.1.1), kann die beobachtete Temperaturabhängigkeit von Q_0 der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes der Nb-Filme zugeschrieben werden. In der Tat zeigt $1/Q_0 \propto R_s$ den für diesen konventionellen Supraleiter mit näherungsweise isotroper Energielücke charakteristischen exponentiellen Temperaturverlauf. Durch Anpassen der Fitfunktion $1/Q_0 = a + b \cdot \exp(-c/T)$ an die experimentellen $Q_0(T)$ -Daten, Abziehen des Cu-Verlustbeitrages und unter Annahme eines im Limes $T \rightarrow 0$ verschwindenden Filmoberflächenwiderstandes ergibt sich für den Verlusttangens des Saphir-Zylinders der obere Grenzwert $1 \cdot 10^{-8}$ bei ca. 10 GHz. Da der $R_s(T = 0)$ -Wert der benutzten Nb-Schichten nicht ermittelt werden konnte, kann der genaue $\tan\delta$ -Wert der Saphir-Probe nicht angegeben werden.

Die Resonatorempfindlichkeit kann nur durch Anregen von *whispering gallery*-Moden statt transversal elektrischer Moden weiter verbessert werden. Dann läßt sich selbst bei Verwendung einer vollständig normalleitenden Abschirmung eine Auflösungsgrenze erreichen, die mit der des Niob-Saphir-Resonators vergleichbar ist. Allerdings wird im Fall von *whispering gallery*-Moden die Meßgenauigkeit erheblich durch Störungen der Zylindersymmetrie reduziert, wie bereits erwähnt worden ist.

Der Oberflächenwiderstand von YBCO oder Niob ist oberhalb der kritischen Temperatur deutlich höher als der von Kupfer. Entsprechend läßt sich der hier diskutierte Resonatortyp nur im Bereich tiefer Temperaturen ($T < 80$ K bzw. $T < 6$ K) einsetzen. Ein weiterer Nachteil von Resonatoren mit supraleitender Abschirmung ist, daß die Eindringtiefe im supraleitenden Zustand - insbesondere nahe T_c - stark mit der Temperatur variiert. Deshalb wird der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz meist durch den der Eindringtiefe dominiert und ist eine genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Permittivität der Probe nicht möglich.

4.2.3 Quasioptisches Transmissionsspektrometer

Dielektrische Resonatortechniken sind für Frequenzen oberhalb 50 GHz kaum anwendbar, da Moden niedriger Ordnung mit derart hohen Resonanzfrequenzen entsprechend kleine Resonatorabmessungen implizieren und sich Fertigungstoleranzen drastisch auf die Meßgenauigkeit auswirken. Außerdem nehmen die Ohmschen Verluste in den zur Übertragung des Mikrowellensignals verwandten Koaxialkabeln oder Hohlleitern mit ansteigender Frequenz stark zu. Zur Charakterisierung leitender oder nichtleitender Materialien im Millimeter- und Submillimeterwellenbereich eignen sich deshalb resonante oder nicht-

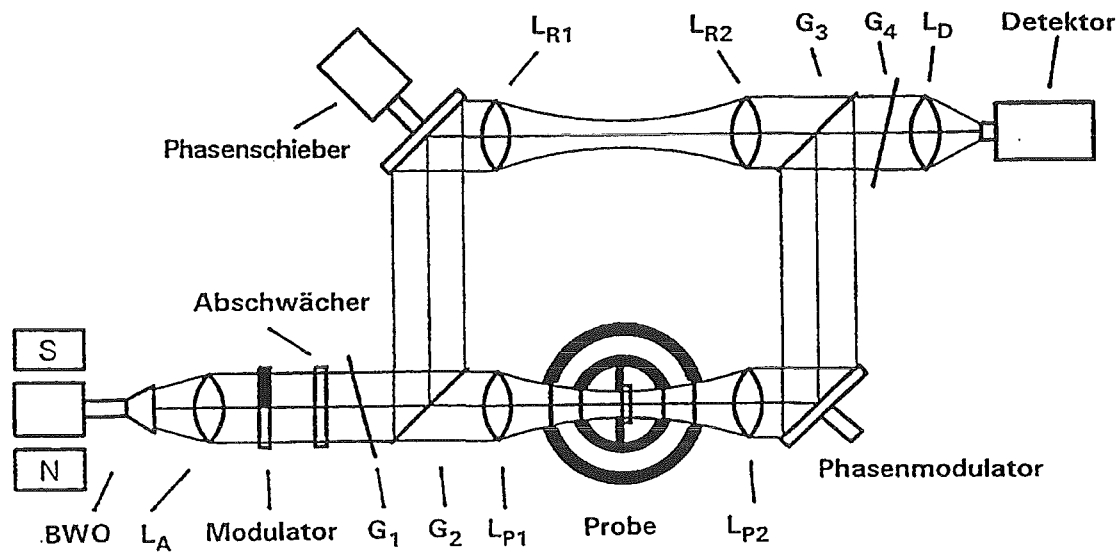


Abb. 4.7. Quasioptisches Transmissionsspektrometer in der Mach-Zehnder-Konfiguration für Submillimeterwellenmessungen (aus [202]).

resonante quasioptische Methoden, bei denen elektromagnetische Wellen frei, ohne Begrenzung durch metallische oder dielektrische Grenzflächen durch den Raum geführt werden. Die Wellen werden vielmehr - wie in der Optik - durch Linsen und Spiegel fokussiert bzw. abgelenkt. Da im Frequenzbereich unterhalb 1 THz die zur Führung der Wellen benutzten Komponenten nicht wesentlich größer sind als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, können die Gesetze der geometrischen Optik nicht unmittelbar vorausgesetzt werden. Stattdessen sind in diesem „Quasioptik“ genannten Bereich der Elektrodynamik häufig Beugungseffekte zu berücksichtigen, die eine komplizierte Strahlcharakteristik mit einer lateralen Amplitudenvariation senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle bewirken [203,204].

Abb. 4.7 zeigt schematisch das quasioptische Transmissionsspektrometer in der Mach-Zehnder-Konfiguration, das von A. A. Volkov et al. [205] entwickelt und im Rahmen der Diplomarbeit von M. Winter [192] zur Messung der Materialien LaAlO_3 , TiO_2 , LSAT und BMT im Bereich 180 - 400 GHz eingesetzt worden ist. Bei diesem Spektrometer werden in weiten Frequenzbereichen durchstimmbare Carzinotrons (*backward-wave-oscillators*, kurz BWO's) als Quellen verwandt. Die Submillimeterwellen werden mittels Teflonlinsen auf die Probe, die sich in einem optischen Kryostaten mit Mylar-Fenstern befindet, fokussiert, erneut mit Hilfe von Teflonlinsen und Spiegeln gebündelt bzw. ausgerichtet und schließlich von einer Golay-Zelle detektiert (unterer Zweig des Spektrometers). Die Transmission durch das Dielektrikum ergibt sich aus der mit der Probe im Strahl gemessenen Amplitudendämpfung verglichen mit der ohne Probe bestimmten. Die durch das Dielektrikum verursachte Phasenänderung erhält man, indem man zwei Teilstrahlen zur Interferenz bringt, von denen der eine durch die Probe hindurchtritt, während der andere entlang eines Referenzzweiges des Spektrometers verläuft (oberer Zweig). Amplitude und Phase der Submillimeterwellen werden mit Hilfe eines *Choppers* und eines vibrierenden Spiegels moduliert.

Unter der Annahme, daß der quasioptische Strahl in und an der Oberfläche der dielektrischen Probe durch eine ebene Welle approximiert werden kann, und unter Betrachtung von Materialien mit einem kleinen Absorptionskoeffizienten ($\kappa_2 \ll n_2$) beträgt die Transmission ²⁶

$$Tr = \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2}{1 + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 + 2|r_{12}| |r_{23}| \cos(2n_2 d \omega / c)} \quad (4.17)$$

Hierbei sind r_{ij} und t_{ij} die komplexen Fresnelschen Reflektions- bzw. Transmissionskoeffizienten für die Amplitude einer Welle an der Grenzfläche zweier Medien (Vakuum-Dielektrikum, Dielektrikum-Vakuum) mit den komplexen Brechungsindizes $n_i^* \equiv n_i + i\kappa_i = \sqrt{(\epsilon' + i\epsilon'')/\epsilon_0}$:

$$r_{ij} = \frac{n_i^* - n_j^*}{n_i^* + n_j^*}, \quad t_{ij} = \frac{2n_i^*}{n_i^* + n_j^*} \quad (4.18-19)$$

n_2 und κ_2 kennzeichnen die reelle Brechzahl bzw. den Absorptionskoeffizienten der Probe, d steht für ihre Dicke und $\omega = 2\pi f$ ist die Frequenz der eingestrahlten Welle.

Nach Gl. (4.17) ändert sich die Transmission periodisch mit der Frequenz. Anpassen der Formel (4.17) an das beobachtete Transmissionsspektrum $Tr(f)$ liefert den komplexen Brechungsindex bzw. die komplexe Permittivität des untersuchten Dielektrikums direkt, ohne eine Fourier- oder Kramers-Kronig-Analyse durchführen zu müssen. Die Bestimmung des Phasenspektrums ist also nicht notwendig, kann aber zu einer Verbesserung der Meßgenauigkeit führen. Der Meßfehler hat viele Ursachen, von denen eine die begrenzte Empfindlichkeit der Golay-Zelle ist, die die Messung kleiner Tr -Werte oder kleiner Tr -Unterschiede nicht ermöglicht. Näheres zur Meßtechnik und zur Auswertung der Transmissionsspektren sowie quantitative Angaben zum Meßfehler sind in [192,202,205] zu finden.

4.2.4 Vergleich mit anderen Meßmethoden

Techniken zur Charakterisierung dielektrischer Materialien im Frequenzbereich 1 - 50 GHz sind u. a.: i) die erläuterten abgeschirmten dielektrischen Resonatoren, ii) die Perturbationsmethode [25], iii) Hakki-Coleman-Dielektrometer [206] und iv) koaxiale Sensoren wie koaxiale dielektrische Wellenleiter [207]. Grundsätzlich lassen sich alle Methoden in zwei Klassen einteilen. Zur ersten gehören die Techniken i) und ii), bei denen das untersuchte Dielektrikum durch ein geschlossenes, leitendes Gehäuse vollständig abgeschirmt wird. Während bei abgeschirmten dielektrischen Resonatoren das elektromagnetische Feld hauptsächlich durch die Probe bestimmt wird (nur entsprechende Moden werden angeregt, s. o.), bewirkt im Fall der Perturbationsmethode das Dielektrikum kleiner Ausdehnung und niedriger Permittivität lediglich eine kleine Störung des Feldes eines Hohlraumresonators. Bei der Perturbationsmethode werden die Eigenschaften der angeregten Moden, die Resonanzfrequenz und die Güte, also im wesentlichen durch das Gehäuse bestimmt. Dies erleichtert die

²⁶ In Anhang A wird der Einfluß einer leitenden Schicht auf eine ebene elektromagnetische Welle betrachtet. Auf die gleiche Weise, wie dort die Feldverteilung in der Schicht berechnet wird, läßt sich der Ausdruck (4.17) für die Transmission durch ein Dielektrikum herleiten.

Analyse der Meßergebnisse, analytische Verfahren zur Berechnung der Feldverteilung reichen aus. Die Meßgenauigkeit und Empfindlichkeit sind dafür aber deutlich schlechter als bei dielektrischen Resonatoren, nach J. Sheen et al. liegt die Auflösungsgrenze bei der Bestimmung des Verlusttangens bei etwa $5 \cdot 10^{-4}$ für Materialien mit $\epsilon_r = 10 - 30$ [25].

Die zweite Klasse bilden offene Resonatoren, die entstehen, wenn die leitende Begrenzung in einer oder mehreren Raumrichtungen entfernt wird. Beim zweidimensional offenen Resonator des Hakki-Coleman-Typs wird ein dielektrischer Zylinder in axialer Richtung durch zwei idealerweise unendlich ausgedehnte Kurzschlußplatten begrenzt. Eindimensional offene Resonatoren, zu denen die unter iv) aufgeführten Techniken gezählt werden können, bestehen aus einem idealerweise unendlich langen Hohlleiter mit einem dielektrischen Einsatz endlicher Länge. Bei beiden Techniken werden die Meßgenauigkeit und die Empfindlichkeit durch Abstrahlungsverluste und durch hohe Verlustbeiträge der sich mit dem Dielektrikum in direktem Kontakt befindenden Leiter. Offene Resonatoren eignen sich zur Messung der Permittivität, Verlusttangenswerte niedriger als ca. $5 \cdot 10^{-4}$ können aber kaum aufgelöst werden [25]. Damit stellen abgeschirmte dielektrische Resonatoren mit einem Auflösungsvermögen von bis zu 10^{-7} die bei weitem genauesten und empfindlichsten Techniken zur Charakterisierung der Mikrowellenabsorption in Dielektrika.

Methoden zur Bestimmung der komplexen Permittivität im Millimeter- und Submillimeterwellenbereich (30 GHz - 1 THz) sind u. a.: nichtresonante Techniken wie i) die beschriebene Transmissionsspektroskopie oder ii) Reflektivitätsmessungen [208], iii) resonante Methoden wie quasioptische offene Resonatoren [202,209] und iv) Zeitbereichsspektrometer [210]. Die Messung der an einem Dielektrikum oder an einem Leiter reflektierten Strahlung unter Anwendung von Fourier-Interferometern ist ein standardmäßig eingesetztes Verfahren zur Materialcharakterisierung im Infraroten und Ferninfraroten. Da jedoch die Reflektivität eines Materials in der Regel stark mit fallender Frequenz abnimmt, ist diese Methode auf den Bereich oberhalb etwa 300 GHz beschränkt [208]. Außerdem setzt sie i. a. die Kenntnis der Reflektivität einer Referenzprobe voraus, ein Umstand, der zu einem hohen systematischen Fehler führen kann. Zur Auswertung der gemessenen Spektren muß überdies eine Kramers-Kronig-Analyse durchgeführt werden.

Unter den quasioptischen Resonatoren sind vor allem hemisphärische offene Resonatoren erfolgreich zur Materialcharakterisierung im Millimeterwellenbereich eingesetzt worden. Diese bestehen im wesentlichen aus zwei sich gegenüberstehenden metallischen Spiegeln, von denen der eine spärlich und der andere eben ist. Vor letzterem befindet sich die zu untersuchende ebene dielektrische Probe. Um bei einer solchen Resonatoranordnung hohe Beugungsverluste zu vermeiden, sind Proben mit einem Durchmesser deutlich größer als die Strahltaile am Ort der Probe (*beam waist diameter*) erforderlich (beispielsweise werden bei 30 GHz oder 150 GHz Proben mit einem Durchmesser von wenigstens 35 mm bzw. 20 mm benötigt [209]). Mit dem am Forschungszentrum Karlsruhe von F. Königer und R. Heidinger entwickelten hemisphärischen Resonator können Materialien mit ϵ_r -Werten von bis zu 40 und $\tan\delta$ -Werten im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} mit einer Genauigkeit gemessen werden, die vergleichbar ist mit der beim diskutierten Transmissionsspektrometer erzielbaren [13,209].

4.3 Charakterisierung von HTSL-Filmen

4.3.1 Saphir-Resonatoren

Zylindrische dielektrische Resonatoren, die in axialer Richtung durch zwei HTSL-Filme und in radialer Richtung durch ein Kupfer-Gehäuse abgeschirmt werden (s. Abb. 4.5), haben sich als zur Untersuchung unstrukturierter Filme im Frequenzbereich 5 - 50 GHz geeignet herausgestellt [26,211]. Da Saphir das dielektrische Material mit den niedrigsten Mikrowellenverlusten ist (s. Abschnitt 5.1.1), sind Saphir-Resonatoren am genauesten und empfindlichsten. In Abschnitt 4.2.2 ist gezeigt worden, daß bei Verwendung von Saphir der dielektrische Beitrag zur Resonatorgüte deutlich kleiner als der der zu messenden HTSL-Filme und der der normalleitenden Abschirmung ist.

Bei der am häufigsten benutzten Geometrie befindet sich der Saphir-Zylinder in Kontakt mit beiden HTSL-Filmen. Ein solcher Resonator ist im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung von YBCO-Filmen mit einem Durchmesser von 1'' bis 30 mm eingesetzt worden. Seine genauen Abmessungen (das Cu-Gehäuse ist nur geringfügig höher als der Saphir), die Resonanzfrequenzen, Füll- und Geometriefaktoren der Moden TE_{011} und TE_{021} sind in der ersten Spalte in Tab. 4 angegeben. Aufgrund der nahezu symmetrischen Anordnung der Filme stimmen die Geometriefaktoren der zwei Stirnflächen G_u und G_o fast überein und beeinflussen die beiden YBCO-Schichten die Resonanzfrequenz und die Resonatorgüte gleichermaßen. Die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes und der Eindringtiefe einzelner Proben ist somit nicht möglich. Im Fall einer asymmetrischen Anordnung, wie der in Abb. 4.5 gezeigten, bei der sich der Saphir direkt auf einem der HTSL-Filme (dem unteren) aber in einer gewissen Entfernung von dem anderen (dem oberen) befindet, können sich die Geometriefaktoren G_u und G_o hingegen deutlich voneinander unterscheiden (vergleiche die zweite Spalte in Tab. 4 mit der ersten). Eine solche Geometrie erlaubt die Untersuchung einzelner Proben und ist zur Messung der Oberflächenimpedanz von YBCO-Filmen mit einem Durchmesser von 2'' angewandt worden.

Bei einem Saphir-Zylinder mit den Maßen $d = 12$ mm, $h = 6$ mm und einem etwa doppelt so hohen Cu-Gehäuse mit einem Durchmesser von nahezu 2'' beträgt im Fall der TE_{011} -Mode (9.5 GHz) der Geometriefaktor des unteren Filmes ca. 550Ω , der Geometriefaktor des oberen ist um den Faktor 10 höher (s. Tab. 5). Die Oberflächenimpedanz der einzelnen Proben kann bestimmt werden, indem die Resonatorgüte und Resonanzfrequenz zunächst mit dem Film A unten und dem Film B oben ($Q_{0,A}$ und $f_{res,A}$) und anschließend mit dem Film B unten und dem Film A oben ($Q_{0,B}$ und $f_{res,B}$) gemessen werden. Nach Gl. (4.4) ergibt sich der Oberflächenwiderstand der Probe A (B) gemäß

$$R_{s,A(B)} = \frac{G_u G_o^2}{G_o^2 - G_u^2} \left(\frac{1}{Q_{0,A(B)}} - \frac{R_{s,Cu}}{G_{Cu}} \right) - \frac{G_o G_u^2}{G_o^2 - G_u^2} \left(\frac{1}{Q_{0,B(A)}} - \frac{R_{s,Cu}}{G_{Cu}} \right) \quad (4.20)$$

aus den zwei Q_0 -Werten. Nach Gl. (4.15) erhält man die auf den Wert bei $T = 4$ K bezogene Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) \equiv \lambda(T) - \lambda(4 \text{ K})$ mittels

Resonatortyp	Saphir 2''-Filme	Rutil 2''-Filme
Zylindermaße d x h [mm ²]	12 x 6	4 x 2
Gehäusemaße d x h [mm ²]	48 x 11.3	15 x 11.3
angeregte Mode	TE ₀₁₁	TE ₀₁₁
f _{res} [GHz]	9.5	8.6
κ	0.92	0.99
G _u [Ω]	546	168
G _o [Ω]	4.90·10 ³	8.62·10 ⁶
G _{Cu} [Ω]	1.15·10 ⁶	98.5·10 ³
α [Oe/W ^{1/2}]	0.071	0.401

Tab. 5. Resonanzfrequenz, Füllfaktor, Geometriefaktoren und Feldeichfaktor der TE₀₁₁-Mode des in Abb. 4.5 dargestellten Resonatortyps zur Charakterisierung von YBCO-Filmen mit einem Durchmesser von 2''. Die Resonanzfrequenz und alle Faktoren sind mit Hilfe des Programmes MAFIA unter Annahme von ε_r = 9.3 im Fall des Saphir-Resonators und ε_r = 105 beim Rutil-Resonator für die angegebenen Zylinder- und Gehäusemaße berechnet worden. Der Feldeichfaktor α wird auf S. 122 definiert.

$$\Delta\lambda_{A(B)} = \frac{G_u^2 G_o^2}{G_o^2 - G_u^2} \left[\frac{1}{\pi \mu_0 G_u f_{res,A(B)}^2} (\Delta f_{res,A(B)} - f_{korrr}) - \frac{1}{\pi \mu_0 G_o f_{res,B(A)}^2} (\Delta f_{res,B(A)} - f_{korrr}) \right] \quad (4.21)$$

aus den zwei f_{res}-Werten und den Frequenzänderungen Δf_{res,A(B)}(T) ≡ f_{res,A(B)}(4 K) - f_{res,A(B)}(T) (auf die Korrekturfunktion f_{korrr}(T) wird später eingegangen). Sind der Oberflächenwiderstand R_s(T) und die Eindringtiefe Δλ(T) eines Filmes einmal bekannt und ändern sie sich nicht mit der Zeit, so kann dieser Film als Referenzprobe verwandt werden. Dann reicht eine einzige Q_o- bzw. Δf_{res}-Messung zur Charakterisierung einer Probe aus.

Bei der Untersuchung der linearen Oberflächenimpedanz im Grenzfall verschwindender Feldstärken (H << 1 Oe) werden die in Koppellöchern an der Kupfer-Gehäusewandung verschiebbar angeordneten Schleifenantennen so eingestellt, daß die belastete Güte Q_L kaum von der unbelasteten Güte Q₀ abweicht (s. Abschnitt 4.2.1). Q_L wird durch *sweep*-Messungen aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve im transmittierten Signal bestimmt. Die Koppelgüten Q₁ und Q₂ werden durch Reflektionsmessungen ermittelt und in den Ausdruck (4.10) für Q₀ eingesetzt. Mittels Gl. (4.20) wird der Oberflächenwiderstand der betrachteten Probe aus Q₀ berechnet, und zwar unter Vernachlässigung des Verlusttangens des Saphir-Zylinders aber unter Berücksichtigung des Oberflächenwiderstandes des Kupfer-Gehäuses. Hierbei werden die in Abb. 4.4 dargestellten Daten verwandt. Infolge des großen Durchmessers des Abschirm-

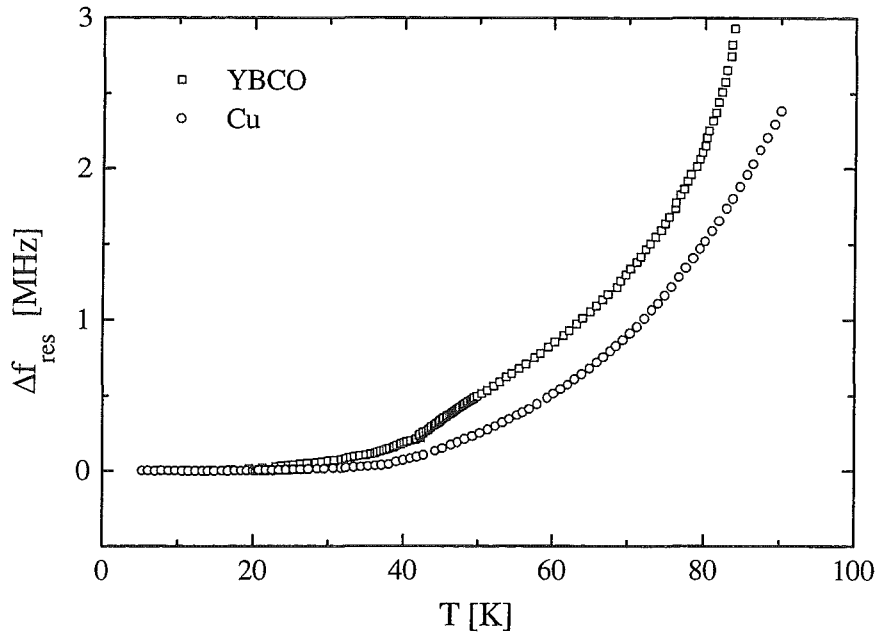


Abb. 4.8. Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz $\Delta f_{\text{res}}(T) \equiv f_{\text{res}}(4 \text{ K}) - f_{\text{res}}(T)$ des 2''-Saphir-Resonators mit zwei YBCO-Filmen (Quadrate) oder zwei Cu-Scheiben (Kreise) für die Abschirmung in axialer Richtung. Die beiden Kurven unterscheiden sich voneinander aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe der YBCO-Filme.

gehäuses ist der Geometriefaktor der Mantelfläche im Fall der TE_{011} -Mode um mehr als drei Größenordnungen höher als der des unteren Filmes. Mit $R_{s,\text{Cu}}(77 \text{ K}) \approx 30 \text{ m}\Omega$ und $R_{s,\text{Cu}}(4 \text{ K}) \approx 13 \text{ m}\Omega$ errechnet sich der Beitrag des Kupfers $R_{s,\text{Cu}}/G_{\text{Cu}}$ zur inversen Güte zu $3 \cdot 10^{-8}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ bei 77 K bzw. 4 K. Mit $R_{s,\text{YBCO}}(77 \text{ K}) \approx 500 \mu\Omega$ und $R_{s,\text{YBCO}}(4 \text{ K}) \approx 100 \mu\Omega$ ist der Beitrag des unteren Filmes zu $1/Q_0$ etwa gleich $1 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-7}$ bei 77 K bzw. 4 K, also selbst bei tiefen Temperaturen um mehr als eine Größenordnung höher als der parasitäre Kupfer-Beitrag. Werden Nb-Filme anstelle von YBCO-Filmen in den Resonator eingesetzt, so erhält man Q_0 -Werte von bis zu $4 \cdot 10^7$ bei 2.7 K (s. Abb. 4.6). Aus diesen Werten ergibt sich für das Auflösungsvermögen des Saphir-Resonators ein oberer Grenzwert von $10 \mu\Omega$. Die Meßgenauigkeit wird hauptsächlich durch Fehler bei der Bestimmung der Koppelgüten begrenzt. Der relative Fehler in R_s liegt somit im Prozentbereich. Verglichen mit diesen systematischen Ungenauigkeiten ist die Reproduzierbarkeit sehr hoch. Im Gegensatz zur TE_{011} -Mode zeigen die TE_{0np} -Moden nächsthöherer Ordnung Mantelflächenfaktoren G_{Cu} von lediglich ca. $10^4 \Omega$. Mit dem betrachteten Saphir-Resonator kann der Oberflächenwiderstand von 2''-Filmen deshalb nur bei einer Frequenz (9.5 GHz) präzise gemessen werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz ist durch eine Vielzahl von Faktoren gegeben. Zu diesen zählen der Temperaturkoeffizient der Permittivität des Saphir-Zylinders, die thermische Expansion des Gehäuses und des Dielektrikums sowie die Temperaturvariation der Eindringtiefe der beiden HTSL-Filme. Der Einfluß der Permittivität $\epsilon_r(T)$ auf den Temperaturkoeffizienten $(\partial f_{\text{res}}/\partial T)/f_{\text{res}}$ der Resonanzfrequenz läßt sich mittels Gl. (4.16) und mit $(\partial \epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (s. Tab. 6, S. 127) abschätzen zu 10^{-5} K^{-1} bei 77 K. Mit dem linearen thermischen Expansionskoeffizienten $7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [70] liefern MAFIA-Simulationen für den Beitrag der Höhenänderung des Cu-Gehäuses zu $(\partial f_{\text{res}}/\partial T)/f_{\text{res}}$ den Wert $6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ bei 77 K.

Wegen des niedrigen Expansionskoeffizienten von Saphir ($\alpha \approx 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [70]) ist der Einfluß seiner Volumenänderung auf $(\partial f_{\text{res}}/\partial T)/f_{\text{res}}$ um eine Größenordnung schwächer. Mit der für YBCO charakteristischen Temperaturvariation der Eindringtiefe von 100 nm/K und Gl. (4.15) ergibt sich für den durch den unteren Film induzierten Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz ein Wert, $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 77 K, der mit dem durch die Permittivität $\epsilon_r(T)$ verursachten vergleichbar ist. Aufgrund des großen Beitrages der HTSL-Filme ist die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ihrer Eindringtiefe möglich. Dabei dürfen alle anderen, parasitären Effekte allerdings nicht vernachlässigt werden.

Diese parasitären Faktoren können durch Einsetzen zweier Cu-Scheibe anstelle der YBCO-Filme ermittelt werden. Tatsächlich läßt sich die Temperaturvariation der Skintiefe von Kupfer errechnen zu 1 nm/K bei 77 K (s. Abschnitt 4.2.1), ist demnach um zwei Größenordnungen schwächer als die Temperaturänderung der Eindringtiefe von YBCO, d. h. vernachlässigbar. Abb. 4.8 zeigt die Resonanzfrequenz des Saphir-Resonators mit zwei YBCO-Filmen bzw. zwei Cu-Scheiben. Der Unterschied zwischen den zwei dargestellten $f_{\text{res}}(T)$ -Kurven ist lediglich durch die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe der YBCO-Proben gegeben. Die unter Verwendung von Kupfer-Scheiben erhaltene Kurve geht als Korrekturfunktion $f_{\text{kor}}(T)$ in Gl. (4.21) ein. Der Fehler bei der Ermittlung von $\Delta\lambda$ wird vor allem durch diese Korrektur bewirkt. Der relative Fehler in $\Delta\lambda$ beträgt etwa 10 %, das Auflösungsvermögen einige nm bei 77 K und weniger bei tieferen Temperaturen.

Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz unter Verwendung des 2''-Saphir-Resonators wird in Abschnitt 4.3.3 diskutiert. Zur Charakterisierung von Proben mit einer quadratischen Fläche der Kantenlänge 10 mm bei der Frequenz 19 GHz ist ein von N. Klein entwickelter Saphir-Resonator verwandt worden, der in seiner Struktur den anderen hier erläuterten Resonatoren ähnelt, bei dem jedoch nicht nur die Mantelfläche sondern auch die obere Stirnfläche aus OFHC-Kupfer besteht [212]. Dabei ist der Abstand zwischen der oberen Stirnfläche und dem Saphir-Zylinder ausreichend groß gewählt, so daß ihr Beitrag zum Gütefaktor trotz des hohen Oberflächenwiderstandes von Kupfer nicht dominiert.

4.3.2 Rutil-Resonator für orts aufgelöste Messungen

Bei einem dielektrischen Resonator ist das elektromagnetische Feld, wie bereits erwähnt, größtenteils im Inneren des dielektrischen Körpers konzentriert. Bei Resonatoren des in Abb. 4.5 gezeigten Typs mit einem dielektrischen Zylinder auf der zu untersuchenden HTSL-Probe ist das magnetische Feld an der Oberfläche des (unteren) Filmes entsprechend am stärksten innerhalb einer Fläche der Größenordnung der Grundfläche des Zylinders (s. Abb. 4.9). Aufgrund der niedrigen Permittivität von Saphir ($\epsilon_r = 9.3$) ist ein Saphir-Resonator zur Charakterisierung eines großen Teiles der betrachteten Probe geeignet. Rutil zeigt eine um den Faktor 10 höhere Permittivität ($\epsilon_r = 105$ bei 77 K). Wird also der Saphir durch einen Rutil-Zylinder kleineren Durchmessers ersetzt, so können die Verluste des Filmes bei etwa der gleichen Frequenz mit einer höheren räumlichen Auflösung gemessen werden.

Bei dem zur Untersuchung der Homogenität des Oberflächenwiderstandes von 2''-YBCO-Filmen im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Rutil-Resonator besitzt der Rutil-Zylinder einen

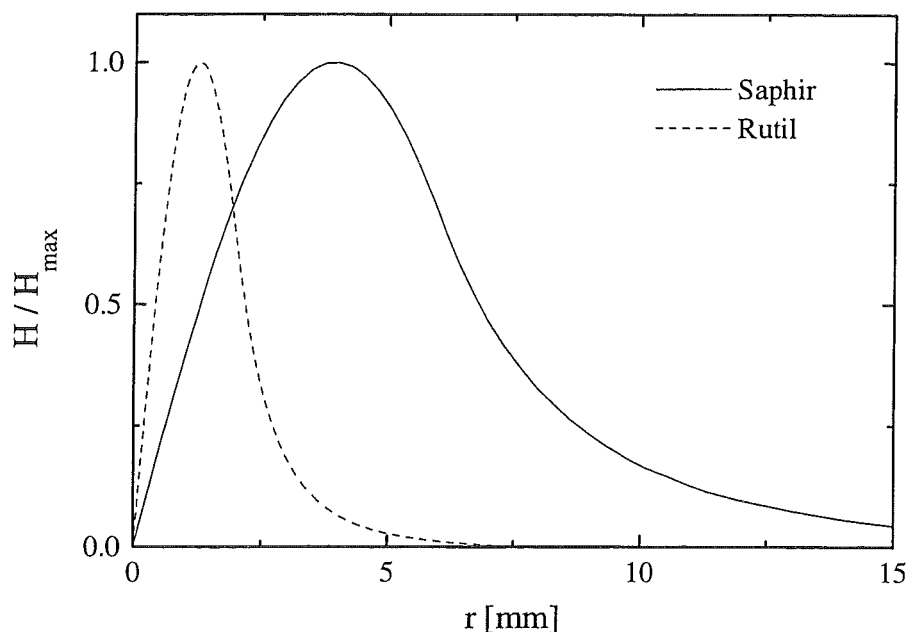


Abb. 4.9. Magnetische Feldstärke an der Oberfläche des unteren Filmes im Fall der TE_{011} -Mode eines Rutil-Resonators im Vergleich zu der eines Saphir-Resonators. Die auf den maximalen Wert normierte Feldstärke ist gegen den Abstand von der Zylinderachse aufgetragen. Die bei der Berechnung der Feldverteilung angenommenen Resonatorabmessungen sind in Tab. 5 angegeben (Zylinderradius: 2 mm beim Rutil-Resonator, 6 mm beim Saphir-Resonator).

Durchmesser von 4 mm und eine Höhe von 2 mm, die Maße des Abschirmgehäuses betragen $d = 15$ mm und $h = 11.3$ mm. Die Resonanzfrequenz der TE_{011} -Mode liegt damit bei 8.6 GHz. Aus der simulierten Verteilung des Feldes an der Filmoberfläche läßt sich das räumliche Auflösungsvermögen abschätzen zu 12 mm^2 . Um den Oberflächenwiderstand an unterschiedlichen Orten messen zu können, wird der Film relativ zum Abschirmgehäuse und zum stets konzentrisch angeordneten Rutil-Zylinder verschoben.

Der Füllfaktor und die verschiedenen Geometriefaktoren des Rutil-Resonators sind in Tab. 5 aufgelistet. Da bei den gewählten Resonatorabmessungen der Geometriefaktor der oberen Stirnfläche um mehr als vier Größenordnungen höher als der des zu charakterisierenden Filmes ist, ist sein Einfluß auf den Gütefaktor selbst bei Verwendung von Kupfer als Stirnflächenmaterial vernachlässigbar. Auch die Mantelfläche ist nur von untergeordneter Bedeutung. Der hohe Verlusttangens von Rutil führt jedoch dazu, daß die Resonatorgüte von 4 K bis nahe der kritischen Temperatur des Filmes durch die Verluste im Dielektrikum und nicht durch die in der Probe dominiert wird. Die Quadrate in Abb. 5.19, S. 159, zeigen den Verlusttangens des verwandten Rutil-Zylinders bei tiefen Temperaturen. Sein Beitrag zu $1/Q_0$ ist etwa $8.3 \cdot 10^{-6}$, $2.8 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-7}$ bei 77 K, 50 K, 10 K und 8.6 GHz ($\kappa \approx 1$). Mit R_s -Werten von 500 $\mu\Omega$, 150 $\mu\Omega$, 100 $\mu\Omega$ liefert ein YBCO-Film durchschnittlicher Qualität einen Beitrag zur inversen Güte von lediglich $3 \cdot 10^{-6}$, $9 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$ bei den gleichen Temperaturen. Entsprechend hoch ist der relative Fehler in R_s , relative Fehler kleiner als 10 % können kaum erzielt werden. Die starke Temperaturabhängigkeit der Permittivität von Rutil (s. Abb. 5.17) macht die Charakterisierung der Eindringtiefe unmöglich. Probleme, die bei der Untersuchung nichtlinearer Effekte aus den hohen Verlusttangenswerten und aus dem Temperaturverhalten der Permittivität resultieren, werden im nächsten Abschnitt angesprochen.

4.3.3 Messung der Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz

Auf der Basis der beschriebenen Saphir- und Rutil-Resonatoren können der Oberflächenwiderstand und die Eindringtiefe von HTSL-Filmen nicht nur bei niedrigen magnetischen Feldstärken ($H \ll 1$ Oe) gemessen werden. Ist jedoch eine Probe bei magnetischen Feldstärken deutlich oberhalb 1 Oe zu charakterisieren, so müssen folgende Faktoren beachtet werden. Nichtlineare Effekte können dazu führen, daß die Resonanzkurve im transmittierten Signal nicht die Lorentz-Form besitzt (s. Abb. 4.10). Aus den Abweichungen von der Lorentz-Form lassen sich zwar (in begrenztem Maße) Rückschlüsse auf die Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz ziehen, die Güte kann aber nicht aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve extrahiert werden [213]. Die im Resonator dissipierte Leistung führt zu einer mit der Feldstärke zunehmenden Erwärmung des gesamten Resonators. Die Zufuhr der Hochfrequenzleistung und die Kühlung des Resonators sind so zu gestalten, daß die Temperatur während einer Messung stabil bleibt. Die Ankopplung an das Feld des Resonators ist derart einzustellen, daß bei gegebener Leistung des eingesetzten Hochfrequenzgenerators möglichst hohe Feldstärken erreicht werden. Leistungsniveaus sind absolut zu messen, um Absolutwerte für die Oberflächenimpedanz und die magnetische Feldstärke zu erhalten.

In Abschnitt 4.1 ist erläutert worden, daß die belastete Resonatorgüte aus dem maximalen Wert der transmittierten Leistung ermittelt werden kann. Nach Gl. (4.13) ist Q_L proportional zu $(P_d/P_v)^{1/2}$, wobei die Proportionalitätskonstante γ durch die Koppelgüten Q_1 und Q_2 gegeben ist: $\alpha = (4/Q_1 Q_2)^{1/2}$. Diese Meßvorschrift setzt nicht die Linearität der Strom-Feld-

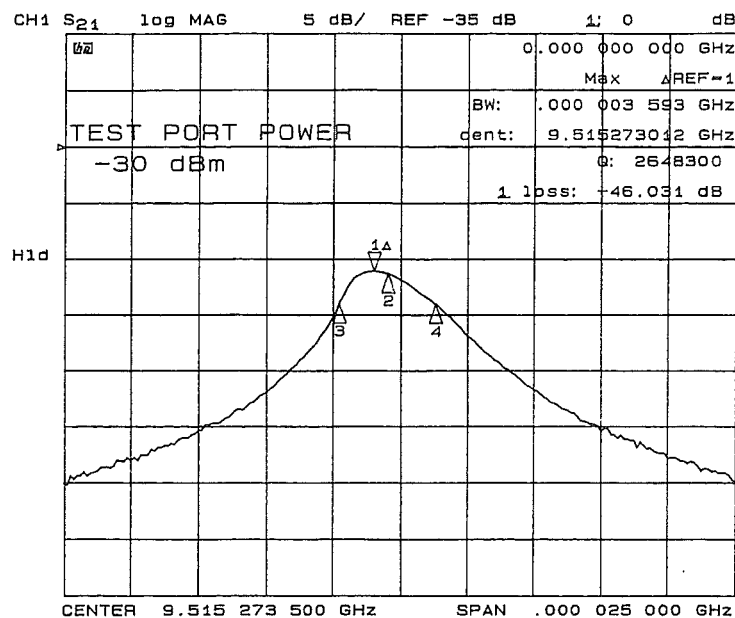


Abb. 4.10. Transmittierte Leistung P_d/P_v als Funktion der Frequenz für die TE_{011} -Mode des 2''-Saphir-Resonators mit zwei YBCO-Filmen. P_d/P_v ist mit Hilfe eines Netzwerkanalysators im Rahmen einer *sweep*-Messung bestimmt worden (unkalibrierte Messung, sweep-Zeit: 30 ms). Die trotz einer niedrigen Eingangsleistung beobachtete Asymmetrie der Resonanzkurve resultiert aus der Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes der zwei YBCO-Filme.

Beziehung voraus und kann somit bei beliebigen Feldstärken angewandt werden. Durch Reflektionsmessungen können die Koppelgüten bestimmt werden, aus Q_1 und Q_2 folgt dann die Proportionalitätskonstante γ . Da die Koppelgüten von der gewählten Eingangsleistung P_v unabhängig sind, kann man γ auch erhalten, indem man bei möglichst niedrigen Leistungsniveaus die belastete Güte aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve im transmittierten Signal extrahiert und zu den entsprechenden P_v - und P_d -Werten in Beziehung setzt. Da Transmissionsmessungen in der Regel genauer sind als Reflektionsmessungen wird hier letztere Vorgehensweise zur Bestimmung von γ gewählt. Die Koppelgüten werden dennoch benötigt, und zwar um die unbelastete Güte Q_0 gemäß Gl. (4.10) aus der belasteten zu berechnen und um die im Resonator dissipierte Leistung P_0 aus der ein- oder ausgekoppelten Leistung zu ermitteln [214]:

$$P_0 = \frac{P_v Q_1}{Q_0} = \frac{P_d Q_2}{Q_0} = \frac{\omega W}{Q_0} \quad (4.22)$$

Während sich der Oberflächenwiderstand des zu untersuchenden HTSL-Filmes aus der unbelasteten Güte ergibt, liefert das Produkt aus der unbelasteten Güte und der dissipierten Leistung den maximalen Wert der magnetischen Feldstärke an der Oberfläche der Probe [197]:

$$H = \alpha \sqrt{P_0 Q_0} \quad (4.23)$$

Der Feldeichfaktor α hängt nur von der Verteilung des Feldes im Resonator ab und wird mit Hilfe des Programmes MAFIA berechnet. In Tab. 5 sind die Werte des Feldeichfaktors des unteren Filmes für die TE_{011} -Mode der zur Charakterisierung von 2''-Filmen eingesetzten Saphir- und Rutil-Resonatoren angegeben. Aus der mit der Leistung bzw. Feldstärke variierenden Frequenz, bei der die transmittierte Leistung maximal ist, erhält man die Eindringtiefenänderung $\Delta\lambda(H) = \lambda(H) - \lambda(0)$.

Zur Messung der vorlaufenden und austretenden Leistung wird nicht ein kontinuierliches Mikrowellensignal verwandt. Ein solches würde den Resonator zu stark erhitzen. Stattdessen wird ein gepulstes Signal mit der Pulslänge τ_{puls} und der Pulsrate f_{puls} benutzt. Je kürzer die Pulslänge und je niedriger die Pulsrate ist, desto geringer ist die dem Resonator während der gesamten Meßzeit $t \gg \tau_{\text{puls}}$ zugeführte Energie. τ_{puls} und f_{puls} werden bei jeder Leistungsmessung so eingestellt, daß sich die Temperatur des Resonators weder mit der Meßzeit noch mit der Eingangsleistung wesentlich ändert ($\Delta T < 0.5$ K). f_{puls} -Werte von etwa 100 Hz reichen in der Regel aus. Für die Pulslänge kann nicht ein beliebig kleiner Wert gewählt werden, da das Feld im Resonator eine endliche Zeit $\tau_{\text{res}} = Q_1/\omega$ braucht, um sich aufzubauen (s. Abschnitt 4.1 und Abb. 4.12). Nur für $\tau_{\text{puls}} > \tau_{\text{res}}$ kann sich ein statischer Zustand einstellen und ist der für die austretende Leistung P_d erhaltene Wert aussagekräftig. Mit $Q_L = 10^6 - 10^7$ und $f = 10$ GHz ergibt sich somit eine minimale Pulslänge von 20 - 200 μs . Thermische Effekte, die sich innerhalb dieser Zeitskala vollziehen (s. Abschnitt 3.4.2), können nicht vermieden werden.

Im Fall des Rutil-Resonators bewirken die hohen Verluste im Rutil-Zylinder und die starke Temperaturabhängigkeit seiner Permittivität i. a. eine deutliche Änderung der Resonanzfrequenz während eines Pulses selbst bei Pulslängen von weniger als 100 μs . Lediglich für Temperaturen unterhalb 10 K sind der Verlusttangens und der Temperaturkoeffizient der Permittivität so niedrig, daß die Resonanzfrequenz wenigstens zur Messung des Oberflächenwiderstandes $R_s(H)$ ausreichend stabil gehalten werden kann.

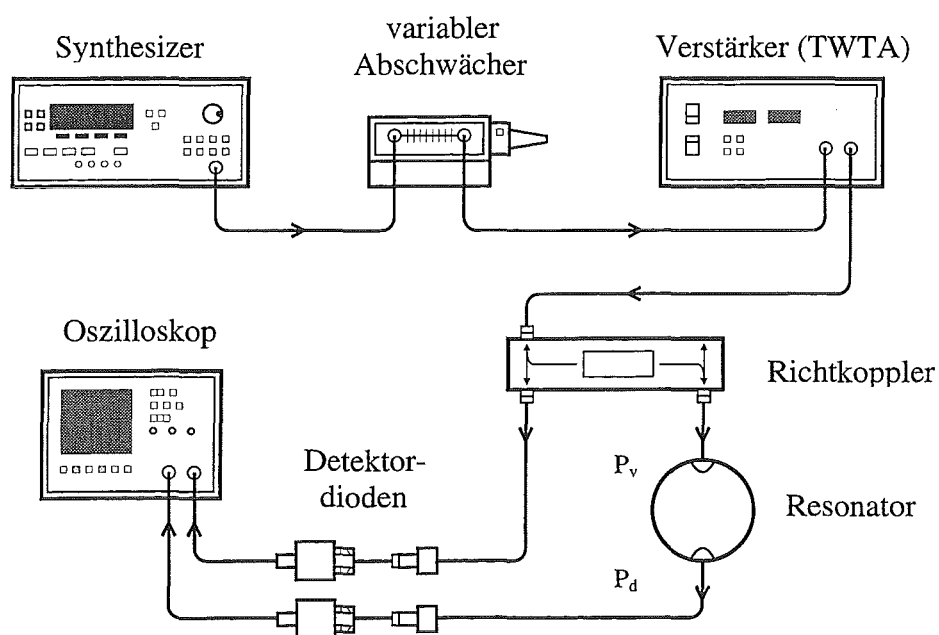


Abb. 4.11. Anordnung zur Messung der gepulsten vorlaufenden (P_v) und austretenden (P_d) Hochfrequenzleistung.

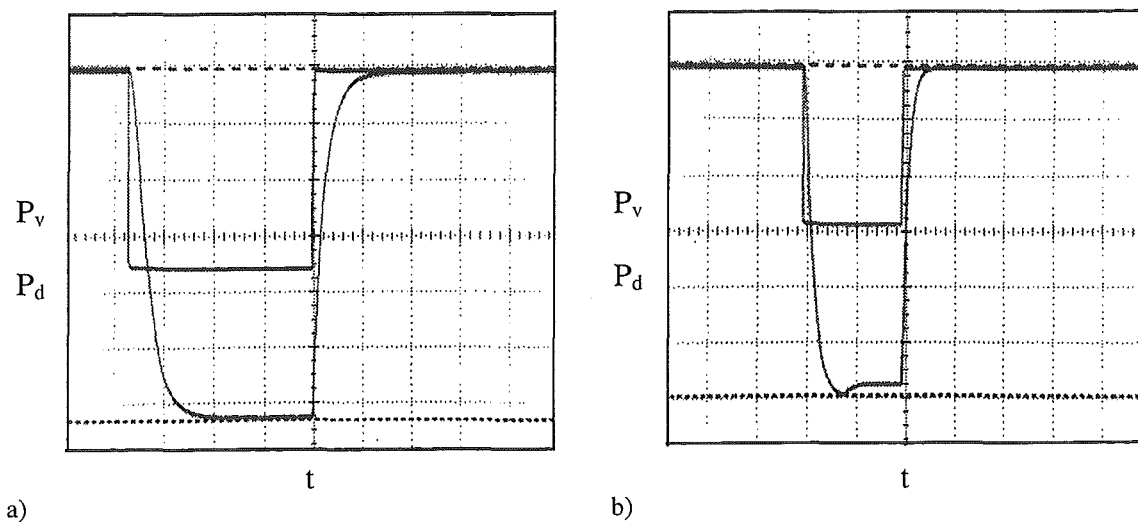


Abb. 4.12. Vorlaufende Leistung P_v (Rechteckpuls) und austretende Leistung P_d als Funktion der Zeit t bei niedrigen (a) und hohen (b) Leistungsniveaus. P_v und P_d sind mittels zweier Detektordioden und eines Oszilloskopes gemessen worden. Die Abszisse ist in Abschnitte der Breite $20 \mu\text{s}$ eingeteilt.

Da die Feldstärke eine Funktion der Zeit ist, treten Nichtlinearitäten nicht gleich nach Anlegen einer Leistung auf, führen sie nicht unmittelbar zu Beginn eines Pulses zu einer Reduktion der Resonatorgüte und entsprechend von P_d . Zeigen die nichtlinearen Effekte - unabhängig von ihrer Natur - ein dynamisches Verhalten, das durch eine Zeitkonstante der Größenordnung der Pulslänge charakterisiert ist, so kann die austretende Leistung nichtmonoton von der Zeit abhängen (s. Abb. 4.12 b)). Je nach der Natur des hierfür verantwortlichen Mechanismus können sich stark variierende Zeitabhängigkeiten ergeben. Umgekehrt kann man aus der Form der $P_d(t)$ -Kurve Informationen über die Dynamik des auftretenden nichtlinearen Effektes gewinnen. Der während eines Pulses beobachtete maximale P_d -Wert wird in die Formeln (4.13) und (4.22) eingesetzt, d. h., der Bestimmung des Oberflächenwiderstandes zugrundegelegt. Dies erlaubt, an unterschiedlichen Proben durchgeführte Messungen miteinander vergleichen zu können. Allerdings kann auf diese Weise der Oberflächenwiderstand unterschätzt werden.

Abb. 4.11 zeigt die zur Bestimmung der Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz aufgebaute Meßanordnung. Ein Synthesizer mit einer Ausgangsleistung von maximal +17 dBm generiert das gepulste Mikrowellensignal. Die Pulshöhe wird mit Hilfe eines variablen Abschwächers (0 - 60 dB) geregelt. Um an der Einkoppelantenne Leistungsniveaus von bis zu einigen Watt erreichen zu können, wird ein 20 W-Wanderfeldröhrenverstärker (*traveling wave tube amplifier*, kurz TWTA) eingesetzt. Die vorlaufende und austretende Leistung werden mit Hilfe eines 20 dB-Richtkopplers, zweier Detektordioden und eines Oszilloskopes ermittelt. Die Dämpfung in den Koaxialkabeln zwischen den Detektordioden und den Koppelantennen wird durch Transmissions- oder Reflektionsmessungen bestimmt.

Um bei gegebener Verstärkerleistung möglichst hohe magnetische Feldstärken im Resonator zu erhalten, wird die Einkopplung kritisch eingestellt. In diesem Fall ist die an der Einkoppelantenne reflektierte Leistung nahezu gleich Null bei der Resonanzfrequenz. Die Auskopplung wird schwach eingestellt. Nach Gl. (4.23) hängt die maximal erreichbare Feldstärke nicht nur von der Eingangsleistung und der Ankopplung sondern auch von der unbelasteten Güte des Resonators ab. Mit dem in dieser Arbeit verwandten 2''-Saphir-Resonator und YBCO-Filmen hoher Qualität lassen sich Q_0 -Werte der Größenordnung 10^6 oder 10^7 bei 77 K bzw. 4 K und somit Feldstärken von bis zu 80 Oe bei 77 K oder von über 200 Oe bei 4 K erzielen. Mit dem Rutil-Resonator lassen sich ähnliche Feldstärken erhalten. Dieser zeigt zwar niedrigere Gütefaktoren, besitzt aber aufgrund der höheren Permittivität des dielektrischen Zylinders einen höheren Feldeichfaktor als der Saphir-Resonator (s. Tab. 5).

Der systematische Fehler bei der Bestimmung der Oberflächenimpedanz und der magnetischen Feldstärke hat viele Ursachen, von denen die wichtigsten sind: die Detektordioden, die sich nur mit einer begrenzten Genauigkeit eichen lassen; die Dämpfung in den Kabeln zwischen den Dioden und den Antennen, die sich aufgrund der Stehwelligkeit in den Kabeln nur auf $\pm 0.05 - 0.3$ dB genau messen läßt; die durch Reflektionsmessungen erhaltenen Koppelgüten, vor allem die Güte der (nahezu) kritischen Kopplung; Fehler bei der Bestimmung der Proportionalitätskonstanten γ und schließlich die begrenzte Temperaturstabilität. Selbst beim Saphir-Resonator können Temperaturschwankungen der Größenordnung 0.5 K zu Änderungen der Resonanzfrequenz von 100 kHz bei 77 K führen. Hieraus resultiert ein Auflösungsvermögen von lediglich 50 nm für die Eindringtiefe bei hohen Feldstärken. Der relative Fehler in R_s beträgt etwa 3 - 6 %. Der Fehler in H läßt sich abschätzen zu 10 - 15 %.

4.3.4 Vergleich mit anderen Meßmethoden

Methoden zur Charakterisierung von HTSL-Proben im Mikrowellenbereich (1 - 100 GHz) sind u. a.: i) dielektrische Resonatortechniken unterschiedlichster Art, ii) Hohlraumresonatoren [215], iii) die Perturbationsmethode [216], iv) planare Resonatoren wie Streifenleitungsresonatoren [214] oder koplanare Resonatoren [217], v) Parallelplattenresonatoren [218] und vi) quasioptische Resonatoren wie hemisphärische offene Resonatoren [219].

Dielektrische Resonatoren, bei denen sich der dielektrische Zylinder in direktem Kontakt mit zwei diesen abschirmenden HTSL-Filmen befindet, vermögen nicht, die Oberflächenimpedanz einzelner Filme zu charakterisieren, wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert worden ist. Um dieses Problem zu umgehen, wird in dieser Arbeit eine asymmetrische Anordnung vorgeschlagen. An der Gesamthochschule Wuppertal ist stattdessen ein Saphir-Resonator entwickelt worden, bei dem die Mantelfläche des Abschirmgehäuses und eine der beiden Stirnflächen aus Niob bestehen, während die andere von dem zu untersuchenden HTSL-Film gebildet wird [220]. Durch einen kleinen Spalt zwischen dem Saphir und der Nb-Abschirmung einerseits und der HTSL-Probe andererseits wird der Film thermisch entkoppelt. Aufgrund des niedrigen Oberflächenwiderstandes von Niob stellt dieser Resonator eine sehr empfindliche Charakterisierungsmethode dar, sein Auflösungsvermögen ist vergleichbar mit dem des hier aufgebauten 2''-Saphir-Resonators ($15 \mu\Omega$ bei 19 GHz [220]). Allerdings erfordert diese Technik ein hohes Maß an mechanischer Stabilität, um durch den Spalt verursachte irreproduzierbare Abstrahlungsverluste zu vermeiden.

Für Frequenzen oberhalb 50 GHz sind dielektrische Resonatoren - unabhängig von der gewählten Geometrie - kaum anwendbar, da infolge der kleinen Resonatorabmessungen Fertigungstoleranzen die Meßgenauigkeit stark degradieren. Für derart hohe Frequenzen eignen sich Hohlraumresonatoren, bei denen eine der Endflächen eines zylindrischen Kupfer-Resonators durch die Probe ersetzt wird. N. Klein et al. [215] haben einen in der TE_{013} -Mode betriebenen Hohlraumresonator entwickelt, mit dem sich der Oberflächenwiderstand kleinflächiger Filme mit einem Auflösungsvermögen von $1 \text{ m}\Omega$ bei 87 GHz bestimmen läßt (diesem Wert entspricht eine Empfindlichkeit von $13 \mu\Omega$ bei 10 GHz unter Voraussetzung einer quadratischen Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes).

Die Perturbationsmethode (s. Abschnitt 4.2.4) wird häufig zur Messung von HTSL-Einkristallen eingesetzt [216]. Sie ermöglicht, die Anisotropie der Oberflächenimpedanz zu untersuchen. Für dünne Schichten ist diese Technik aber nicht geeignet. Planare Resonatoren bestehen im wesentlichen aus einer Streifenleitung der Länge l , die aus dem betrachteten Film photolithographisch hergestellt wird. Die Resonanzfrequenzen dieser Struktur liegen bei $f_n = nc_{ph}/2l$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$ (c_{ph} ist die Phasengeschwindigkeit der Streifenleitung). Zur Vermeidung von Abstrahlungsverlusten wird die Streifenleitung abgeschirmt. Die genaue Form des Resonators und der Abschirmung kann stark variieren. Allen Geometrien ist jedoch eine deutliche Überhöhung des Feldes am Rand des Streifens gemeinsam [214]. Entsprechend liefern die Bereiche des Streifens den größten Beitrag zu den Resonatoreigenschaften, die am stärksten während des Herstellungsprozesses geschädigt worden sind. Im Gegensatz zu planaren Strukturen ermöglichen dielektrische Resonatoren weite Bereiche unbehandelter Filme zu charakterisieren. Parallelplattenresonatoren werden ausführlich in [221] behandelt. Quasioptische Resonatoren sind bereits in Abschnitt 4.2.4 beschrieben worden.

5 Meßergebnisse und Diskussion: Dielektrika

Es werden die Mikrowelleneigenschaften verschiedenster Dielektrika betrachtet: von einkristallinem Al_2O_3 (Saphir), LaAlO_3 , YAlO_3 , TiO_2 (Rutil) und $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (kurz LSAT) sowie polykristallinem, gesintertem Al_2O_3 und $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (kurz BMT). Wie in der Einleitung schon angedeutet, sind diese Materialien nach zwei Kriterien als Gegenstand der Untersuchung ausgewählt worden: nach ihrer (potentiellen) Bedeutung für Mikrowellenbauelemente, insbesondere kryogene Bauelemente auf der Grundlage von Hochtemperatursupraleitern, und nach ihrer Relevanz für das Verständnis der Absorptionsmechanismen in dielektrischen Materialien im allgemeinen.

Die Eigenschaften, die Dielektrika für ihren Einsatz in der Mikrowellentechnik besitzen müssen, resultieren aus den Anforderungen, die an die Mikrowellenbauelemente gestellt werden. Im Falle dielektrischer Resonatoren für Oszillatoren und Filter sind dies: eine hohe Permittivität zwecks Miniaturisierung des Resonators, ein niedriger Temperaturkoeffizient der Permittivität, um einen niedrigen Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz zu erhalten, leichte mechanische Bearbeitbarkeit, niedrige Herstellungskosten und eine hohe thermische Leitfähigkeit [5,7]. Bei planaren HTSL-Bauelementen, wie z. B. Streifen- und Mikrostreifenleitungsresonatoren, darauf basierenden Filtern und Phasenschiebern, bei denen Dielektrika als Substrate für HTSL-Filme verwandt werden, sind Einkristalle erforderlich mit einer niedrigen Permittivität, einer für das epitaktische Wachstum der HTSL-Schichten geeigneten Kristallstruktur, einem hohen Grad an struktureller Perfektion (keine Zwillingsgrenzen), einer hohen mechanischen Belastbarkeit und einer hohen thermischen Leitfähigkeit [222]. Grundsätzlich sind niedrige Verlusttangenswerte notwendig. Inwiefern alle oder nur einige dieser Anforderungen erfüllt werden müssen, hängt von der betrachteten Anwendung ab. Inwieweit die in dieser Arbeit diskutierten Materialien für Mikrowellenbauelemente geeignet sind, wird in den folgenden Abschnitten erläutert. In Tab. 7 sind ihre ϵ_r , $(\partial\epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r$ und $\tan\delta$ -Werte bei Raumtemperatur und 77 K für $f = 10$ GHz aufgelistet.

Nach Kapitel 2 kann eine Vielzahl von Mechanismen zur Absorption elektromagnetischer Wellen in Dielektrika führen. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Absorption bei niedrigen Frequenzen, im kHz- und MHz-Bereich, vorwiegend durch Defekte bestimmt wird, während sie im Infraroten meist intrinsischer Natur ist [36,37]. Es ist also davon auszugehen, daß im Mikrowellenbereich sowohl intrinsische als auch extrinsische Prozesse zu den Verlusten beitragen. Zur Optimierung der Mikrowelleneigenschaften dielektrischer Materialien ist es hilfreich, die untere Grenze der Verluste, die Verluste einer idealen, defektfreien Probe, zu kennen. Eine Möglichkeit, die intrinsischen Verluste zu bestimmen, ist, diese mit Hilfe eines geeigneten Modells zu berechnen. Wie bereits erwähnt, kann im Fall der Alkalihalogenide NaCl, KI, KBr und LiF das auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen basierende Modell von M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der intrinsischen Verluste nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ beschreiben [10]. Wie R. Heidinger und G. Link nachgewiesen haben, kann das SKM-Modell darüberhinaus die intrinsische Absorption in Materialien komplexerer Struktur, nämlich in Saphir und Quarz, erklären [13,50]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden LaAlO_3 - und TiO_2 -

Einkristalle untersucht, u. a. um festzustellen, ob das SKM-Modell auch bei Materialien mit der Perowskit- bzw. Rutilstruktur anwendbar ist. Hierfür eignen sich LaAlO_3 und TiO_2 , da bei diesen die in die Theorie eingehenden Parameter (Phononenfrequenzen) verfügbar sind.

In der Mikrowellentechnik werden häufig polykristalline Materialien (Keramiken) komplizierter chemischer Zusammensetzung verwandt, z. B. $\text{Ba}(\text{Sn,Mg,Ta})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn,Nb})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn,Ta})\text{O}_3$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ oder $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [7]. Die Herstellung polykristalliner Materialien ist weitaus weniger aufwendig und damit kostengünstiger als die von Einkristallen. Durch Dotierung oder Mischung mit anderen Materialien läßt sich die Permittivität, insbesondere der Temperaturkoeffizient der Permittivität, optimieren. Solche Keramiken zeigen jedoch - verglichen mit einkristallinen Materialien einfacher chemischer Zusammensetzung wie beispielsweise Saphir und Rutil - hohe Mikrowellenverluste, die nicht allein durch Phononenprozesse erklärt werden können. Als mögliche Ursachen dieser extrinsischen Verluste kommen Granularität (Korngrenzen) [63,223] und lokale Unordnung der Gitterionen (z. B. der Mg-, Zn- und Ta-Ionen im Fall von BMT und BZT) in Frage. Um den Einfluß lokaler Unordnung auf die Absorption unabhängig von dem der Granularität betrachten zu können, sind die Mikrowelleneigenschaften von einkristallinem LSAT gemessen worden. Die Untersuchung von polykristallinem Al_2O_3 im Vergleich zu Saphir kann zum Verständnis der durch die Korngrenzen bewirkten Verluste beitragen.

	Al_2O_3 (einkr.) a,b	Al_2O_3 (polykr.)	LaAlO_3 (einkr.)	YAlO_3 (einkr.)	TiO_2 (einkr.) a,b	LSAT (einkr.)	BMT (einkr.)
$\epsilon_r(290 \text{ K})$	9.4	≈ 10	24.0	15.8	85	22.8	≈ 25.0
$\epsilon_r(77 \text{ K})$	9.3	≈ 10	23.6	15.4	105	22.6	≈ 25.0
$\tau_e(290 \text{ K}) [\text{K}^{-1}]$	$5 \cdot 10^{-5}$	–	$9 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$-8 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
$\tau_e(77 \text{ K}) [\text{K}^{-1}]$	$2 \cdot 10^{-5}$	–	$\approx 2 \cdot 10^{-5}$	$\approx 2 \cdot 10^{-5}$	$-1.2 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
$\tan\delta(290 \text{ K})$	$6\text{-}15 \cdot 10^{-6}$	$2\text{-}30 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$5\text{-}12 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
$\tan\delta(77 \text{ K})$	$1\text{-}5 \cdot 10^{-8}$	$\approx 4 \cdot 10^{-6}$	$1\text{-}15 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$\approx 1 \cdot 10^{-4}$	$\approx 2 \cdot 10^{-5}$

Tab. 6. Permittivität ϵ_r , Temperaturkoeffizient der Permittivität $\tau_e \equiv (\partial\epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r$ und Verlusttangens $\tan\delta$ der in dieser Arbeit betrachteten Materialien bei Raumtemperatur und 77 K für $f = 10 \text{ GHz}$. Im Fall von Saphir und Rutil gelten die angegebenen Werte nur für die Komponenten senkrecht zur optischen Achse (für elektrische Felder senkrecht zu dieser). Der Verlusttangens ist im Frequenzbereich 6.8 - 10.6 GHz gemessen und unter Annahme einer linearen Frequenzabhängigkeit auf 10 GHz skaliert worden.

5.1 Einkristalline Materialien

5.1.1 Al_2O_3 (Saphir)

Wie bereits erwähnt, ist kein Dielektrikum bekannt, das niedrigere Verlusttangenswerte zeigt als einkristallines Al_2O_3 . Aus diesem Grund wird Saphir häufig als Material für dielektrische Resonatoren sehr hoher Güte eingesetzt. Mittels Bragg-Reflektor-Resonatoren auf der Grundlage von Saphir sind Gütefaktoren größer als $7 \cdot 10^5$ bei 290 K, 9 GHz erzielt worden [6]. Auf Saphir basierende *whispering gallery mode*-Resonatoren können Gütefaktoren von bis zu $2 \cdot 10^7$ bei 77 K, 10 GHz [224] und $8 \cdot 10^6$ bei 77 K, 23 GHz [225] besitzen. Aufgrund einer niedrigen Permittivität von etwa 10, einem hohen Grad an struktureller Perfektion sowie ausgezeichneter mechanischer und thermischer Eigenschaften (s. Abb. 3.13 b)) wird dieses Material auch als Substrat für HTSL-Filme verwandt [222]. Allerdings ist für die Abscheidung epitaktischer HTSL-Schichten auf Saphir eine Pufferschicht zwischen Film und Substrat notwendig, da sich die Kristallstruktur des Saphirs grundlegend von der Perowskitstruktur der HTSL-Materialien unterscheidet.

Die Kristallstruktur des Saphirs hat trigonalen Charakter und besitzt die Symmetrieeigenschaften der C_{3v} -Gruppe. Die Sauerstoffatome sind entsprechend der hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet, wobei die Aluminiumatome $2/3$ der Oktaederlücken ausfüllen. Mit 10 Ionen pro Einheitszelle gibt es 30 Phononenzweige in der Dispersionsrelation, die größtenteils durch Neutronenstreuexperimente bestimmt und ihrer irreduziblen Darstellung zugeordnet werden konnten [226,227].

Die Mikrowelleneigenschaften von einkristallinem Al_2O_3 sind von verschiedenen Autoren untersucht worden [13,50,51,224]. Im Rahmen dieser Arbeit ist ein mit dem Czochralski-Verfahren (s. Fußnote 29) hergestellter Al_2O_3 -Einkristall betrachtet worden (und zwar der zur Messung verschiedener Dielektrika und von $2''$ -YBCO-Filmen benutzte, s. Abschnitte 4.2.1 und 4.3.1). Die Verluste in dieser Probe sind unter Verwendung einer *whispering gallery*-Mode bei 77 K, 23GHz (s. Abschnitt 4.1) und durch Anregung der TE_{011} -Mode in einem Nb-Abschirmgehäuse bei 2 - 4 K, 9.5 GHz (s. Abschnitt 4.2.2) gemessen worden.

Die Permittivität von Saphir ist - der Kristallstruktur entsprechend - anisotrop. Abb. 5.1 zeigt die beiden Komponenten der Permittivität senkrecht ($\epsilon_r^{a,b}$) und parallel (ϵ_r^c) zur optischen Achse (c-Achse) in einem großen Temperaturbereich. Die Temperaturabhängigkeit von $\epsilon_r^{a,b}$ und ϵ_r^c ist typisch für einkristalline Dielektrika: mit wachsender Temperatur steigt die Permittivität schwach an, von 0 K auf 300 K beträgt ihre Zunahme lediglich 1 - 2 %. Dieses Verhalten läßt sich mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Relation (Gl. 2.47) verstehen und auf die Variation der Polarisierbarkeit mit dem Volumen zurückführen [52]. Auch die leichte Zunahme der Steigung der $\epsilon_r(T)$ -Kurven mit wachsender Temperatur (s. Tab. 6) ist nicht ungewöhnlich und kann durch einen Anstieg der ionischen Polarisierbarkeit sowie anharmonischer Beiträge erklärt werden [228,229]. Die Permittivität undotierter Einkristalle ist im gesamten Mikrowellenbereich weder frequenz- noch probenabhängig.

Die Streubreite der in der Literatur veröffentlichten Verlusttangensdaten ist hoch. Beispielsweise geben V. B. Braginsky et al. den an verschiedenen Proben gemessenen $\tan\delta^{a,b}$ -Wert

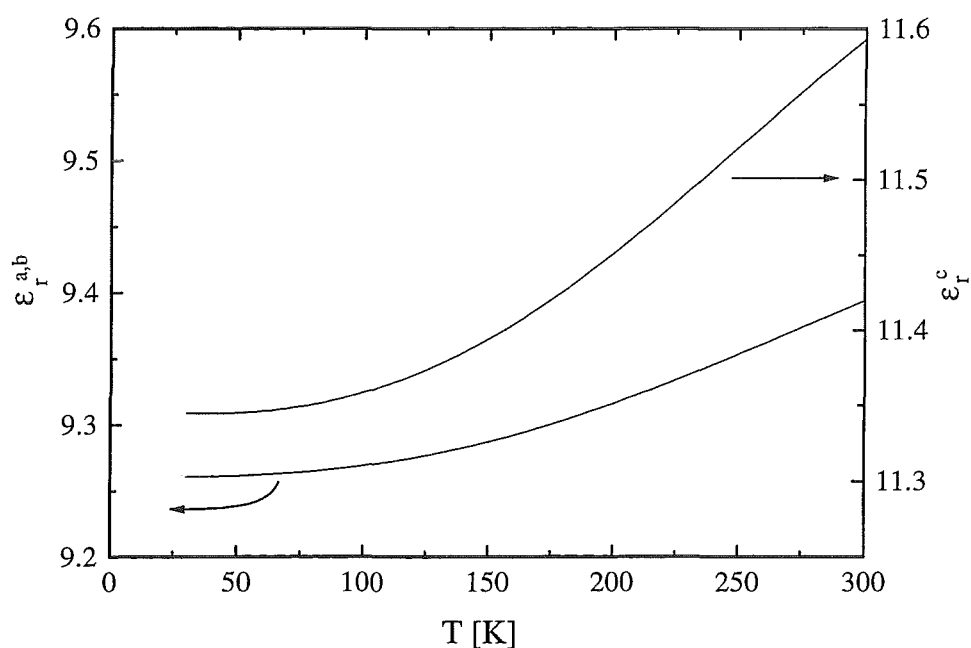


Abb. 5.1. Permittivität von Saphir senkrecht ($\epsilon_r^{a,b}$) und parallel (ϵ_r^c) zur optischen Achse (c-Achse) als Funktion der Temperatur nach R. C. Taber und C. A. Flory [224].

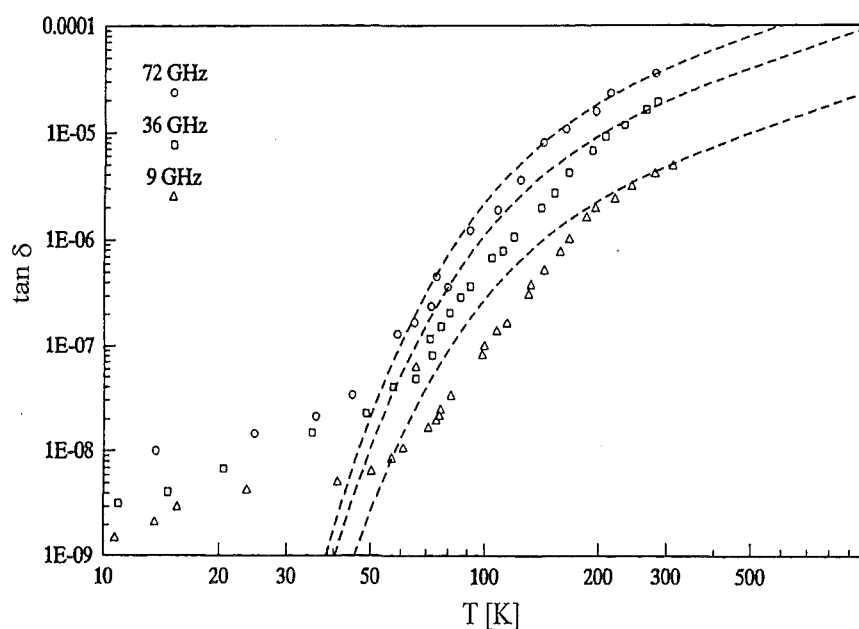


Abb. 5.2. Temperaturabhängigkeit der a,b-Komponente des Verlusttangens einer Saphir-Probe bei verschiedenen Frequenzen. Die Symbole zeigen experimentelle Daten von V. B. Braginsky et al. [51]. Die Kurven sind mit dem auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen basierenden SKM-Modell berechnet worden (aus [13]).

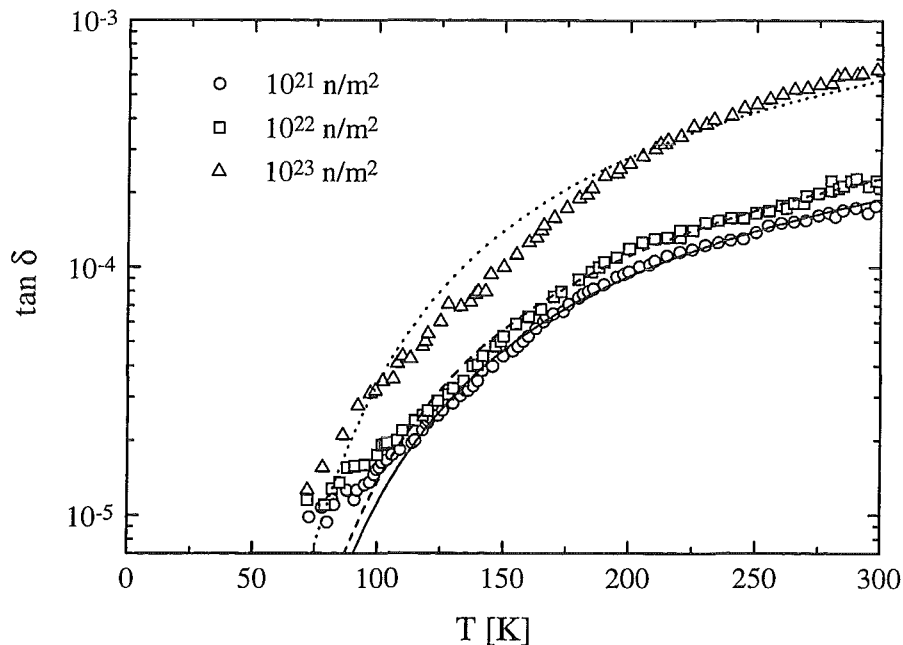


Abb. 5.3. Einfluß von Neutronenbestrahlung auf die Absorption in Saphir. Die Symbole zeigen experimentelle Daten von R. Heidinger für den Verlusttangens $\tan\delta^{a,b}$ von HEMEX-Kristallen, die unterschiedlichen Neutronenflüssen ($E > 0.1$ MeV) ausgesetzt worden sind, bei 145 GHz [50]. Die Kurven sind mit Hilfe des SKM-Modells für verschiedene, temperaturunabhängige Phononenrelaxationsraten berechnet worden: $\gamma = 0.31 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (durchgezogene Kurve), $\gamma = 0.38 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (gestrichelte Kurve) und $\gamma = 1.26 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (gepunktete Kurve).

$6 \cdot 10^{-6}$ für 300 K, 9 GHz an [51], während G. Link bei der gleichen Temperatur und einer ähnlichen Frequenz (13 GHz) für mit unterschiedlichsten Methoden hergestellte Proben stets den $\tan\delta^{a,b}$ -Wert $1.5 \cdot 10^{-5}$ erhalten hat [13]. Die c-Komponente des Verlusttangens ist nach G. Link etwa doppelt so groß. Qualitativ stimmen ihre Ergebnisse zur Dissipation in Saphir jedoch überein. Oberhalb einer von der Qualität des Materials abhängigen Temperatur von etwa 50 K bis 100 K ist der Verlusttangens ($\tan\delta^{a,b}$ und $\tan\delta^c$) probenunabhängig und eine starke Funktion der Temperatur (s. Abb. 5.2). Für $T < 50$ K ist die Temperaturabhängigkeit deutlich schwächer. Die Restverluste $\tan\delta(T=0)$ können um mehr als zwei Größenordnungen von Probe zu Probe variieren, $\tan\delta^{a,b} = 7 \cdot 10^{-10} - 10^{-7}$ bei 4 K, 9 GHz [51]. Für den in dieser Arbeit betrachteten Czochralski-Einkristall konnte der Wert 10^{-8} als obere Grenze von $\tan\delta^{a,b}(T=0)$ bei 9.5 GHz abgeschätzt werden ($\tan\delta^{a,b} = 1.3 \cdot 10^{-7}$ bei 77 K, 23 GHz). Diese Resultate deuten daraufhin, daß oberhalb 100 K die Absorption durch Phononenprozesse bestimmt wird, während sie bei tiefen Temperaturen durch Defekte dominiert wird.

Da die Phononendispersionsrelation des Saphirs größtenteils bekannt ist, kann das in Abschnitt 2.2.2 diskutierte, auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen zwischen energieunscharfen Phononenästen basierende Modell von M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills mit den experimentellen Verlusttangensdaten verglichen werden. Nach dem SKM-Modell ist die stärkste Dämpfung der mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirkenden TO-Phononen im Zentrum der ersten Brillouin-Zone durch Differenzprozesse zwischen transversal akustischen und transversal optischen Phononen gleicher Darstellung an Punkten kleinster Energielücken (meist am Rand der Brillouin-Zone) zu erwarten. Im Fall von Saphir kommt für die

a,b-Komponente des Verlusttangens als aktivstes TO-Phonon am Γ -Punkt das des Charakters E_u mit der Frequenz $\omega_{TO} = 7.26 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ in Frage [47]. Den stärksten Beitrag zur Dämpfung dieses Phonons sollte ein Phononenpaar der Darstellung Λ_3 leisten [13]: $\omega_1 = 6.92 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\omega_2 = 8.15 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = 1.23 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Einsetzen dieser Phononenfrequenzen in den Ausdruck (2.42) liefert mit dem Wert $1.09 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für die Phononenrelaxationsrate γ und mit $\tan\delta^{a,b}(300 \text{ K})$ als einzigen Fitparameter die in Abb. 5.2 gezeigten $\tan\delta(T)$ -Kurven.

Für $T > 200 \text{ K}$ kann die Theorie die experimentellen Daten sehr gut beschreiben. In diesem Temperaturbereich variiert der Verlusttangens näherungsweise quadratisch mit der Temperatur ($\tan\delta \propto T^{1.84}$ bei 300 K) und linear mit der Frequenz. Für $70 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ zeigen die Meßdaten von V. B. Braginsky et al. eine etwas stärkere Temperatur- und Frequenzabhängigkeit ($\tan\delta \propto \omega^{1.7} T^{4.7}$ bei 77 K) als die mit dem SKM-Modell erhaltenen Kurven. Die stärkere Temperaturabhängigkeit könnte durch eine ungeeignete Wahl der in die Theorie eingehenden Parameterwerte, insbesondere des Wertes der Relaxationsrate γ der beiden am Differenzprozeß beteiligten Phononen, begründet sein. Unter der Annahme, daß γ durch Phononenstreuprozesse bestimmt ist, ist der der Berechnung der Verluste zugrundegelegte γ -Wert mit Hilfe der Formel (2.48) aus der Phononenrelaxationsrate von NaCl bei Raumtemperatur abgeschätzt worden. Seine Temperaturabhängigkeit ist aber vernachlässigt worden. Unter Berücksichtigung seiner Temperaturabhängigkeit würde das SKM-Modell eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens liefern, da $\gamma < \Delta\omega$ gilt (s. Gl. (2.49) und Abb. 2.5). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wäre dann besser im Temperaturbereich $70 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$, allerdings etwas schlechter oberhalb 200 K .

Informationen über die Phononenrelaxationsrate von Saphir kann man aus Messungen von R. Heidinger gewinnen [50]. R. Heidinger hat die Mikrowellenabsorption in mit Neutronen bestrahlten HEMEX-Kristallen untersucht²⁷. In Abb. 5.3 ist der Verlusttangens dreier, unterschiedlichen Neutronenflüssen ($E > 0.1 \text{ MeV}$) ausgesetzter Proben als Funktion der Temperatur dargestellt. Für einen Neutronenfluß von etwa 10^{21} n/m^2 sind die Verluste nahezu identisch mit den an unbestrahlten Proben gemessenen. Neutronenflüsse von der Größenordnung $10^{22} - 10^{23} \text{ n/m}^2$ führen zu einer Erhöhung des Verlusttangens im gesamten betrachteten Temperaturbereich, ohne jedoch die Temperaturabhängigkeit der Verluste wesentlich zu verändern. Dieses Resultat läßt sich im Rahmen des SKM-Modells verstehen. Bei der Bestrahlung mit Neutronen werden Defekte (Punktdefekte) im Kristall erzeugt, an denen Phononen gestreut werden (s. S. 21). Je höher der Neutronenfluß ist, desto höher sind die Defektkonzentration, die Phononenrelaxationsrate und damit auch die Verluste. Für einen bestimmten Satz von Phononenfrequenzen läßt sich die Relaxationsrate $\gamma(T)$ mit Hilfe des Ausdruckes (2.42) für den Verlusttangens aus für unterschiedliche Neutronenflüsse gemessenen $\tan\delta(T)$ -Daten eindeutig bestimmen. Auf diese Weise und mit den oben angegebenen Werten für ω_{TO} , ω_1 und ω_2 ist die Relaxationsrate für die von R. Heidinger untersuchten Proben ermittelt worden. Dabei haben sich bei allen drei Kristallen temperaturunabhängige Relaxationsraten ergeben, und zwar $\gamma = 0.31 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für 10^{21} n/m^2 , $\gamma = 0.38 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für 10^{22} n/m^2 und $\gamma = 1.26 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für 10^{23} n/m^2 (s. Abb. 5.3). Daß bei der dem stärksten Neutronenfluß ausgesetzten Probe die Relaxationsrate nicht mit der Temperatur variiert, ist nicht unerwartet. Tatsächlich sollte bei dieser Probe der Beitrag der Defekt-

²⁷ Mit dem Kristallzuchtverfahren HEMEX (HEM steht für *heat exchange method*) werden häufig Saphir-Einkristalle hergestellt [230]. Bei dieser Methode wird der Kristall nicht wie bei der Czochralski-Technik aus der Oberfläche der Schmelze gezogen. Die Kristallbildung findet hingegen auf dem Boden der Schmelze statt.

Streuung zu γ dominieren. Unverstanden ist hingegen, weshalb auch bei der dem schwachen Neutronenfluß von 10^{21} n/m^2 ausgesetzten Probe die Relaxationsrate nicht von der Temperatur abhängt. Da sich ihr Verlusttangens kaum von dem unbestrahlter Einkristalle unterscheidet, sollte die Relaxationsrate bei dieser Probe durch Phononenstreuung bestimmt und somit eine Funktion der Temperatur sein.

Angesichts der Komplexität der Kristallstruktur und der Phonondispersionsrelation von Saphir kann die Theorie von M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills die intrinsische Absorption in diesem Material gut beschreiben. Der extrinsische, bei tiefen Temperaturen dominierende Verlustbeitrag könnte sich mit dem in Abschnitt 2.2.3 erläuterten Modell defektinduzierter Ein-Phonon-Prozesse erklären lassen. Hierauf deuten die schwache Temperaturabhängigkeit und die näherungsweise lineare Frequenzabhängigkeit der Restverluste hin (s. Abb. 5.2). Als Ein-Phononen-Absorption bewirkende Defekte kommen insbesondere Sauerstofflücken und Fremdatome in Frage. G. Link hat eine Korrelation zwischen dem zur Herstellung von Saphir-Einkristallen verwandten Zuchtverfahren, der Sauerstofflückenkonzentration²⁸ und den Restverlusten festgestellt: Czochralski-Einkristalle (s. Fußnote 29) zeigen niedrigere Sauerstofflückenkonzentrationen und niedrigere $\tan\delta(T=0)$ -Werte als HEMEX-Proben [13]. Die Restverluste lassen sich durch Dotieren mit TiO_2 erniedrigen, voraussichtlich da Titan mehr Sauerstoff bindet als Aluminium. Im Fall von mit Chrom dotierten Proben konnte B. M. Garin durch Cr-Verunreinigungen induzierte Ein-Phononen-Prozesse als Ursache extrinsischer Verluste nachweisen [55].

5.1.2 LaAlO_3

Einkristallines LaAlO_3 ist mehrfach als Material für mit HTSL-Filmen abgeschirmte dielektrische Resonatoren und planare HTSL-Hochleistungsfiler vorgeschlagen worden [5, 231]. Die - verglichen mit Saphir - recht hohe Permittivität von etwa 24 ermöglicht eine Miniaturisierung des Bauelementes. Aufgrund niedriger Verlusttangenswerte sind mit LaAlO_3 -Resonatoren Gütefaktoren der Größenordnung 10^5 bei 77 K, 10 GHz erzielt worden. LaAlO_3 wird sehr häufig als Substrat für HTSL-Filme eingesetzt, da seine Kristallstruktur nahezu identisch ist mit der der Hochtemperatursupraleiter (im Fall von YBCO beispielsweise beträgt die Gitterfehlانpassung lediglich 2 %). Ein Nachteil bei der Verwendung von LaAlO_3 als Substrat ist die Anwesenheit von Zwillingsgrenzen in diesem Material, die sich negativ auf das Wachstum der HTSL-Schichten auswirken kann.

LaAlO_3 zeigt die ideal kubische Perowskitstruktur (O_h^1) oberhalb 500 °C. Unterhalb 500 °C nimmt es eine rhombohedrische Form an ($\text{D}_{3d}^6 \equiv \text{R } \bar{3}\text{c}$) [232,233]. Da die rhombohedrische Verzerrung sehr klein ist ($\alpha = 90.1^\circ$), wird die Tieftemperaturphase als pseudokubisch und näherungsweise isotrop angesehen. Das Auftreten von Zwillingsgrenzen hängt mit der strukturellen Transformation zusammen. Die Zwillings Ebenen sind Spiegelebenen senkrecht zu den $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Richtungen der pseudokubischen Perowskitzelle [234,235].

Bis dato sind kaum Informationen über die Mikrowellenabsorption in LaAlO_3 verfügbar [198, 236, 237]. Nach Messungen, die J. Krupka et al. an einigen wenigen LaAlO_3 -Einkristallen bei tiefen Temperaturen durchgeführt haben, können sich die Verluste deutlich (um fast zwei

²⁸ Sauerstofflücken lassen sich im UV-Bereich bei 220 nm als F-Zentren beobachten [238].

Größenordnungen) von Probe zu Probe unterscheiden [237]. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Dissipation durch Defekte beeinflußt oder gar verursacht wird und somit optimiert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von LaAlO_3 -Einkristallen untersucht, die mit unterschiedlichen Techniken hergestellt worden sind, eine unterschiedliche Verzwillingung und Färbung zeigen und demnach Defekte unterschiedlicher Art oder Konzentration besitzen.

Die hier betrachteten Proben sind (100)-orientierte, allseitig polierte Zylinder verschiedenen Durchmessers (15.2 mm oder 7 mm) und unterschiedlicher Höhe (7.6 mm bzw. 3.5 mm). Die Zylinder sind aus mit dem Czochralski- oder dem Verneuil-Verfahren²⁹ gezüchteten Einkristallen geschnitten worden. Die Czochralski-Kristalle sind bei Lucent-Technologies, Bell Labs, [234,240,241] und am Beijing Institut für Physik, Akademie der Wissenschaften Chinas, [242] hergestellt worden (die ersteren werden im folgenden kurz als Lucent-Kristalle, die letzteren als Beijing-Kristalle bezeichnet). Diese Proben sind von der CrysTec GmbH bezogen worden. Die Verneuil-Kristalle sind von der CrysTec GmbH und von der Firma Kristallhandel Kelpin erhalten worden.

Die Proben unterscheiden sich deutlich in ihrer Zwillingsdomänenstruktur (s. Tab. 7 und Abb. 5.4). Bis auf einen der Lucent-Kristalle und einen der Beijing-Kristalle sind alle Proben verzwillingt. Bei den meisten Lucent-Proben und bei einer der Beijing-Proben (Probe B3 in Tab. 7) sind die Zwillingsgrenzen im gesamten Zylinder einheitlich parallel zu den Zylinderendflächen orientiert (s. Abb. 5.4 a), d) und e)). Im Fall der Beijing-Probe B3 ist die Dichte der Zwillingsgrenzen außerordentlich hoch. Dieser Kristall ist mit Thorium dotiert worden (die Menge an ThO_2 beträgt 0.2 wt %). Die Verneuil-Zylinder zeigen mehrere Domänen mit unterschiedlicher Orientierung der Zwillingsgrenzen und von verschiedener Größe. Die Struktur der Zwillingsdomänen und die Konzentration der Zwillingsgrenzen können sich verändern, falls ein Kristall über die Phasenübergangstemperatur von 500 °C hinaus erwärmt und anschließend wieder abgekühlt wird. Die Lucent-Probe L2a ist in einer reinen O_2 -Atmosphäre mit einer Rate von 150 °C/h bis auf 1450 °C erhitzt worden, etwa 8 Stunden bei dieser Temperatur gelassen worden und schließlich wieder mit einer Rate von 150 °C/h abgekühlt worden. Durch diesen Prozeß haben sich in dem zunächst eindomänigen Zylinder mehrere Domänen gebildet. Die Zwillingsgrenzendichte hat sich dabei kaum verändert. Ein aus demselben Kristall wie die Probe L2a geschnittener Zylinder (Probe L2b) ist in einer H_2/Ar -Atmosphäre (50:50 Vol.%) einer ähnlichen Prozedur unterworfen worden (Aufheizen bei 10^{-6} Torr mit der Rate 150 °C/h bis auf 1550 °C, 48 Stunden Tempern bei 1550 °C, Abkühlen bei 10^{-4} Torr mit der gleichen Rate bis Raumtemperatur). Hierbei ist die Probe eindomänig geblieben, während die über den Zylinder gemittelte Konzentration der Zwillingsgrenzen abgenommen hat (vergleiche Abb. 5.4 e) mit Abb. 5.4 f)).

Die untersuchten Proben weisen starke Unterschiede auch in ihrer Färbung auf (s. Tab. 7). Einige der Czochralski- und Verneuil-Kristalle sind farblos, andere sind leicht rosa, leicht gelblich oder gar rot. Farbzentren in LaAlO_3 können aus Leerstellen im La-Untergitter resultieren. Tatsächlich können Farbzentren durch Dotieren mit Thorium unterdrückt werden, wie Y.-C. Chang et al. nachgewiesen haben [242] und die Th-dotierte Beijing-Probe B3 bestätigt.

²⁹ Beim Czochralski-Verfahren wird der Kristall aus einer Schmelze konstanter Temperatur langsam herausgezogen. Bei der Verneuil- oder Flammenschmelz-Methode wird eine Knallgasflamme auf einen Impfkristall gerichtet, auf dem sich eine Flüssigkeitshaut entwickelt. Durch die Kristallhaut hindurch läßt man feinkörniges Pulver rieseln. Bei richtiger Dosierung schmelzen die Pulverteilchen vollständig auf. Sie fallen als Nährstoff in die laufend an der Phasengrenze zum gekühlten Kristall durch Herabziehen des Kristallhalters kristallisierende Flüssigkeit [239].

Proben-Nr.	Zuchtverfahren	Zwillingsgrenzendichte [mm ⁻¹]	Färbung
L1	Czochralski (Lucent)	unverzwillingt	farblos
L2a	Czochralski (Lucent)	6 (eindomänig)	leicht rosa
L2aO	Probe L2a in O ₂ getempert	5 - 6 (mehrdomänig)	rot
L2b	Czochralski (Lucent)	6 (eindomänig)	leicht rosa
L2bH	Probe L2b in H ₂ getempert	4 (eindomänig)	farblos
L3	Czochralski (Lucent)	12 - 16 (eindomänig)	rötlich
B1	Czochralski (Beijing)	unverzwillingt	rot
B2	Czochralski (Beijing)	3 (mehrdomänig)	leicht rosa
B3	Czochralski (Beijing), Th-dotiert (0.2 wt %)	30 - 40 (eindomänig)	farblos
V1	Verneuil	30 - 40 (mehrdomänig)	rötlich
V2	Verneuil	30 - 40 (mehrdomänig)	leicht gelb
V3	Verneuil	60 - 80 (mehrdomänig)	farblos
V4	Verneuil	50 - 60 (mehrdomänig)	farblos

Tab. 7. Zwillingsgrenzendichte und Färbung verschiedener LaAlO₃-Proben. Die Zwillingsgrenzen sind mittels eines optischen Mikroskops in polarisiertem Licht untersucht worden. Die für ihre Konzentration angegebenen Werte sind durch Mittelung über die gesamte Probenoberfläche bestimmt worden. Proben, deren Zwillingsgrenzen einheitlich über das gesamte Volumen orientiert sind, werden als eindomänig bezeichnet im Gegensatz zu mehrdomänigen Proben, die verschiedene Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung der Zwillingsgrenzen zeigen.

Da der Radius des Th⁴⁺-Ions vergleichbar ist mit dem des La³⁺-Ions, werden die Elektronen-defizienzen in den La-Zuständen durch Thorium kompensiert. Gleichfalls bindet Thorium mehr Sauerstoff als Lanthan, was eine Reduktion der O-Leerstellenkonzentration zur Folge hat. Die Farblosigkeit der Probe B3 ließe sich also auch durch eine Abnahme der Zahl der O-Leerstellen erklären und entsprechend die Färbung der undotierten Kristalle durch mit Leerstellen im O-Untergitter zusammenhängenden Farbzentren. Dem widerspricht jedoch die Beobachtung, daß Tempern in Sauerstoff eine deutliche Verfärbung der LaAlO₃-Kristalle bewirkt (die Farbe der Probe L2a hat sich während des oben geschilderten Temperprozesses von einem hellen Rosa zu einem intensiven Rot verändert). Neben La-Leerstellen können auch Fremdatome Farbzentren verursachen. G. W. Berkstresser et al. haben in der Tat beobachtet, daß schwächer gefärbte Kristalle durch Verwendung von La₂O₃-Ausgangspulvern höherer Reinheit hergestellt werden können [234]. Eine einfache Korrelation zwischen der Farbe der hier betrachteten Proben und ihrer Fremdatomkonzentration konnte allerdings nicht festgestellt werden. Bei Lucent Technologies werden i. a. La₂O₃- und Al₂O₃-Pulver der Rein-

Proben-Nr.	Zylindermaße d [mm] x h [mm]	tan δ x 10 ⁶ bei			Frequenz [GHz]
		5 K	77 K	290 K	
L1	7 x 3.5	< 0.2	13.8	17.3	8.6
L2a	15.2 x 7.6	0.8 ⁽¹⁾	7.5 ⁽²⁾	11.3 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
L2aO	15.2 x 7.6	< 0.2 ⁽¹⁾	15 ⁽²⁾	11.6 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
L2b	15.2 x 7.6	0.8 ⁽¹⁾	7.5 ⁽²⁾	11.3 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
L2bH	15.2 x 7.6	2.9 ⁽¹⁾	22.3 ⁽²⁾	15.3 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
L3	15.2 x 7.6	0.4 ⁽¹⁾	5.2 ⁽²⁾	11.3 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
B1	15.2 x 7.6	0.4 ⁽¹⁾	8.8 ⁽²⁾	13.1 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
B2	7 x 3.5	< 0.2	1.1	18	8.6
B3	7 x 3.5	1.0	1.4	17	8.6
V1	15.2 x 7.6	0.4 ⁽¹⁾	5.2 ⁽²⁾	11.3 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
V2	15.2 x 7.6	1.0 ⁽¹⁾	3.3 ⁽²⁾	14.5 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
V3	15.2 x 7.6	0.5 ⁽¹⁾	2.7 ⁽²⁾	12 ⁽²⁾	⁽¹⁾ 4.1 ⁽²⁾ 6.3
V4	7 x 3.5	< 0.2	2.7	17.3	8.6

Tab. 8. Verlusttangens der in Tab. 7 aufgelisteten Proben bei verschiedenen Temperaturen für die angegebenen Frequenzen. Da die Proben unterschiedlich groß sind, konnten ihre Verluste nicht immer bei der gleichen Frequenz gemessen werden.

heit 99.999 % eingesetzt, während am Beijing Institut für Physik in der Regel La_2O_3 und Al_2O_3 mit einer Reinheit von lediglich 99.99 % benutzt wird. Dennoch ist einer der (undotierten) Beijing-Kristalle (Probe B2 in Tab. 7) fast farblos, während eine der (ungetemperten) Lucent-Proben (L3) rötlich gefärbt ist.

An zwei der in Tab. 7 aufgelisteten Proben, am Lucent-Kristall L1 und am Verneuil-Kristall V3, ist die Konzentration von Verunreinigungen mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation) analysiert worden [243]. Im Fall der Probe L1 ist Ir als einzige Spurenverunreinigung nachgewiesen worden (1.1 ppm-wt). Bei der Probe V3 konnten verschiedene Elemente mit Konzentrationen im ppm-Bereich detektiert werden (B: 135 ppm-wt, Na: 3.5 ppm-wt, Mg: 1.6 ppm-wt, Cr: 0.9 ppm-wt, Pb: 0.3 ppm-wt). In Tab. 9 sind weitere mittels ICP-MS erhaltene Analysenergebnisse für Proben zusammengefaßt, die bei Lucent Technologies mit La_2O_3 - und Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Reinheit hergestellt worden sind. Auf diese Daten wird später eingegangen. Es sei bemerkt, daß beim verwandten Analyseverfahren die Nachweisgrenze stark von Element zu Element variieren kann. Leichte Elemente, wie z. B. Li, Na oder K, sind in der Regel schwerer zu detektieren als beispiels-

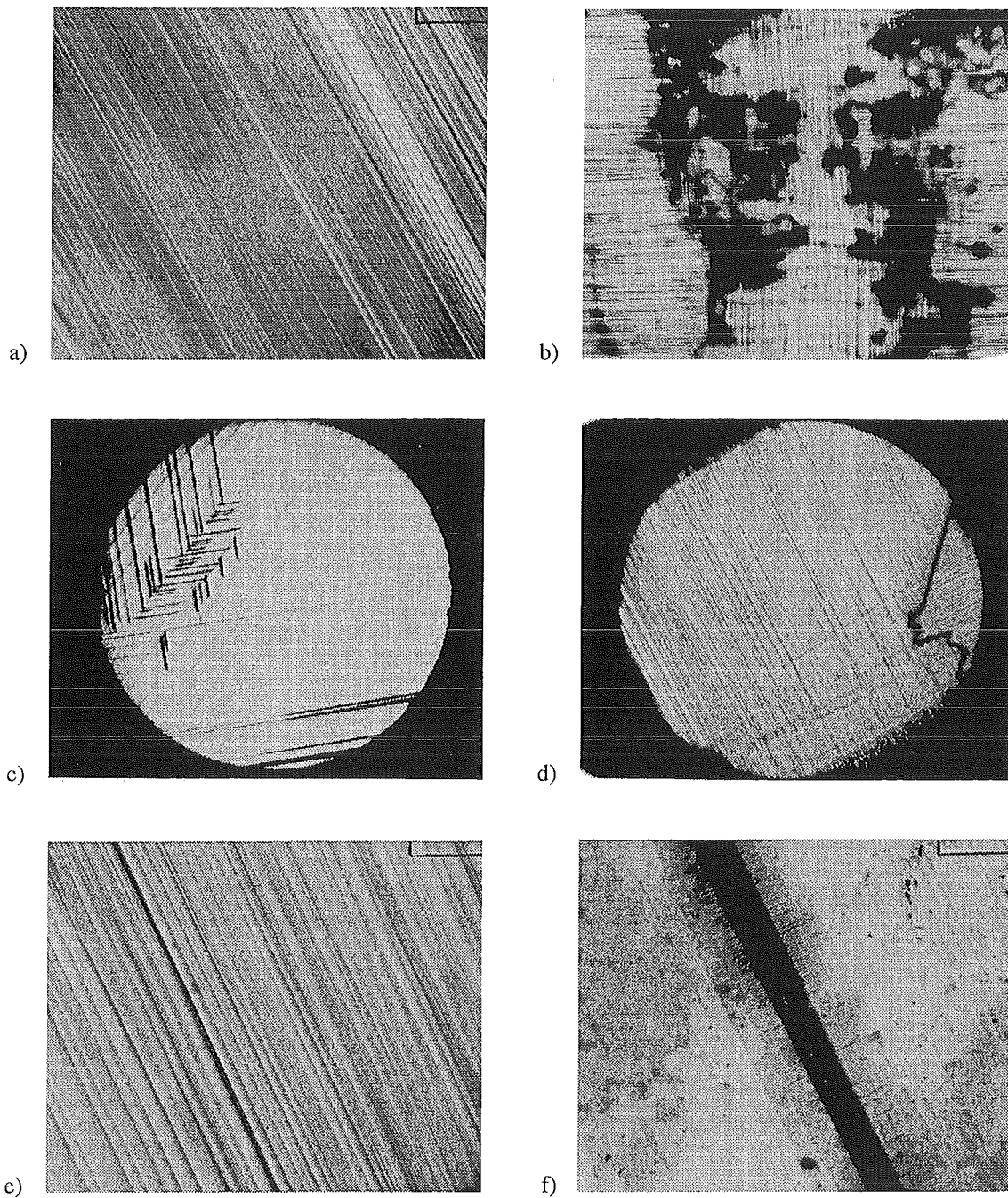


Abb. 5.4. Struktur der Zwillingsdomänen in verschiedenen, mit dem Czochralski- und dem Verneuil-Verfahren hergestellten LaAlO_3 -Kristallen in polarisiertem Licht (Breite x Höhe = 8.3 mm x 7 mm): a) eindomäniger Lucent-Czochralski-Kristall L3; b) mehrdomäniger Verneuil-Kristall V1; c) undotierter Beijing-Czochralski-Kristall B2; d) Th-dotierter Beijing-Czochralski-Kristall B3; e) Lucent-Czochralski-Kristall L2b vor dem Tempern in H_2 ; f) Lucent-Czochralski-Kristall L2b nach dem Tempern in H_2 . Der dunkle Streifen in der Mitte des Bildes f) ist eine rißartige Struktur, die während des Temperprozesses zwischen den Stellen entstanden ist, an den der Zylinder festgehalten wurde. In der unmittelbaren Umgebung dieser Struktur ist die Zwillingsgrenzenkonzentration sehr hoch. Dieser Bereich ist bei der Bestimmung der über den gesamten Zylinder gemittelten Zwillingsgrenzendichte (s. Tab. 6) nicht berücksichtigt worden.

weise Seltene Erden (die Nachweisgrenze kann bei leichten Elementen bei bis zu 70 ppm-wt liegen, bei Seltenen Erden hingegen weniger als 0.08 ppm-wt betragen).

Die Mikrowelleneigenschaften der zylinderförmigen Proben sind mit Hilfe des in Abschnitt 4.2.1 erläuterten dielektrischen Resonators aus den Frequenzen und Gütefaktoren verschiedener TE_{0np} -Moden sowie der Hybridmode HE_{211} bestimmt worden. Der Verlusttangens der Probe B1 ist auch im Submillimeterwellenbereich, und zwar mittels des in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Spektrometers, gemessen worden. Abb. 5.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Permittivität einer der Proben (L2a) bei ungefähr 6 GHz. Die durch Anregen der TE_{012} -Mode (6.3 GHz) gewonnenen $\epsilon_r(T)$ -Daten stimmen mit den unter Verwendung der HE_{211} -Mode (6.1 GHz) erhaltenen überein. Dies bedeutet, daß die Permittivität im Rahmen des Meßfehlers isotrop ist, da bei der gewählten Hybridmode das elektrische Feld eine starke Komponente parallel zur Zylinderachse besitzt, während bei TE_{0np} -Moden das elektrische Feld grundsätzlich senkrecht zur Zylinderachse orientiert ist. Die Richtungsunabhängigkeit der Permittivität ist angesichts der nahezu isotropen Struktur von $LaAlO_3$ nicht unerwartet. Die gezeigte $\epsilon_r(T)$ -Kurve unterscheidet sich auch nicht von der bei einer anderen Frequenz, mittels der TE_{011} -Mode bei 4.1 GHz, gemessenen. Dieses Resultat deutet darauf hin, daß die Permittivität nicht durch Defekte beeinflusst wird, denn nur Defekte können im Mikrowellenbereich eine Dispersion der Frequenz bewirken (s. Abschnitt 2.3.1). Tatsächlich ist die dargestellte $\epsilon_r(T)$ -Kurve bei allen Proben beobachtet worden.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität, die schwache Zunahme um etwa 2 % von 23.6 bei tiefen Temperaturen auf 24.0 bei Raumtemperatur, ist vergleichbar mit der der Permittivität von Saphir (s. Abb. 5.1) und charakteristisch für einkristalline Dielektrika. Wie schon erwähnt worden ist und G. A. Samara speziell im Zusammenhang mit $LaAlO_3$ diskutiert hat, ist dieses Verhalten eine Folge der Variation der Polarisierbarkeit mit dem Volumen [52]. Der Temperaturkoeffizient der Permittivität $(\partial\epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r$ von $LaAlO_3$ bei Raumtemperatur beträgt ca. $9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und ist somit etwas größer als der von Saphir (s. Tab. 6). Dies läßt sich durch unterschiedliche Werte der ionischen Polarisierbarkeit und anharmonischer Beiträge erklären [228,229]. Ungewöhnlich an der Permittivität von $LaAlO_3$ ist lediglich die leichte Abnahme mit steigender Temperatur von 4 K bis 50 K. Es sei allerdings daran erinnert, daß der zur Bestimmung von $\epsilon_r(T)$ angenommene thermische Expansionskoeffizient nicht notwendigerweise für diesen Temperaturbereich gültig sein muß (s. Abschnitt 4.2.1). Voraussichtlich realistischer wäre, die thermische Expansion bei sehr tiefen Temperaturen zu vernachlässigen. Dann würde die beobachtete monotone Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz eine monotone Temperaturvariation der Permittivität liefern.

Abb. 5.6 a) und b) zeigen die für Lucent-Czochralski-, Beijing-Czochralski- und Verneuil-Kristalle typischen Temperaturabhängigkeiten des Verlusttangens im Mikrowellenbereich. Die in den zwei Diagrammen dargestellten Verlusttangensdaten sieben verschiedener Proben sind aufgrund der unterschiedlichen Zylindergrößen (s. Tab. 8) bei zwei verschiedenen Frequenzen gemessen worden, nämlich bei 6.3 GHz und 8.6 GHz. Im Fall der Probe L3 ist die Richtungsabhängigkeit der Verluste durch Vergleich der mit der TE_{012} -Mode und der Hybridmode HE_{211} erhaltenen Ergebnisse untersucht worden. Wie bei der Permittivität ist keine Anisotropie festgestellt worden.

Aus Abb. 5.6 a) und b) ist ersichtlich, daß die Mikrowellenabsorption in $LaAlO_3$ i. a. stark probenabhängig ist. Dennoch zeigen für $T > 150 \text{ K}$ die meisten der betrachteten Kristalle die gleichen Verlusttangenswerte. Bei diesen Proben nimmt $\tan\delta$ monoton, nahezu linear mit

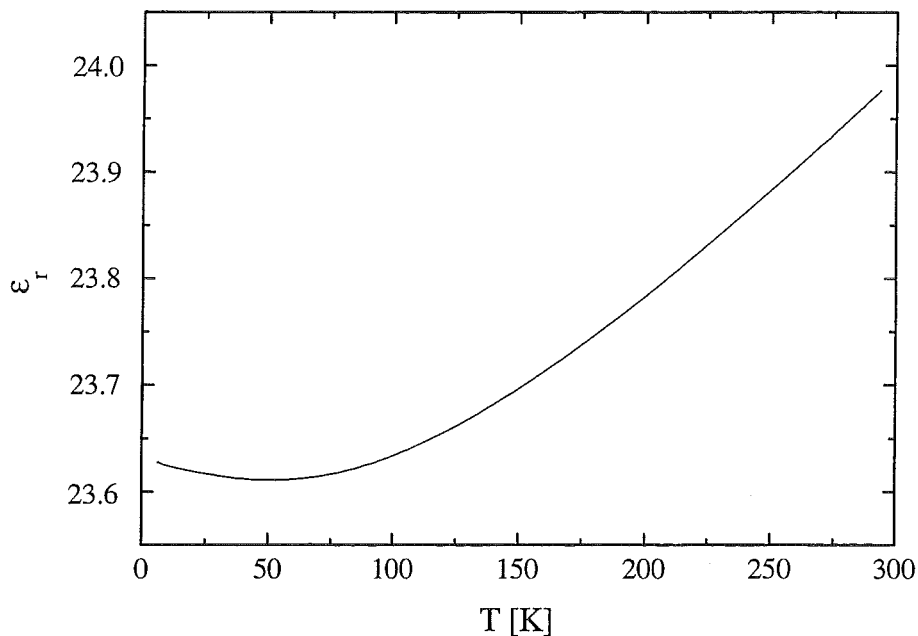
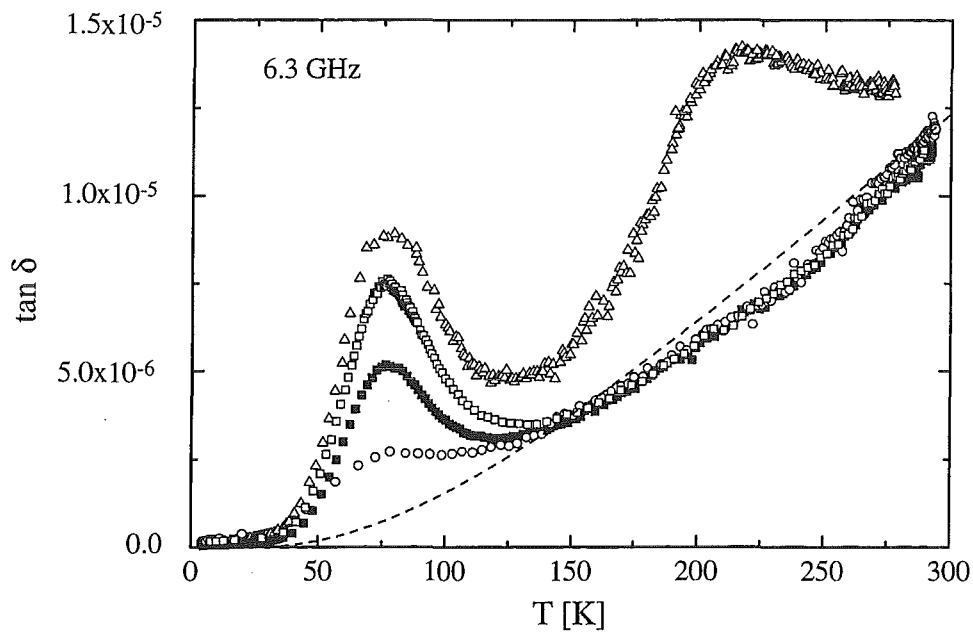


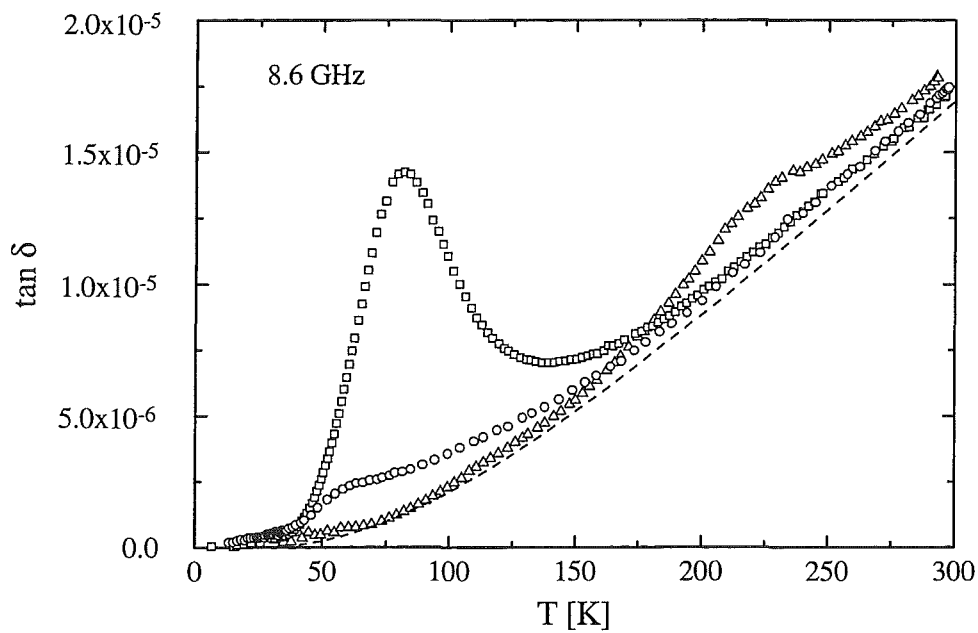
Abb. 5.5. Temperaturabhängigkeit der Permittivität von LaAlO_3 . $\epsilon_r(T)$ ist aus der Resonanzfrequenz der dielektrischen TE_{012} -Mode (6.3 GHz) unter Berücksichtigung der thermischen Expansion bestimmt worden. Für den thermischen Expansionskoeffizienten ist im gesamten Temperaturbereich der Wert 9.2 ppm/K verwandt worden [244].

fallender Temperatur von $1.2 \cdot 10^{-5}$ bei 295 K auf $4 \cdot 10^{-6}$ bei 150 K und 6.3 GHz ab. Außerdem variieren die Verluste näherungsweise linear mit der Frequenz. In Abb. 5.7 a) sind $\tan\delta(T)$ -Daten einer dieser Proben (L2a) für zwei verschiedene Frequenzen dargestellt. Die Raumtemperaturverluste von L2a sind in Abb. 5.11 (im Inset) gegen die Frequenz aufgetragen. Höhere $\tan\delta$ -Werte besitzen im betrachteten Temperaturbereich lediglich die Beijing-Kristalle (Dreiecke in Abb. 5.6 a) und b)), einige wenige Verneuil-Kristalle und die in Wasserstoff getemperte Lucent-Probe L2bH (s. Abb. 5.8). Im Fall dieser Kristalle ist die Temperaturabhängigkeit durch ein breites Maximum bei etwa 200 K charakterisiert. Dessen Höhe ist stark probenabhängig. Das höchste Maximum ist bei der unverzwilligten Beijing-Probe B1 beobachtet worden. Ihre $\tan\delta(T)$ -Daten werden in Abb. 5.7 b) für zwei verschiedene Frequenzen gezeigt.

Für $T < 150$ K ist die Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenverluste durch ein Maximum bei ca. 70 K charakterisiert. Obgleich dieses Maximum schmäler als das bei 200 K ist, weisen beide ähnliche Eigenschaften auf. Ihre Höhe ist - im Gegensatz zu ihrer Form und Lage - probenabhängig. Mit ansteigender Frequenz verschieben sie sich zu höheren Temperaturen hin, werden sie breiter und niedriger. Die höchsten Tieftemperaturmaxima sind bei den in Sauerstoff bzw. Wasserstoff getemperten Proben gemessen worden (s. Tab. 8). Ähnlich hohe Maxima zeigen der unverzwilligte Lucent-Czochralski-Kristall L1 (Quadrate in Abb. 5.6 b)) und der unverzwilligte Beijing-Czochralski-Kristall B1. Bei 77 K beträgt der Verlusttangens dieser beiden Proben $1.4 \cdot 10^{-5}$ bei 8.6 GHz bzw. $9 \cdot 10^{-6}$ bei 6.3 GHz. Verneuil-Material liefert in der Regel niedrigere Maxima als Czochralski-Material. Der niedrigste Verlusttangenswert bei 77 K, nämlich 10^{-6} bei 8.6 GHz, ist jedoch im Fall eines Beijing-Czochralski-Kristalls erhalten worden (B2, Dreiecke in Abb. 5.6 b)). Bei dieser Probe, deren Verzwilligung - wie bei den Verneuil-Kristallen - mehrdomänig ist, ist der Verlusttangens im gesamten Tempera-

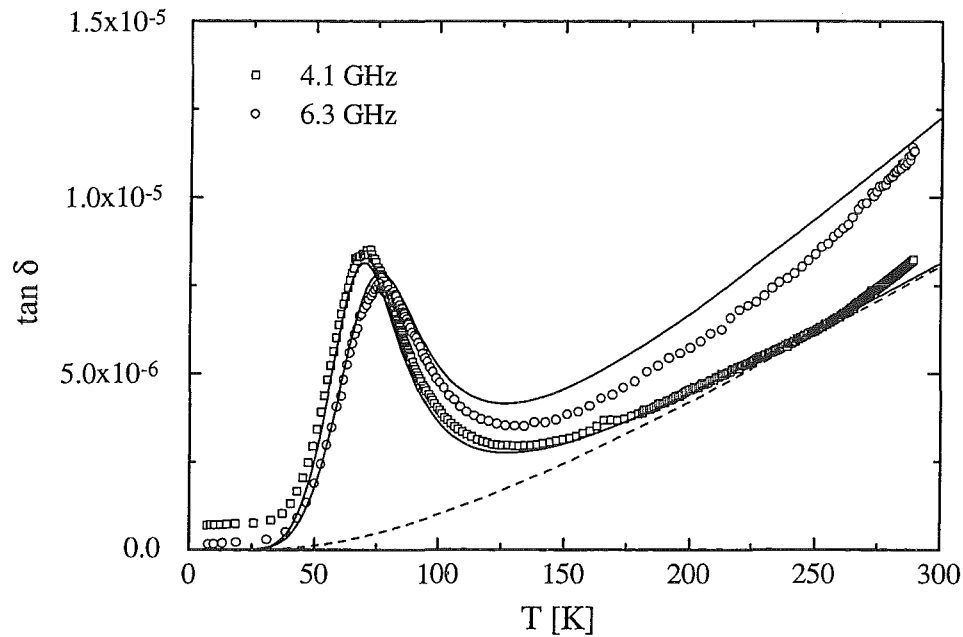


(a)

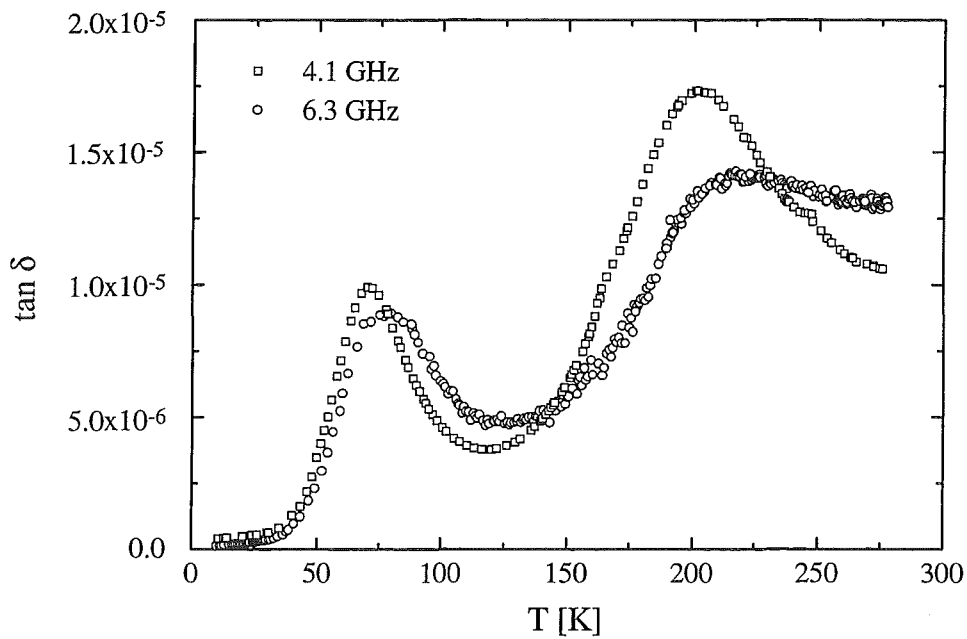


(b)

Abb. 5.6. Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens von Beijing-Czochralski-Kristallen (Probe B1: Dreiecke im oberen Diagramm, Probe B2: Dreiecke im unteren Diagramm), von Lucent-Czochralski-Kristallen (Probe L2a: offene Quadrate oben, Probe L3: gefüllte Quadrate oben, Probe L1: Quadrate unten) und von Verneuil-Kristallen (Probe V3: Kreise oben, Probe V4: Kreise unten) bei 6.3 GHz (a) bzw. 8.6 GHz (b). Die gestrichelten Kurven sind unter Voraussetzung von Zwei-Phononen-Differenzprozessen berechnet worden.



(a)



(b)

Abb. 5.7. Verlusttangens der Lucent-Czochralski-Probe L2a (a) und der Beijing-Czochralski-Probe B1 (b) als Funktion der Temperatur bei zwei verschiedenen Frequenzen. Die gestrichelte Kurve in Diagramm a) ist mit dem auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen basierenden SKM-Modell für die Frequenz 4.1 GHz berechnet worden. Die durchgezogenen Kurven sind unter Betrachtung sowohl von Phononenprozessen als auch von Defektdipolrelaxation für beide Frequenzen ermittelt worden.

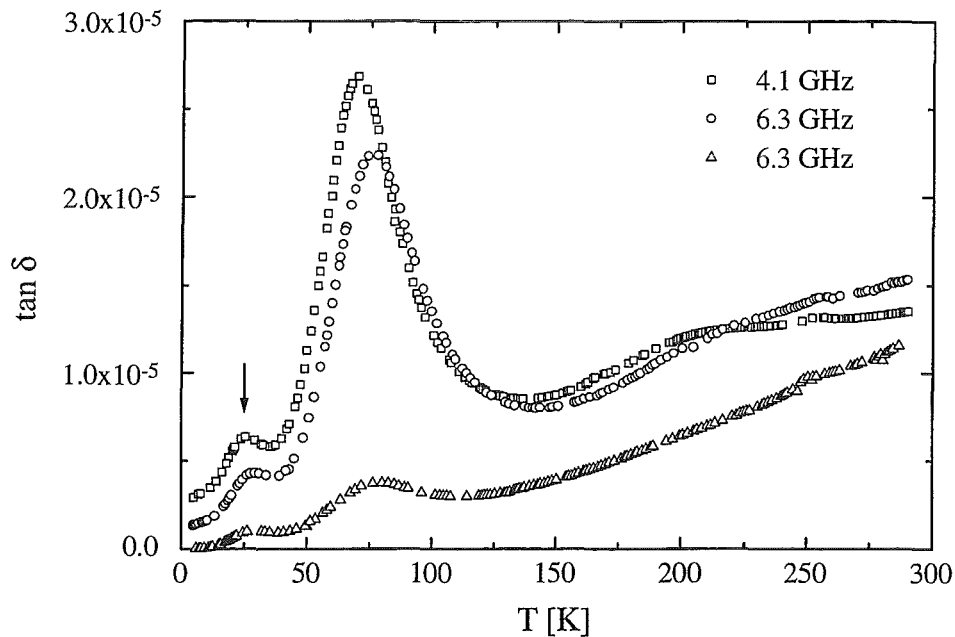


Abb. 5.8. Einfluß von Wasserstoff auf die Verluste in LaAlO_3 . Die Quadrate und Kreise zeigen den Verlusttangens der Lucent-Probe L2b nach dem Tempern in Wasserstoff bei zwei verschiedenen Frequenzen (vor dem Tempern sind ihre $\tan \delta$ -Werte gleich denen der Probe L2a gewesen, s. Abb. 5.7 a)). Die Dreiecke stellen den Verlusttangens des in Wasserstoff gezüchteten Lucent-Kristalls L9 bei 6.3 GHz dar. Das Maximum in der Temperaturabhängigkeit der Verluste bei etwa 25 K ist nur im Fall dieser zwei Proben beobachtet worden.

turbereich, von 5 K bis 300 K, eine monotone Funktion der Temperatur. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Höhe des Maximums bei 70 K mit der Verzwilligung korreliert ist: je höher die Dichte der Zwillingsgrenzen ist und je kleiner die Zwillingsdomänen sind, desto niedriger sind die Verluste bei 70 K. Diese Relation ist allerdings sehr grob, da Proben mit vergleichbarer Zwillingsgrenzenstruktur recht unterschiedliche $\tan \delta$ -Werte besitzen können (vergleiche Tab. 7 mit Tab. 8).

Ein drittes Maximum tritt bei der Temperatur 25 K auf (s. Abb. 5.8). Es ähnelt in Form und Frequenzverhalten den anderen Maxima. Es ist lediglich bei zwei Proben beobachtet worden, nämlich bei der in Wasserstoff getemperten Probe L2bH und bei einer in Wasserstoff gezüchteten Lucent-Probe (Probe L9 in Tab. 9). Da bis auf L9 alle in dieser Arbeit untersuchten Kristalle in O_2 -Atmosphären mit geringem H_2 -Gehalt hergestellt worden sind, scheint das Maximum bei 25 K offenbar mit der Präsenz von Wasserstoff im Kristallgitter zusammenzuhängen.

Für $T < 10$ K ist der Verlusttangens stets temperaturunabhängig. Die stark probenabhängigen Restverluste ($\tan \delta = 4 \cdot 10^{-7} - 2.9 \cdot 10^{-6}$ bei 5 K und 4.1 GHz, s. Tab. 8) sind nicht mit der Höhe der Maxima bei 70 K bzw. 200 K korreliert und stehen demnach nicht mit den Zwillingsgrenzen in Beziehung. Ebenso konnte keine Relation zwischen den Restverlusten und der Farbe der Kristalle festgestellt werden. Tatsächlich gibt es im gesamten betrachteten Temperaturbereich keinen nachweisbaren Zusammenhang zwischen der Färbung und der Absorption (s. Tab. 7 und 8). Die höchsten Verlusttangenswerte im Limes verschwindender Temperatur zeigt die in Wasserstoff getemperte Probe ($\tan \delta = 2.9 \cdot 10^{-6}$ bei 4.1 GHz). Der in Wasserstoff gezüchtete Kristall besitzt neben einem niedrigeren 25 K-Maximum auch niedrigere Restver-

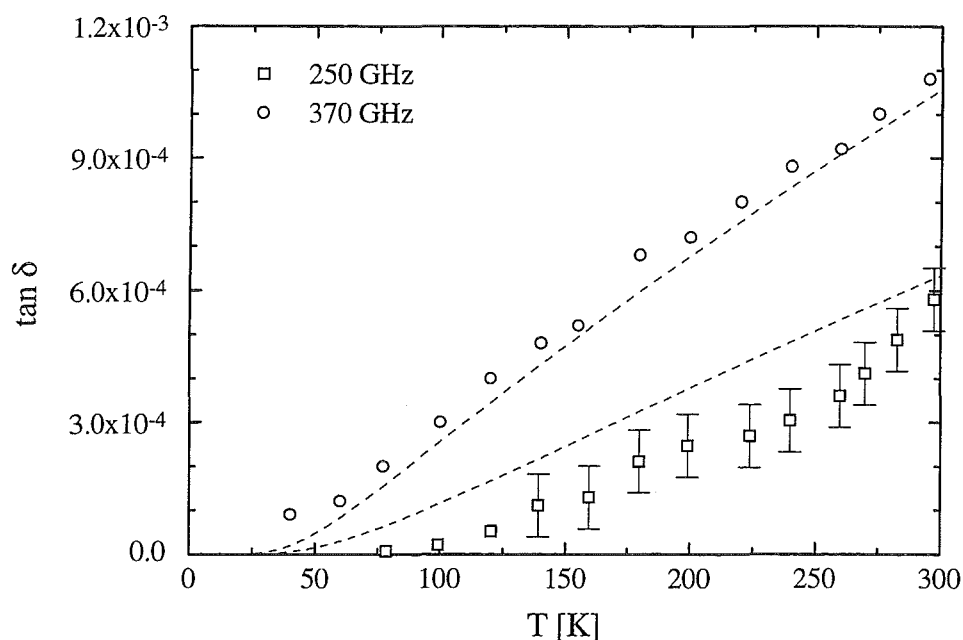


Abb. 5.9. Verlusttangens der Beijing-Czochralski-Probe B1 für zwei Frequenzen im Submillimeterwellenbereich (Symbole). Die Balken geben den Fehler bei der 250 GHz-Messung an. Die gestrichelten Kurven sind unter Voraussetzung von Zwei-Phononen-Differenzprozessen für beide Frequenzen berechnet worden.

luste (s. Abb. 5.8). Bemerkenswert ist ferner, daß $\tan\delta(T=0)$ im Fall der Th-dotierten Beijing-Probe B3 ausgesprochen hoch ist ($\tan\delta = 10^{-6}$ bei 8.6 GHz), deutlich höher als bei dem unter gleichen Bedingungen hergestellten aber nicht dotierten Beijing-Kristall B2, obwohl beide Proben für $T > 50$ K ähnliche Verlusttangenswerte haben. Bei allen Proben variieren die Restverluste mit der Frequenz. Wie man aus Abb. 5.7 a) und b) ersieht, nehmen sie mit ansteigender Frequenz ab. Genauer über die Frequenzabhängigkeit von $\tan\delta(T=0)$ kann aufgrund der begrenzten Meßgenauigkeit nicht ausgesagt werden. Bei 8.6 GHz oder höheren Frequenzen sind die Restverluste in den meisten Proben deutlich unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des verwandten Meßsystems.

Im Submillimeterwellenbereich konnte die Absorption nur an einer Probe, dem unverzwillingten Kristall B1, gemessen werden, da bei allen anderen die Meßgenauigkeit durch die Zwillingsgrenzen oder (im Fall von Proben kleinen Durchmessers) durch die Zylindermantelfläche zu stark beeinträchtigt wird (s. Abschnitt 4.2.3). In diesem Frequenzbereich konnte die Probenabhängigkeit der Verluste also nicht untersucht werden. Die Symbole in Abb. 5.9 zeigen den Verlusttangens von B1 als Funktion der Temperatur bei 250 GHz und 370 GHz. Für Submillimeterfrequenzen ist der Verlusttangens dieser Probe offensichtlich eine monotone Funktion der Temperatur, während er im Mikrowellenbereich durch ausgeprägte Maxima bei 70 K und 200 K charakterisiert ist (vergleiche Abb. 5.9 mit Abb. 5.7 b)). Die Frequenz-abhängigkeit der Submillimeterwellenverluste ist etwas stärker als linear.

Die in einem großen Temperatur- und Frequenzbereich erhaltenen Meßergebnisse legen nahe, daß die Absorption in LaAlO_3 durch wenigstens zwei verschiedene Mechanismen bestimmt wird: durch Zwei-Phononen-Differenzprozesse und durch die Relaxation von Defektdipolen. Für Phononenprozesse typisch sind die für $T > 150$ K bei den meisten Kristallen beobachtete Probenunabhängigkeit, monotone Temperatur- und lineare Frequenzabhängigkeit der Mikro-

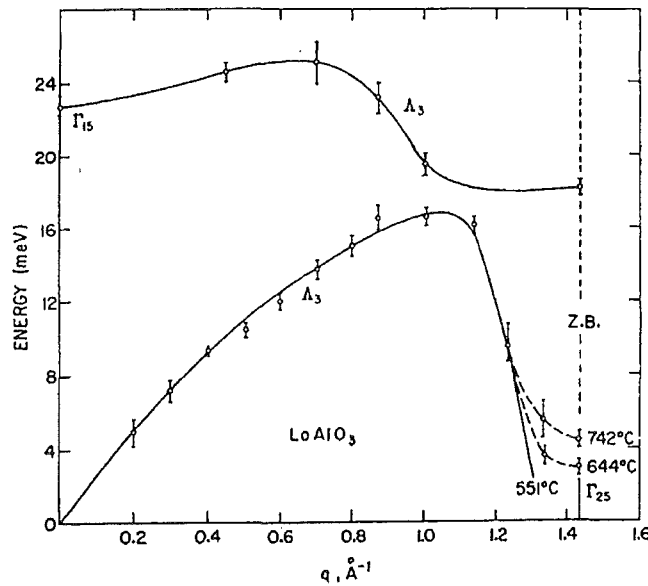


Abb. 5.10. Phononendispersionsrelation von LaAlO_3 in $[111]$ -Richtung (aus [245]).

wellenverluste sowie die für beliebige Temperaturen festgestellte monotone Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Submillimeterwellenverluste. Auf Defektdipolrelaxationsprozesse deuten nach dem Debye-Modell die Form und das Frequenzverhalten der Maxima in $\tan\delta(T)$ hin.

Um nachzuweisen, daß die Mikrowellenabsorption für Temperaturen oberhalb 150 K durch Zwei-Phononen-Differenzprozesse dominiert wird, und um die untere Grenze der Verluste, die Verluste in einem idealen, defektfreien LaAlO_3 -Kristall, für tiefe Temperaturen abzuschätzen, ist der intrinsische Beitrag zum Verlusttangens mit Hilfe des Modells von M. Sparks, D. F. King und D. L. Mills ermittelt worden. Hierbei sind die Frequenzen ω_{TO} , ω_1 und ω_2 der Phononen, die nach diesem Modell die Temperaturabhängigkeit des intrinsischen Verlusttangens maßgeblich bestimmen (s. Abschnitt 2.2.2 und insbesondere Gl. (2.42)), der von J. D. Axe, G. Shirane und K. A. Müller [245] mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessenen Phononendispersionsrelation entnommen worden (s. Abb. 5.10). Diese Phononendispersionsdaten geben lediglich die Dispersionskurven zweier transversaler Zweige mit Wellenvektor $\vec{q}$ parallel zur $[111]$ -Richtung wieder, sind also unvollständig. Zur Berechnung der Absorption im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich genügen sie dennoch. Die dargestellten Zweige sind nämlich die niedrigsten in der $[111]$ -Richtung und der Wert $3.46 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für die Frequenz der optischen Mode Γ_{15} bei $\vec{q} = 0$ stimmt gut mit der niedrigsten beobachteten Reststrahlfrequenz überein. Dieser Frequenzwert ist deshalb für den Parameter ω_{TO} verwandt worden. Darüberhinaus besitzen das transversal akustische und das transversal optische Phonon der Darstellung Λ_3 bei $|\vec{q}| = 1.1 \text{ Å}^{-1}$ mit $\omega_1 = 2.58 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bzw. $\omega_2 = 2.83 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ einen außergewöhnlich niedrigen Frequenzabstand $\Delta\omega$ von lediglich $2.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, so daß diese zwei Moden als die am dominanten Differenzprozeß beteiligten Phononen angenommen worden sind ($\Delta\omega$ variiert normalerweise von $2.8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, wie im Fall von Quarz, bis $2.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, wie im Fall von BaF_2 [13], s. auch Tab. 1). Die Relaxationsrate γ dieser zwei Phononen ist als durch Phononenstreuung verursacht und damit als temperatur-

abhängig vorausgesetzt worden. Unter Verwendung der Formel (2.48) ist $\gamma(T)$ aus der Phononenrelaxationsrate von NaCl abgeschätzt worden: $\gamma(T) = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot T$. Die Temperaturvariation des Gitterpotentials und der Phononenfrequenzen ist hingegen vernachlässigt worden. Da ausreichend genaue Informationen über das Gitterpotential - wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert - nicht zur Verfügung stehen, ist auf die Bestimmung des Absolutwertes des Verlusttangens verzichtet worden. Stattdessen ist der Verlusttangens bei 295 K und 4.1 GHz als (einziger) Fitparameter angesehen worden und für diesen bei allen Rechnungen der Wert $8 \cdot 10^{-6}$ gewählt worden.

Die gestrichelten Kurven in Abb. 5.6 und 5.7 zeigen die Temperaturabhängigkeit des mit Hilfe des Ausdruckes (2.42) und mit den oben diskutierten Parameterwerten ermittelten intrinsischen Verlustbeitrages für Frequenzen im Bereich 4 GHz bis 9 GHz. Die offensichtlich gute Übereinstimmung des SKM-Modells mit den experimentellen Daten für viele der untersuchten Proben und für Temperaturen oberhalb 150 K bestätigt die intrinsische Natur der Mikrowellenabsorption in diesem Temperaturbereich. Im Gegensatz dazu sind die vom Phononenmodell vorausgesagten Tieftemperaturverluste ($\tan\delta \approx 10^{-6}$ bei 77 K, 8.6 GHz) in der Regel deutlich niedriger als die gemessenen, in einigen Fällen eine Größenordnung niedriger. Nur bei einer Probe, dem in Abb. 5.6 b) durch Dreiecke repräsentierten Beijing-Czochralski-Kristall B2, kann die theoretische $\tan\delta(T)$ -Kurve die experimentellen Daten unterhalb 150 K sehr gut beschreiben. Die gestrichelten Kurven in Abb. 5.9 stellen den intrinsischen Verlusttangens $\tan\delta(T)$ im Submillimeterwellenbereich dar. Die für 370 GHz ermittelte Kurve stimmt in dem gesamten betrachteten Temperaturbereich, von tiefen Temperaturen bis Raumtemperatur, sehr gut mit den Meßdaten überein. Für 250 GHz liefern die Theorie und das Experiment die gleiche Temperaturabhängigkeit der Verluste, die berechneten $\tan\delta$ -Werte sind allerdings etwas höher als die gemessenen. Diese Diskrepanz stellt das Phononenmodell jedoch nicht notwendigerweise in Frage angesichts des recht großen Fehlers bei der Bestimmung der Verluste im Submillimeterwellenbereich (s. Abschnitt 4.2.3 und die Balken in Abb. 5.9).

Die Temperaturabhängigkeit des intrinsischen Verlusttangens von LaAlO_3 ist schwächer als die anderer Dielektrika, wie z. B. Saphir. Während die Mikrowellenverluste in Saphir wie $T^{1.84}$ bei 300 K und wie $T^{4.7}$ bei 77 K variieren, ist die intrinsische Absorption in LaAlO_3 eine im wesentlichen lineare Funktion der Temperatur bei 300 K und eine höchstens kubische Funktion der Temperatur bei tiefen Temperaturen. Nach dem SKM-Modell muß dieses unterschiedliche Verhalten eine Folge unterschiedlicher Frequenzen ω_1 der am dominanten Differenzprozeß beteiligten TA-Phononen sein, wie Abb. 2.4 zeigt. Tatsächlich besitzt Saphir mit $\omega_1 = 6.92 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ einen deutlich höheren ω_1 -Wert als LaAlO_3 .

Für Submillimeterwellen hängen die Phononenverluste in LaAlO_3 schwächer von der Temperatur ab als im Mikrowellenbereich (beachte die unterschiedliche Krümmung der gestrichelten Kurven in Abb. 5.6, 5.7 und 5.9). Außerdem ist der Verlusttangens bei 250 GHz oder 370 GHz höher als der unter Annahme einer linearen Frequenzabhängigkeit durch Extrapolation aus den Mikrowellendaten erhaltene (aus $\tan\delta(4.1 \text{ GHz}, 295 \text{ K}) = 8 \cdot 10^{-6}$ folgt $\tan\delta(370 \text{ GHz}, 295 \text{ K}) \approx 7 \cdot 10^{-4}$ mit $\tan\delta \propto \omega^1$; der bei 370 GHz, 295 K gemessene oder mit dem SKM-Modell berechnete Verlusttangenswert beträgt hingegen etwa $1 \cdot 10^{-3}$). Der Grund für diese Abweichung von der linearen Frequenzabhängigkeit ist die niedrige Differenz $\Delta\omega$ der Phononenfrequenzen ω_1 und ω_2 . Schon für $f \approx 400 \text{ GHz}$ ist die Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle von der Größenordnung dieser Differenz und kann

das nur im Grenzfall $\omega \ll \Delta\omega$ näherungsweise geltende lineare Frequenzverhalten nicht vorausgesetzt werden (s. Gl. (2.45)). Wegen $\omega \approx \Delta\omega$ beeinflußt die Temperaturabhängigkeit der Phononenrelaxationsrate $\gamma(T)$ die Temperaturabhängigkeit der Absorption bei verschiedenen Frequenzen unterschiedlich stark. Dies erklärt die beobachteten Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit des intrinsischen Verlusttangens im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich.

Die Frequenzdifferenz $\Delta\omega$ ist kleiner als die Relaxationsrate bei Raumtemperatur ($\gamma(300\text{ K}) \approx 3.8 \cdot 10^{12}\text{ s}^{-1}$). Unter diesen Umständen führt eine Erhöhung von γ zu einer Erniedrigung der Verluste, wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert worden ist (s. Abb. 2.5). Da Phononen nicht nur an anderen Phononen sondern auch an Defekten gestreut werden können, sollte es also möglich sein, durch gezielten Einbau von Defekten in das Kristallgitter (beispielsweise durch Dotierung oder durch Bestrahlung mit Neutronen) die Absorption in LaAlO_3 zu optimieren. In der Tat zeigt die Th-dotierte Beijing-Probe B3 etwas niedrigere Raumtemperaturverluste als alle anderen Kristalle ($\tan\delta = 1.7 \cdot 10^{-5}$ bei 290 K, 8.6 GHz statt $1.8 \cdot 10^{-5}$ wie im Fall der undotierten Beijing-Probe B2). Ob dies wirklich mit einer durch Defekte erhöhten Relaxationsrate zusammenhängt, ist noch zu überprüfen. Die Tatsache, daß das SKM-Modell die Details der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit sehr gut beschreiben kann, beweist auf jeden Fall neben der Gültigkeit dieses Modells auch die korrekte Wahl der Modellparameter, insbesondere der Relaxationsrate.

Als Anwendbarkeitsbereich des auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen basierenden Modells kann bei LaAlO_3 das Frequenzintervall von etwa 1 GHz bis ca. 3 THz angegeben werden. Im Bereich von etwa 100 GHz bis nahezu 3 THz kann diese Theorie die mit ansteigender

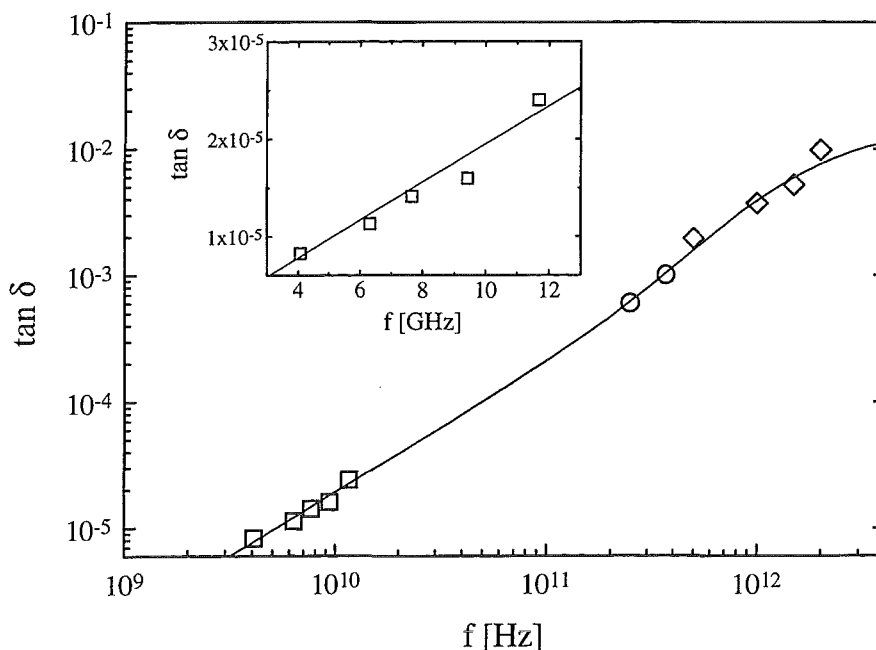


Abb. 5.11. Verlusttangens als Funktion der Frequenz bei Raumtemperatur. Die Quadrate zeigen Mikrowellendaten, die für den Lucent-Kristall L2a erhalten worden sind. Die Kreise stellen den Verlusttangens der Beijing-Probe B1 im Submillimeterwellenbereich dar. Die durch die Rauten repräsentierten THz-Daten sind einer Arbeit von D. Grischkowsky und S. Keiding entnommen worden [246]. Mit Hilfe des SKM-Modells ist die durchgezogene Kurve berechnet worden. Im Inset werden die Mikrowellenergebnisse in vergrößerter Form gezeigt.

Frequenz immer stärker werdende Frequenzabhängigkeit der Verluste gut wiedergeben (s. Abb. 5.11). Ab ca. 3 THz ist die Frequenz der elektromagnetischen Welle jedoch von der Größenordnung der Frequenzen der TO-Phononen, d. h., direkte Anregung dieser Phononen (Ein-Phononen-Absorption) ist möglich. Dann gelten die Betrachtungen des Abschnittes 2.2.2 nicht und andere Modelle müssen zur Beschreibung der experimentellen Daten herangezogen werden, z. B. das Modell gedämpfter harmonischer Oszillatoren (s. Abschnitt 2.2.1). Solche Theorien, die zur Diskussion von Infrarotmessungen geeignet sind, können umgekehrt nicht im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich angewandt werden. P. Calvani et al. [34] und Z. M. Zhang et al. [35] haben die Infraroteigenschaften von LaAlO_3 untersucht. Sie haben ihre Meßergebnisse, die für den Infrarotbereich charakteristischen Maxima in der Frequenzabhängigkeit der optischen Materialparameter bei den Phononenfrequenzen, erfolgreich mit Hilfe des Modells gedämpfter harmonischer Oszillatoren beschreiben können. Verwendet man die dabei gewonnenen Fitparameter (die Eigenfrequenzen ω_j , die Dämpfungskonstanten Γ_j und die Oszillatorstärken S_j), um die Permittivität und den Verlusttangens bei niedrigen Frequenzen abzuschätzen, so ergibt sich $\epsilon_r = 22.8$ ($\epsilon_r = 23.5$) und $\tan\delta = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ($\tan\delta = 8.9 \cdot 10^{-3}$) für $T = 300$ K (78 K) und $f = 4.1$ GHz (mit den Fitparametern aus der Arbeit von Z. M. Zhang et al.). Man erhält demnach korrekte ϵ_r -Werte aber auch $\tan\delta$ -Werte, die um Größenordnungen von den im Mikrowellenbereich gemessenen abweichen. Der Gültigkeitsbereich des SKM-Modells ist nicht nach unten, zu niedrigen Frequenzen hin, begrenzt. Jedoch sollte unterhalb ca. 1 GHz die Absorption in LaAlO_3 im wesentlichen extrinsischer Natur sein, wie im folgenden diskutiert wird.

Die Maxima in der Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenverluste, die bei 25 K, 70 K und 200 K aus dem Phononenhintergrund herausragen, lassen sich durch Betrachtung ihres Frequenzverhaltens verstehen. Gemäß Abb. 5.7 und 5.8 nehmen die Temperaturen $T_{\max}$, bei den der Verlusttangens maximal ist, mit ansteigender Frequenz zu. Dabei werden die Maxima breiter und ihre Höhe fällt ab. Nach dem Debye-Modell oder dem Anderson-Halperin-Varma-Modell ist dieses Verhalten charakteristisch für die Relaxation von Defektdipolen im Grenzfall $\omega\tau_0 \ll 1$ (s. Abb. 2.8, Abschnitt 2.3.1, oder Abb. 2.11 b), Abschnitt 2.3.2). Bei beiden Modellen ist eine nichtmonotone Temperaturabhängigkeit der Verluste die Folge einer exponentiell von der Temperatur abhängenden Dipolrelaxationszeit $\tau \approx \tau_0 \exp(W/k_B T)$. Unter Voraussetzung von $\omega\tau_0 \ll 1$ ist der Verlusttangens am größten für $\omega\tau \approx 1$, d. h. bei der durch $k_B T_{\max} \approx -W/\ln(\omega\tau_0)$ gegebenen Temperatur. Neben der Lage werden auch die Form und Höhe eines Relaxationsmaximums durch die Frequenz ω , die Relaxationszeit τ_0 und durch die Aktivierungsenergie W des Relaxationsprozesses (die Potentialbarrierenhöhe) bestimmt. Beim AHV-Modell wirkt sich zusätzlich die bei diesem - im Gegensatz zum Debye-Modell - angenommene Verteilung von Potentialbarrierenhöhen auf die Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens aus. Die Konzentration N_d der Defektdipole beeinflusst lediglich den Absolutwert der Verluste.

Zur Analyse der bei LaAlO_3 beobachteten Maxima wird im folgenden die Debye-Theorie verwandt, d. h., es wird vorausgesetzt, daß alle Relaxationsprozesse in einer Probe durch einen bestimmten Wert der Aktivierungsenergie charakterisiert sind und die Größe $\omega\tau$ durch den Faktor $1/(1-i\omega\tau)$ in den Ausdruck für die komplexe Permittivität eingeht. Dann läßt sich die Relaxationszeit $\tau(T)$ aus dem Verhältnis von bei zwei verschiedenen Frequenzen gemessenen $\tan\delta(T)$ -Daten erhalten. Aus der Debye-Formel (2.63) ergibt sich nämlich

$$\frac{\tan \delta(\omega_1, T)}{\tan \delta(\omega_2, T)} = \frac{\omega_1}{\omega_2} \cdot \frac{1 + \omega_2^2 \tau^2}{1 + \omega_1^2 \tau^2} \quad (5.1)$$

Bevor diese Gleichung angewandt werden kann, muß der Beitrag der Defektdipole zur Absorption in LaAlO_3 von dem der Phononen und von den Restverlusten separiert werden. Wegen des endlichen Meßfehlers und infolge von Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Phononenhintergrundes ist diese Vorgehensweise natürlich nur in der unmittelbaren Umgebung der Relaxationsmaxima gerechtfertigt und auch nur dann, wenn die Höhe der Maxima die Phononenverluste und die Restverluste klar übertrifft. Aus diesem Grund sind die Relaxationszeiten der mit den Maxima bei 25 K und 200 K zusammenhängenden Defektdipole nicht beachtet worden. Abb. 5.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit, die aus den in Abb. 5.7 a) dargestellten $\tan \delta(T)$ -Daten in der Umgebung des 70 K-Maximums ermittelt worden ist, und zwar mit Hilfe von Gl. (5.1) und nachdem der (wie oben beschrieben berechnete) intrinsische Verlustbeitrag abgezogen worden ist. Im Temperaturbereich unmittelbar um $T_{\text{max}} \approx 70$ K verhält sich die Relaxationszeit so, wie man es für einen thermisch aktivierten Prozeß erwartet: τ variiert exponentiell, gemäß Gl. (2.65), d. h. gemäß $\tau \propto \exp(W/k_B T)$, mit der Temperatur. Die Abweichungen von dem $\exp(W/k_B T)$ -Gesetz, die bei Temperaturen deutlich oberhalb oder unterhalb 70 K zu sehen sind, sind im Rahmen des durch die Subtraktion der Phononenverluste bewirkten Fehlers. Durch Anpassen von Gl. (2.65) an die $\tau(T)$ -Daten sind die Parameter W und τ_0 bestimmt worden zu 31 meV bzw. $2.8 \cdot 10^{-13}$ s.

Die für W und τ_0 erhaltenen Werte können benutzt werden, um die gemessene Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens zu fitten. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 5.7 a) sind

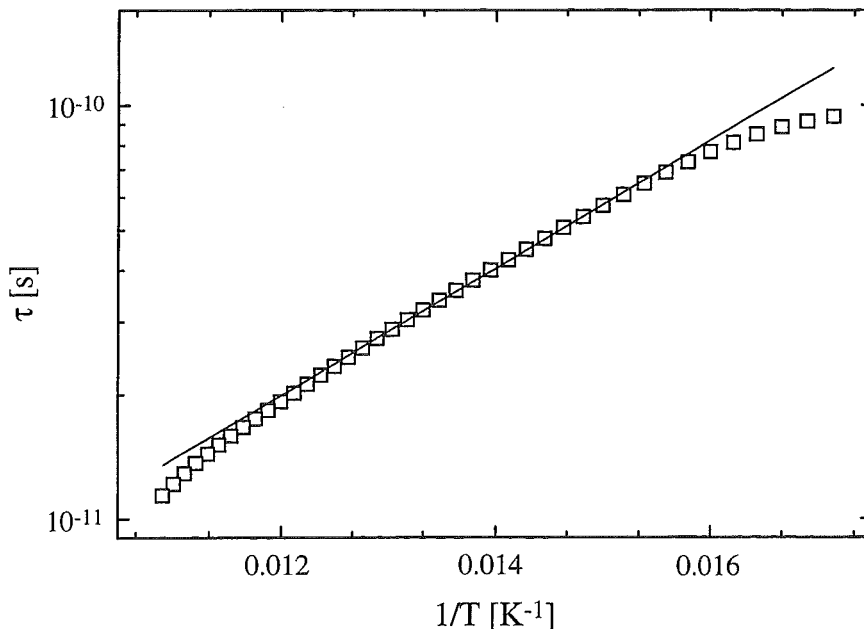


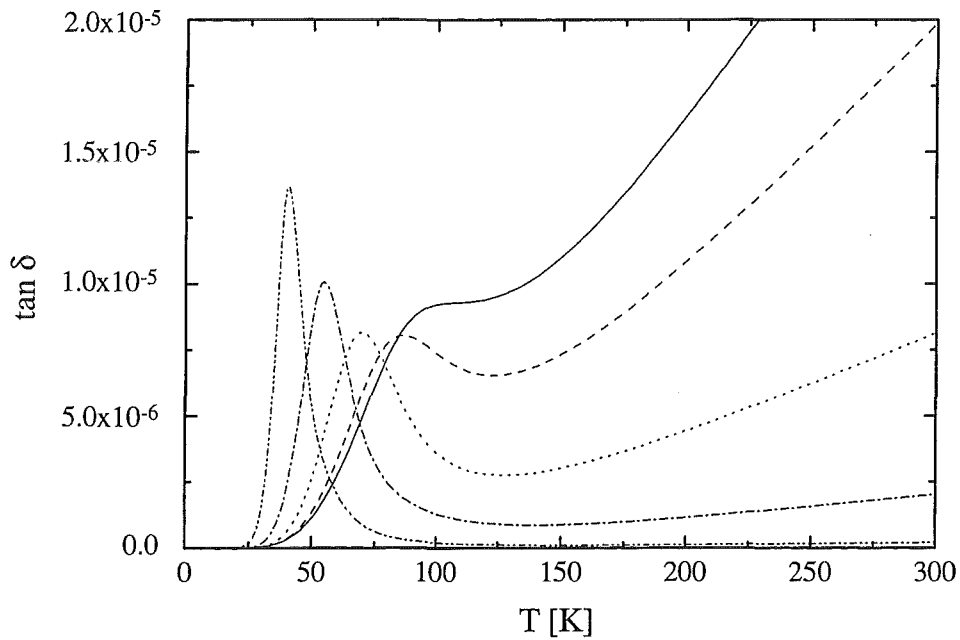
Abb. 5.12. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der das 70 K-Maximum verursachenden Defektdipole. Die Symbole sind aus den in Abb. 5.7 a) dargestellten experimentellen $\tan \delta(T)$ -Daten bestimmt worden. Die Kurve ist durch Anpassen von $\tau = \tau_0 \exp(W/k_B T)$ an die Symbole erhalten worden.

unter Berücksichtigung sowohl von Zwei-Phononen-Differenzprozessen als auch von Defektdipolrelaxationsprozessen, und zwar mit Hilfe der Gleichungen (2.63) - (2.65), berechnet worden. Offensichtlich sind die so ermittelten Kurven in einem großen Temperaturbereich, für $T > 40$ K, und für verschiedene Frequenzen in guter Übereinstimmung mit den Meßkurven. Nur unterhalb 40 K unterscheiden sich die berechneten Verlusttangensdaten erheblich von den gemessenen, da die Theorie den Restverlusten nicht Rechnung trägt. Beim Anpassen des Modells an das Experiment ist für den Faktor $\eta N_d p^2 / \epsilon_r \epsilon_0 k_B$, der nach Gl. (2.63) - (2.64) die Höhe des Relaxationsmaximums festlegt, der Wert $1.1 \cdot 10^{-3}$ gewählt worden. Aus diesem folgt für die Konzentration N_d der Defektdipole ein oberer Grenzwert von 10^{16} cm^{-3} , da für den Feldkorrekturfaktor $\eta \geq 1$ gilt und falls das Dipolmoment p größer als $1.6 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$ ist.

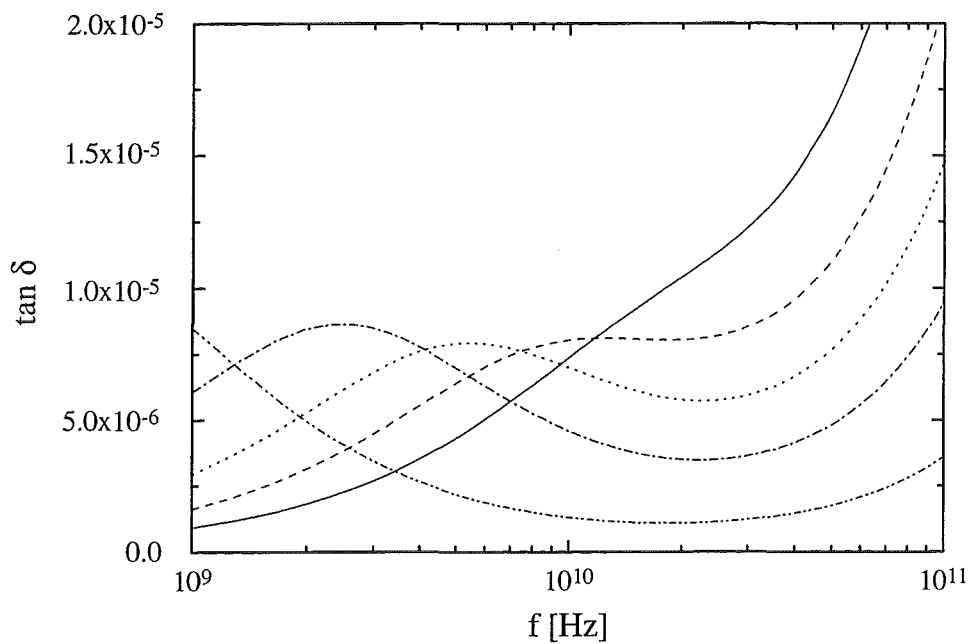
Die bei 25 K und 200 K beobachteten Maxima in $\tan\delta(T)$ sollten sich auf analoge Weise und mit ähnlichen Werten für die Parameter W , τ_0 und N_d beschreiben lassen. Es ist anzunehmen, daß wegen $T_{\max} \propto W$ die Aktivierungsenergie im Fall des 25 K-Maximums um den Faktor 3 kleiner und beim 200 K-Maximum um den Faktor 3 größer als beim 70 K-Maximum ist.

Die gute Übereinstimmung des vorgeschlagenen, auf Phononen und Defektdipolen basierenden Modells mit den experimentellen Daten weist nach, daß die drei aus dem Phononenhintergrund herausragenden Maxima tatsächlich durch Defektdipolrelaxation verursacht sind und daß die entsprechenden Relaxationsprozesse im wesentlichen durch jeweils einen bestimmten Wert der Aktivierungsenergie und der Relaxationszeit charakterisiert sind und nicht durch eine breite Verteilung von W - bzw. τ -Werten. Dies rechtfertigt, dieses Modell zu verwenden, um den Verlusttangens in einem großen Frequenzbereich zu berechnen. Die Kurven in Abb. 5.13 zeigen die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des Verlusttangens für verschiedene Frequenzen bzw. Temperaturen. Sie sind mit den oben angegebenen Parameterwerten ermittelt worden, gelten also insbesondere für die in Abb. 5.7 a) dargestellte Lucent-Probe L2a (die Maxima bei 25 K und 200 K sind nicht beachtet worden). Nach diese Kurven werden die Tieftemperaturverluste für $f < 4$ GHz durch Defektdipolrelaxation dominiert, während sie für $f > 30$ GHz hauptsächlich durch Zwei-Phononen-Differenzprozesse bestimmt werden. Bei mittleren Frequenzen, $f \approx 20$ GHz, besitzt $\tan\delta(T)$ ein Minimum. Für die betrachtete Probe, bei der das 70 K-Maximum bei 4.1 GHz recht hoch ist, beträgt der Verlusttangens bei 20 GHz lediglich $6 \cdot 10^{-6}$ für 75 K und 10^{-6} für 50 K. Es sollte betont werden, daß das präsentierte Modell kaum für Frequenzen unterhalb 1 GHz geeignet ist, da die (probenabhängigen) Restverluste mit abfallender Frequenz zunehmen und außerdem Verlustbeiträge von zusätzlichen, im Mikrowellenbereich nicht beobachtbaren Relaxationsprozessen im MHz-Bereich eine wesentliche Rolle spielen können (s. Abschnitt 2.3.1).

Neben dem Verlusttangens wird auch der Realteil der komplexen Permittivität in der Regel durch Dipolrelaxationsprozesse beeinflusst. Die Debye-Formel (2.61) ergibt zusammen mit Gl. (2.64) eine Abnahme von ϵ_r um $\eta N_d p^2 / \epsilon_0 k_B T$, wenn $\omega\tau$ mit ansteigender Frequenz oder abfallender Temperatur größer als 1 wird. Die Bestimmung sowohl des Realteils als auch des Imaginärteils der Permittivität ermöglicht bei vielen Materialien eine gründliche Analyse der Relaxationsprozesse, die über das Debye-Modell hinausgeht und Aufschluß gibt z. B. über die Verteilung der Aktivierungsenergien [9]. Bei LaAlO_3 ist der Einfluß der Defektdipolrelaxation auf $\epsilon'(\omega, T)$ aufgrund der sehr niedrigen Konzentration von Defektdipolen nicht meßbar. Für die in Abb. 5.7 a) dargestellte Probe L2a beispielsweise ist $N_d p^2 / \epsilon_0 k_B T$ von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-4}$ (T ist gleich $T_{\max} \approx 70$ K gesetzt worden). Die erwähnte Analyse kann daher im Fall von LaAlO_3 nicht durchgeführt werden.



(a)



(b)

Abb. 5.13. Temperaturabhängigkeit (a) und Frequenzabhängigkeit (b) des Verlusttangens nach dem auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen und auf Dipolrelaxationsprozessen basierenden Modell für verschiedene Frequenzen (von oben nach unten bei 150 K: 15 GHz, 10 GHz, 4.1 GHz, 1 GHz, 100 MHz) bzw. Temperaturen (von oben nach unten bei 300 GHz: 100 K, 85 K, 75 K, 65 K, 50 K). Die Parameterwerte, die diesen Rechnungen zugrundeliegen, werden im Text erläutert.

Die Aktivierungsenergie und die Relaxationszeit τ_0 liefern Informationen über die Natur der Dipolrelaxationsprozesse in LaAlO_3 . Von den in Abschnitt 2.3.1 erwähnten Relaxationsmechanismen können die Elektrodenpolarisation, die Grenzflächenpolarisation und die dipolare Relaxation als Ursache der extrinsischen Mikrowellenverluste in LaAlO_3 ausgeschlossen werden, da diese Mechanismen durch W - und τ_0 -Werte charakterisiert sind, die um Größenordnungen von den oben angegebenen abweichen. Bei dipolaren Relaxationsprozessen z. B., bei denen sich Ladungen zwischen äquivalenten Gitterplätzen bewegen, beträgt die Potentialbarrierenhöhe typischerweise 0.3 - 1 eV und ist somit wesentlich größer als 31 meV. Aktivierungsenergien deutlich unterhalb 1 eV ergeben sich im Fall der Farbzentrendipolrelaxation und bei lokalen Bewegungen von Ionen auf Zwischengitterplätzen. Schwingungen von Elektronen zwischen verschiedenen Positionen in Farbzentren sind sehr langsame Prozesse mit Perioden von der Größenordnung 10^{-6} s, so daß bei diesen im Mikrowellenbereich $\omega\tau \gg 1$ gilt [61]. Solche Oszillationen führen somit zu stark asymmetrischen Relaxationsmaxima in $\tan\delta(T)$ mit einer Breite von wenigstens 50 K. Auch die Farbzentrendipolrelaxation kommt demnach nicht als relevanter Verlustmechanismus in Frage. Tatsächlich ist bei den untersuchten Kristallen keine Korrelation zwischen der Färbung und der Höhe der Relaxationsmaxima festgestellt worden (s. o.). Lokale Ionenbewegungen hingegen vollziehen sich in Zeiträumen von etwa 10^{-13} s [59], sind also sowohl durch Aktivierungsenergien als auch durch Relaxationszeiten charakterisiert, die den im Fall von LaAlO_3 bestimmten entsprechen. Mögliche lokale Ionenbewegungen sind z. B. Oszillationen, Rotationen von Hydroxylionen (OH^- -Ionen) oder Schwingungen von Fremd- oder Gitterionen auf Zwischengitterplätzen zwischen verschiedenen Gleichgewichtspositionen in denselben Zwischengitterplätzen.

Das Relaxationsmaximum bei 25 K scheint, wie schon erwähnt, mit der Präsenz von Wasserstoff im Kristallgitter zusammenzuhängen. Im Gegensatz zu Metallen bauen Oxide Wasserstoff nicht als Zwischengitterionen (als von den Leitungselektronen abgeschirmte Protonen) ein. In Oxiden liegt der Wasserstoff stets als Hydroxylion OH^- vor, das anstelle eines Sauerstoffions auf dem Sauerstoffuntergitter eingebaut wird³⁰. Das OH^- -Ion hat einen kleineren Ionenradius als das normale, zweifach negativ geladene Sauerstoffion, so daß das Gitter in seiner Umgebung verzerrt ist. Oszillationen des Hydroxylions in diesem verzerrten Gitter könnten zu dem beobachteten Maximum führen. Sie können hingegen als Ursache der Maxima bei 70 K und 200 K ausgeschlossen werden. Zwar ist die Höhe dieser Maxima im Fall der Probe L2b durch Tempern in Wasserstoff beträchtlich angestiegen, ähnlich hohe Verlusttangenswerte bei 70 K bzw. 200 K besitzen jedoch auch Kristalle, die nicht in Wasserstoff getempert oder gezüchtet worden sind und die kein 25 K-Maximum zeigen (z. B. die Beijing-Probe B1). Die Zunahme der Höhe des 70 K-Maximums durch Tempern in Wasserstoff kann auch nicht durch einen Anstieg der Sauerstofflückenkonzentration erklärt werden. Dann müßten nämlich die Verluste bei 77 K durch Tempern in Sauerstoff ab- und nicht zunehmen, wie bei der Probe L2a festgestellt worden ist (s. Tab. 8).

Als Ursache der Relaxationsmaxima bei 70 K und 200 K wären Fremdatome denkbar. Oszillationen von Fremdatomen auf Zwischengitterplätzen sind im Fall von Quarz-Kristallen

³⁰ Ein nacktes Proton kann im Ionenkristall nicht existieren, da wegen der fehlenden Elektronenwolke um das Proton jegliche abstoßende Wechselwirkung z. B. bei der Annäherung an ein Sauerstoffion fehlt. Auf diese Weise kann das Proton tief in die Elektronenwolke des Sauerstoffions eindringen und wird erst gestoppt, wenn die anziehende Wechselwirkung zur Elektronenwolke durch die Abstoßung mit dem positiv geladenen Sauerstoffatomkern kompensiert wird.

Proben-Nr.	Kristallpulver La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	Atmosph. (Reinheit in ppm)	Spurenelemente (Konzentration in ppm-wt)	tan δ x 10 ⁶ bei 77 K, 6.3 GHz
L4	LA811 UCL	O ₂ (< 150)	B (20), Mg (3.1), Sr (1), Y (0.4), Nd (1), Er (0.2), Ir (0.8)	3.4
L5	LA811 UCC	O ₂ (< 150)	Mg (3.4), Y (0.6), Ba (0.45), Ir (0.9)	4.0
L6	LA811 AL716 Ta-dotiert	O ₂ (< 150)	Mg (2.4), Sr (0.5), Y (0.4), Nd (0.4), Ir (0.7), Ta (33)	13.8
L7	LA811 AL716 Ta-dotiert	O ₂ (< 150)	Ni (1.4), Y (0.4), Zr (2), Nd (0.5), Ir (0.9), Ta (108)	7.7
L8	LA947 AL716B	O ₂ (= 75)	Cr (0.8), Sm (0.2), Ir (0.7)	6.5
L9	LA947 AL716B	H ₂ (= 300)	Mg (4.7), Sr (0.3), Sm (0.2), Er (0.14), Ir (3.5)	3.7

Tab. 9. Einfluß von Verunreinigungen auf die Verluste in LaAlO₃. Die aufgelisteten Lucent-Kristalle sind mit Al₂O₃- und La₂O₃-Kristallpulvern unterschiedlicher Reinheit und in verschiedenen Atmosphären gezüchtet worden. Zwei Kristalle sind mit Ta₂O₅ dotiert worden (beachte die unterschiedliche Ta-Konzentration). LA811: La₂O₃-Pulver mit 5 N's Reinheit; LA947: La₂O₃-Pulver mit 6 N's Reinheit; UCL: Al₂O₃-Pulver *Union Carbide Crackel*; UCC: Al₂O₃-Pulver *Union Carbide Linde B*; AL716: Al₂O₃-Pulver mit 5 N's Reinheit; AL716B: wie AL716 nur mit weniger Na. Die Konzentrationen der Spurenelemente in den Kristallen sind mittels ICP-MS bestimmt worden. Von den 40 untersuchten Elementen sind nur wenige detektiert worden (die Nachweisgrenze variiert stark von Element zu Element, s. S. 135) Die Verunreinigungen in den Kristallen stammen nicht nur aus den Al₂O₃- und La₂O₃-Pulvern sondern u. a. auch aus der Atmosphäre und im Fall der Ta-dotierten Proben aus dem Ta₂O₅-Pulver.

als Quelle von Dipolrelaxationsverlusten nachgewiesen worden [59,60]. Ein Maximum in tan δ (T) vergleichbar mit dem 70 K-Maximum von LaAlO₃ ist bei Nd-dotierten YAlO₃-Kristallen beobachtet worden (nicht bei undotiertem YAlO₃, s. Abschnitt 5.1.3) [236]. Um herauszufinden, ob auch bei LaAlO₃ Fremdatome an Relaxationsprozessen beteiligt sind, sind drei Lucent-Kristalle gemessen worden, die unter den gleichen Bedingungen aber mit Al₂O₃- und La₂O₃-Pulvern unterschiedlicher Reinheit hergestellt worden sind (Proben L4, L5 und L8 in Tab. 9). Ein Vergleich der mittels ICP-MS untersuchten Spurenelementkonzentrationen mit den Verlusttangenswerten bei 77 K zeigt, daß bei diesen drei Proben die Verluste tatsächlich mit dem Reinheitsgrad korreliert sind. Der reinste Kristall besitzt jedoch nicht die niedrigsten sondern die höchsten tan δ (77 K)-Werte (tan δ (200 K) ist bei allen drei Proben gleich). Andererseits ist das 70 K-Maximum im Fall von zwei Kristallen, die mit Tantal dotiert worden sind (Proben L6 und L7 in Tab. 9) und ansonsten den Proben L4 und L5 ähneln, deutlich höher als bei den undotierten Kristallen. Ein klarer Zusammenhang zwischen der

Konzentration von Verunreinigungen und der Höhe der Relaxationsmaxima konnte also nicht festgestellt werden.

Von den oben erwähnten Defektdipolarten bleiben nur noch Gitterionen auf Zwischengitterplätzen als für LaAlO_3 möglicherweise relevant übrig. Hierbei kommen vor allem Al-Ionen in Frage, da sie den kleinsten Radius besitzen. Außerdem enthält LaAlO_3 in der Regel weniger La-Ionen als Al-Ionen: das La/Al-Verhältnis beträgt meist etwa 0.987 [241]. Diese Abweichung von der idealen Stöchiometrie impliziert entweder eine hohe O-Leerstellenkonzentration oder eine hohe Dichte an Al-Ionen auf Zwischengitterplätzen. Es ist anzunehmen, daß Al-Zwischengitterionen auch durch Spannungen im Kristallgitter induziert werden, die beim Übergang von der kubischen zur rhombohedrischen Phase auftreten. Zwillingsgrenzen sollten diese Spannungen und somit die Konzentration von Al-Zwischengitterionen reduzieren. Dies könnte die beobachtete Relation zwischen der Höhe des 70 K-Maximums und der Dichte der Zwillingsgrenzen erklären. Weitere Informationen über diese Zusammenhänge können Versuche liefern, bei denen LaAlO_3 -Proben mit unterschiedlichen Raten von Temperaturen oberhalb der Phasenübergangstemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Es ist allerdings sehr schwierig, das geschilderte Szenarium zu überprüfen, insbesondere im Hinblick auf die sehr niedrige Konzentration der die Relaxationsmaxima verursachenden Defektdipole ($N_d < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, s. o.).

Die Natur der Restverluste ist nicht näher untersucht worden. Die Messungen an der in Wasserstoff getemperten Probe und an dem mit Thorium dotierten Kristall legen nahe, daß sowohl Hydroxylionen als auch Fremdatome Restverluste bewirken können. Dabei induzieren solche Defekte nicht Ein-Phononen-Prozesse wie bei Saphir. In diesem Fall müßten die Restverluste nämlich mit ansteigender Frequenz zunehmen (linear oder kubisch, s. Abschnitt 2.2.3). Die tatsächlich beobachtete Abnahme von $\tan\delta(T=0)$ mit wachsender Frequenz deutet darauf hin, daß die Absorption durch eine Wechselstromleitfähigkeit beeinflusst wird [9]. Wie in Abschnitt 2.3.3 diskutiert, kann der Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit im Mikrowellenbereich vernachlässigt werden.

5.1.3 YAlO_3

YAlO_3 zeigt eine orthorhombische Perowskitstruktur mit zu HTSL-Materialien passenden Gitterkonstanten (in a-Richtung beträgt die Gitterkonstante 0.3662 nm) [247]. Im Gegensatz zu LaAlO_3 ist YAlO_3 stets unverzwilligt. Seine Permittivität beträgt etwa 16, ist also niedriger als die von LaAlO_3 . Als Substratmaterial ist einkristallines YAlO_3 demnach eine mögliche Alternative zu LaAlO_3 [247].

Mikrowellendaten zu YAlO_3 sind kaum verfügbar. T. Konaka et al. haben drei YAlO_3 -Einkristalle mit Hilfe dielektrischer Resonatortechniken bei 7.8 GHz untersucht [236]. Von diesen drei Proben ist eine mit Cer (0.5 wt %) und eine andere mit Neodym (2 wt %) dotiert worden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein mit dem Verneuil-Verfahren hergestellter, (100)-orientierter YAlO_3 -Zylinder mit dem Durchmesser 15.2 mm und der Höhe 7.6 mm betrachtet worden. Seine Permittivität und Verlusttangens sind mittels des in Abschnitt 4.2.1 erläuterten dielektrischen Resonators durch Anregung zweier TE_{0np} -Moden bei den Frequenzen 5 GHz und 7.2 GHz gemessen worden. Die erhaltenen und in Abb. 5.14 bzw. 5.15 dargestellten ϵ_r - und $\tan\delta$ -Daten geben entsprechend nur die a,b-Komponenten dieser Größen an.

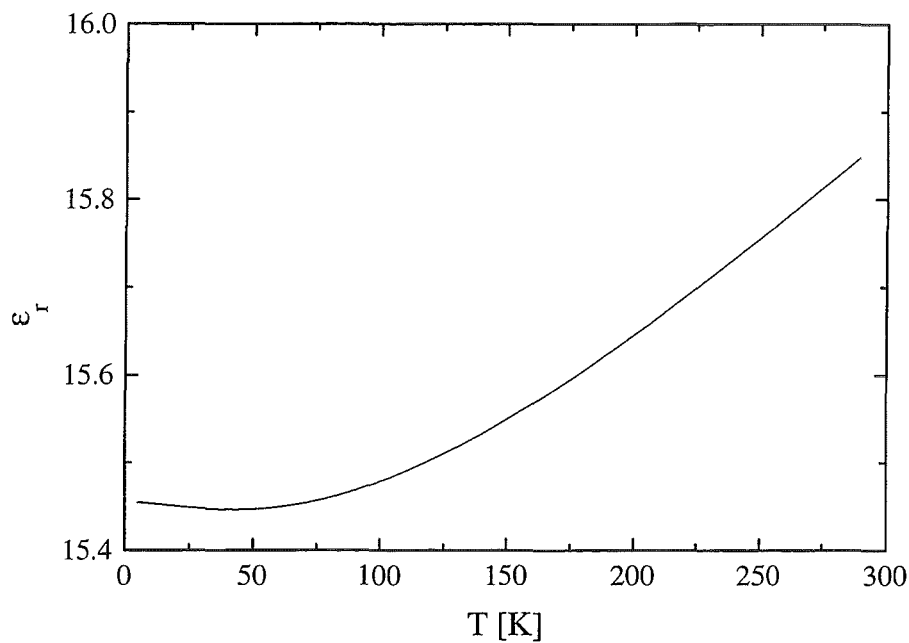


Abb. 5.14. Temperaturabhängigkeit der Permittivität von YAlO_3 . $\epsilon_r(T)$ ist aus der Resonanzfrequenz der dielektrischen TE_{011} -Mode (5 GHz) unter Berücksichtigung der thermischen Expansion bestimmt worden. Für den thermischen Expansionskoeffizienten ist im gesamten Temperaturbereich der Wert 10 ppm/K angenommen worden.

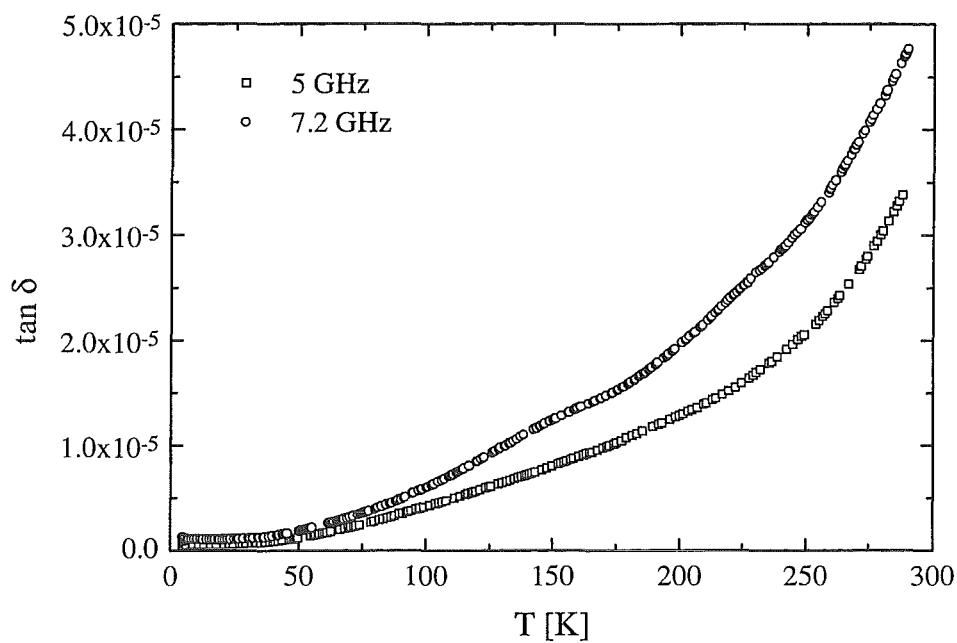


Abb. 5.15. Temperaturabhängigkeit der Verluste in einem YAlO_3 -Kristall bei zwei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen. Die Daten sind aus den Gütefaktoren zweier TE_{0np} -Moden erhalten worden.

Infolge der lediglich schwach anisotropen Kristallstruktur von YAlO_3 sollten sie aber auch die c-Komponenten in guter Näherung repräsentieren.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität unterscheidet sich kaum von der von LaAlO_3 und von Saphir (vergleiche Abb. 5.14 mit Abb. 5.5 bzw. 5.1). Der Temperaturkoeffizient der Permittivität $(\partial\epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r$ bei Raumtemperatur ist mit $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ etwas größer als bei den anderen Materialien. Im Temperaturbereich von 5 K bis etwa 50 K zeigen die Meßergebnisse eine leichte Abnahme von ϵ_r mit ansteigender Temperatur. Wie bereits bei LaAlO_3 diskutiert, ist dieses Verhalten voraussichtlich keine reale Materialeigenschaft sondern die Folge einer ungenauen Berücksichtigung der thermischen Expansion bei der Bestimmung der Permittivität $\epsilon_r(T)$ aus der Resonanzfrequenz $f_{\text{res}}(T)$. T. Konaka et al. haben eine schwache Probenabhängigkeit des Absolutwertes der Permittivität festgestellt. Die ϵ_r -Werte der mit Ce bzw. Nd dotierten Proben sind um ca. 0.2 - 0.3 % höher als beim undotierten Kristall.

Der Verlusttangens der in dieser Arbeit untersuchten Probe nimmt monoton mit fallender Temperatur ab. Bei Raumtemperatur hängt $\tan\delta$ linear, bei tiefen Temperaturen etwas stärker als linear von der Frequenz ab. Die Absorption in dieser Probe scheint also im wesentlichen intrinsischer Natur zu sein, d. h., die Kurven in Abb. 5.15 sollten die untere Grenze der Verluste in YAlO_3 darstellen. Ob die erhaltenen Daten tatsächlich durch Zwei-Phononen-Differenzprozesse erklärt werden können, kann nicht nachgeprüft werden, da die Phonondispersionsrelation von YAlO_3 nicht bekannt ist.

Ein Beitrag der Defektdipolrelaxation zur Dissipation kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Auf einen solchen Beitrag deuten die Wellen in der bei 7.2 GHz gemessenen $\tan\delta(T)$ -Kurve bei den Temperaturen 150 K und 225 K hin. Die Verlusttangenswerte der undotierten Probe von T. Konaka et al. stimmen nur bei hohen Temperaturen mit den hier gezeigten überein: für $T < 200 \text{ K}$ haben T. Konaka et al. deutlich höhere Werte erhalten ($\tan\delta = 6 \cdot 10^{-5}$ bei 300 K, $\tan\delta = 2.5 \cdot 10^{-5}$ bei 150 K und 7.8 GHz). Die Dissipation in YAlO_3 kann somit stark probenabhängig sein. Bemerkenswert ist ferner, daß sich die Verluste durch Dotieren mit Ce kaum ändern; durch Dotieren mit Neodym hingegen werden die Verluste unterhalb 150 K stark erhöht ($\tan\delta = 5 \cdot 10^{-5}$ bei 50 K, 7.8 GHz). Für $T < 150 \text{ K}$ ist die Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens des Nd-dotierten Kristalls durch ein Maximum bei etwa 50 K charakterisiert. Dessen Form ähnelt der des im Fall von LaAlO_3 beobachteten 70 K-Relaxationsmaximums. Das 50 K-Maximum sollte sich also Relaxationsprozessen mit Aktivierungsenergien der Größenordnung 30 meV zuschreiben lassen. Weshalb allerdings das Ce^{3+} -Ion, das nahezu den gleichen Ionenradius besitzt wie das Nd^{3+} -Ion [248], keine nennenswerten Relaxationsverluste bewirkt, ist unverständlich.

Wie ein Vergleich von Abb. 5.15 mit Abb. 5.6 zeigt, sind die Tieftemperaturverluste in undotiertem YAlO_3 mit $\tan\delta$ -Werten von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ bei 77 K, 7 GHz oder $1 \cdot 10^{-6}$ bei 50 K, 7 GHz deutlich höher als die intrinsischen Verluste in LaAlO_3 , aber dennoch von der Größenordnung der Verluste in den besten LaAlO_3 -Proben. Einkristallines YAlO_3 ist somit nicht nur als Substratmaterial sondern auch als Material für dielektrische Resonatoren mit HTSL-Abschirmung eine Alternative zu LaAlO_3 .

5.1.4 TiO₂ (Rutile)

Unter den Materialien, die als Einkristalle hoher Reinheit und ausreichender Größe erhältlich sind, ist einkristallines TiO_2 von besonderem Interesse für Anwendungen aufgrund seiner hohen Permittivität, welche von 85 (160) bei Raumtemperatur bis 109 (260) bei tiefen Temperaturen variiert [249] (die Werte in Klammern geben die c-Komponente von ϵ_r an, die anderen die a,b-Komponente, s. Abb. 5.17). Die starke Temperaturabhängigkeit der Permittivität von Rutil läßt sich zur Kompensation des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz von Mikrowellenresonatoren ausnutzen [250]. Allerdings ist die Kristallstruktur von Rutil nicht kompatibel zur Perowskitstruktur der HTSL-Materialien. Deshalb wird TiO_2 nicht als Substratmaterial verwandt.

Die einer Vielzahl von Ionenkristallen (z. B. SnO_2 oder MgF_2) innewohnende Rutilstruktur ist primitiv tetragonal (D_{4h}^{14}) mit 6 Atomen pro primitiver Einheitszelle [251]. Entsprechend besteht die Dispersionsrelation aus 18 Phononenzweigen. Abb. 5.16 zeigt die von J. G. Traylor et al. [252] durch inelastische Neutronenstreuung bestimmte Phonondispersionsrelation von TiO_2 . Eine Besonderheit dieser Dispersionsrelation ist - neben ihrer Komplexität - der außergewöhnlich niedrige Wert und die ausgesprochen starke Temperaturabhängigkeit der Frequenz der $\Gamma_1^-(A_{2u}, \text{TO})$ -Mode. Diese Mode verhält sich wie ein „weiches“ Phonon (*soft mode*) bei einem ferroelektrischen Material und ist die Ursache des hohen Wertes der Permittivität sowie ihrer starken Temperaturabhängigkeit [253].

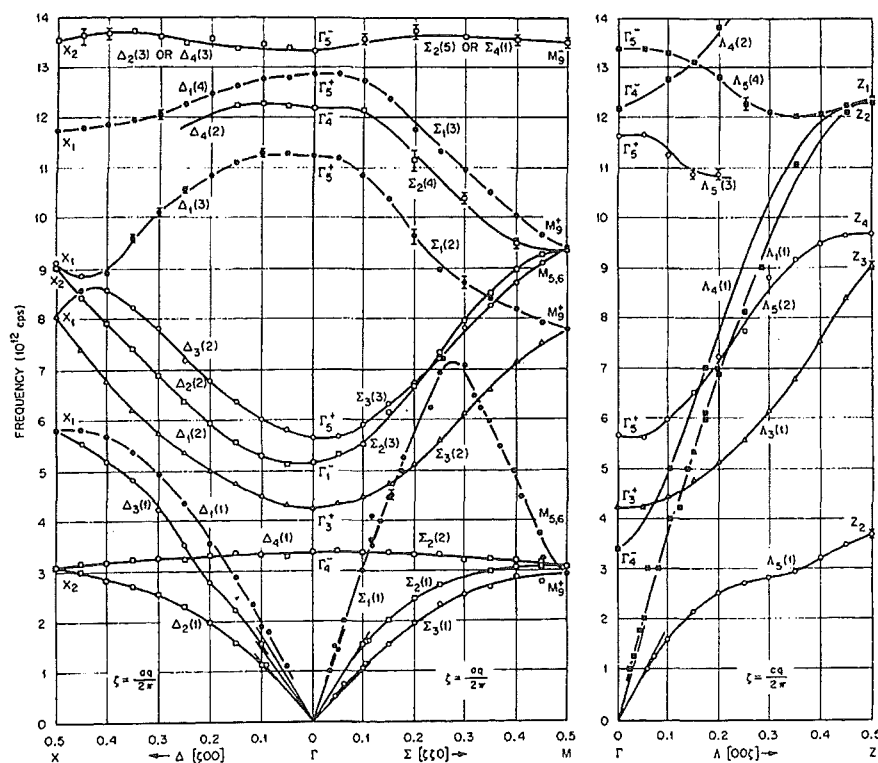


Abb. 5.16. Phononendispersionsrelation von Rutil (aus [252]).

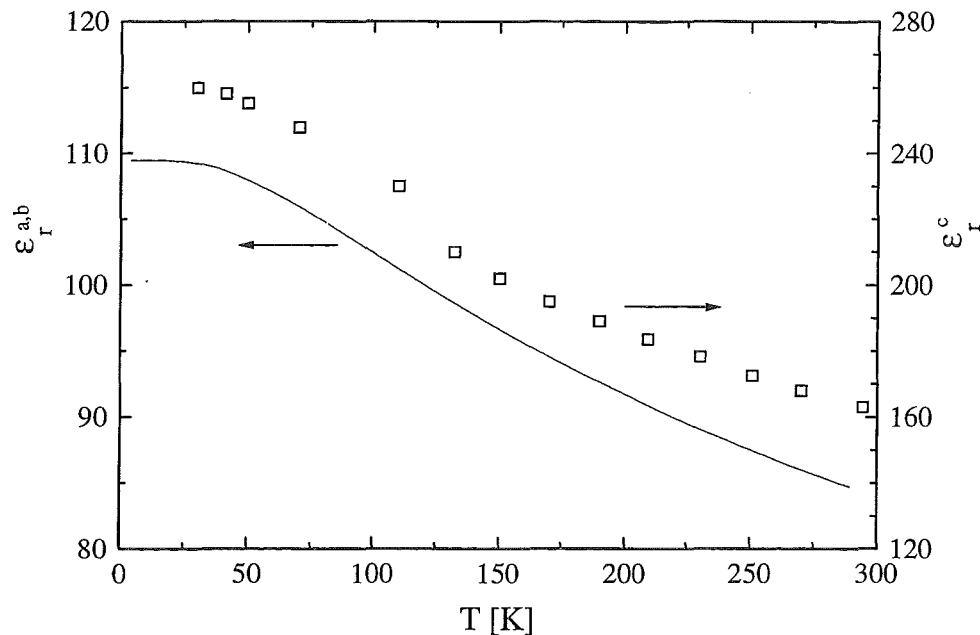


Abb. 5.17. Temperaturabhängigkeit der Permittivität von Rutil für elektrische Felder senkrecht und parallel zur c-Achse. $\epsilon_r^{a,b}(T)$ ist aus der Resonanzfrequenz der dielektrischen TE_{011} -Mode (ca. 8 GHz) unter Berücksichtigung der Temperaturvariation der Füll- und Geometriefaktoren des Meßresonators bestimmt worden. ϵ_r^c ist mit Hilfe des Submillimeterwellenspektrometers bei 200 GHz gemessen worden.

Die Hochfrequenzeigenschaften verschiedener Rutil-Zylinder mit der kristallographischen c-Achse stets parallel zur Zylinderachse sind sowohl im Mikrowellenbereich, und zwar mit Hilfe des auf S. 109 beschriebenen Resonators durch Anregung unterschiedlicher dielektrischer TE_{0np} -Moden, als auch im Submillimeterwellenbereich gemessen worden. Bei der Bestimmung der Permittivität und des Verlusttangens aus der Resonanzfrequenz bzw. aus dem Gütefaktor der dielektrischen Moden ist berücksichtigt worden, daß infolge der starken Temperaturabhängigkeit von ϵ_r die Füll- und Geometriefaktoren selbst mit der Temperatur variieren. Der Beitrag der thermischen Expansion zum Temperaturkoeffizienten dieser Faktoren und der Resonanzfrequenz kann hingegen vernachlässigt werden. M. E. Tobar et al. haben die Verluste in einer Rutil-Probe bei 2.5 GHz bis 5.5 GHz durch Verwendung von *whispering gallery*-Moden gemessen [254].

Die meisten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Kristalle sind mit dem Verneuil-Verfahren hergestellt (s. Fußnote 29) und von der CrysTec GmbH bezogen worden. Ihr Durchmesser beträgt 4 mm bis 10 mm und ihre Höhe 2 mm bis 5 mm. Die Proben weisen Verunreinigungen unterschiedlichster Art, vorwiegend schwere Übergangsmetalle mit Konzentrationen von weniger als 20 ppm-wt, auf [255]. Alle Probe besitzen eine gelbliche Färbung, die durch Ni-Ionen (ca. 5 ppm-wt) verursacht wird.

In Abb. 5.17 sind die zwei Komponenten der Permittivität $\epsilon_r^{a,b}$ und ϵ_r^c als Funktion der Temperatur dargestellt. Die deutliche Richtungsabhängigkeit der Permittivität - ϵ_r^c ist um den Faktor 1.9 - 2.4 größer als $\epsilon_r^{a,b}$ - resultiert aus der stark anisotropen Struktur von Rutil. Oberhalb etwa 100 K variieren beide Komponenten näherungsweise wie $1/T$ mit der Temperatur. Ein solches Verhalten ist üblicherweise charakteristisch für Ferroelektrika in der paraelektrischen Phase (Curie-Weiß-Gesetz), d. h. für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur.

Im Fall von TiO_2 hängt dieser $1/T$ -Verlauf, wie schon erwähnt, mit der *soft mode*-artigen Natur des $\Gamma_1^-(\text{A}_{2u}, \text{TO})$ -Phonons zusammen. Bei beiden Komponenten konnte keine Dispersion im Frequenzbereich von 5 GHz bis 300 GHz festgestellt werden³¹. $\epsilon_r^{a,b}$ und ϵ_r^c sind außerdem nicht probenabhängig.

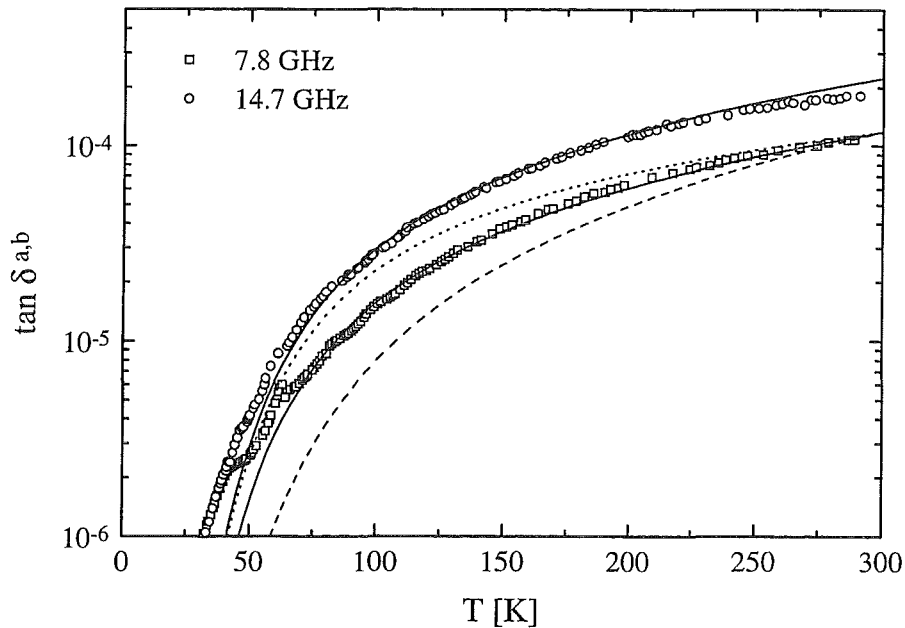
Neben der Permittivität ist auch der Verlusttangens anisotrop. Die Messungen von M. E. Tobar et al. zeigen, daß $\tan\delta^c$ bei Raumtemperatur etwa gleich $\tan\delta^{a,b}$, für $T < 150$ K hingegen um den Faktor 2 - 3 größer ist. Im folgenden wird lediglich die a,b-Komponente des Verlusttangens diskutiert. Ihre Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 5.18 und Abb. 5.19 für verschiedene Frequenzen bzw. Proben dargestellt. Im Mikrowellenbereich ist $\tan\delta^{a,b}$ oberhalb 100 K probenunabhängig, eine monotone Funktion der Temperatur und eine lineare Funktion der Frequenz. Für Submillimeterwellen zeigt der Verlusttangens im gesamten betrachteten Temperaturbereich dieses für Phononenprozesse typische Verhalten. Defekte beeinflussen die Absorption nur bei niedrigen Frequenzen und tiefen Temperaturen. Für $f < 14$ GHz und $T < 100$ K ist die Temperaturabhängigkeit der Verluste durch mehrere Maxima mit von Probe zu Probe variierender Form, Höhe und Lage charakterisiert (s. Abb. 5.19).

Die Berechnung des intrinsischen Verlustbeitrages auf der Grundlage des Sparks-King-Mills-Modells wird durch die Komplexität der Phonondispersionsrelation erschwert. So gibt es drei infrarotaktive Phononen (in ihrer irreduziblen Darstellung als E_u -Moden bezeichnet), die senkrecht zur optischen Achse (c-Achse) polarisiert sind und somit die Verluste in a,b-Richtung bestimmen können. Von diesen zeigt das Γ_5^+ -Phonon mit $\omega_{\text{TO}} = 3.58 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ die niedrigste Anregungsenergie³² (s. Abb. 5.16 und [252]). Es sollte also im wesentlichen für die Absorption im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich verantwortlich sein [13]. Diese Mode transformiert in [100]-, [110]- und [001]-Richtung in Phononen der Darstellung Δ_3 , Σ_3 bzw. Λ_5 , von denen lediglich die ersten beiden eine reine Polarisation senkrecht zur optischen Achse besitzen [252]. Unter der Annahme, daß Übergänge zwischen Phononen gleicher Polarisation am stärksten sind, bedeutet dies Absorption über die Zwei-Phononen-Differenzprozesse Δ_3 - Δ_3 und Σ_3 - Σ_3 . Der Frequenzabstand zwischen den entsprechenden TA- und TO-Moden am Rand der Brillouin-Zone ist beim Δ_3 - Δ_3 -Prozeß mit $\Delta\omega = 1.38 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ deutlich kleiner als beim Σ_3 - Σ_3 -Prozeß ($\Delta\omega = 4.02 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Deshalb sind die Frequenzen der zwei Δ_3 -Phononen ($\omega_1 = 3.64 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\omega_2 = 5.02 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) neben der oben angegebenen Frequenz des Γ_5^+ -Phonons der Bestimmung der intrinsischen Verluste in Rutil zugrundegelegt worden.

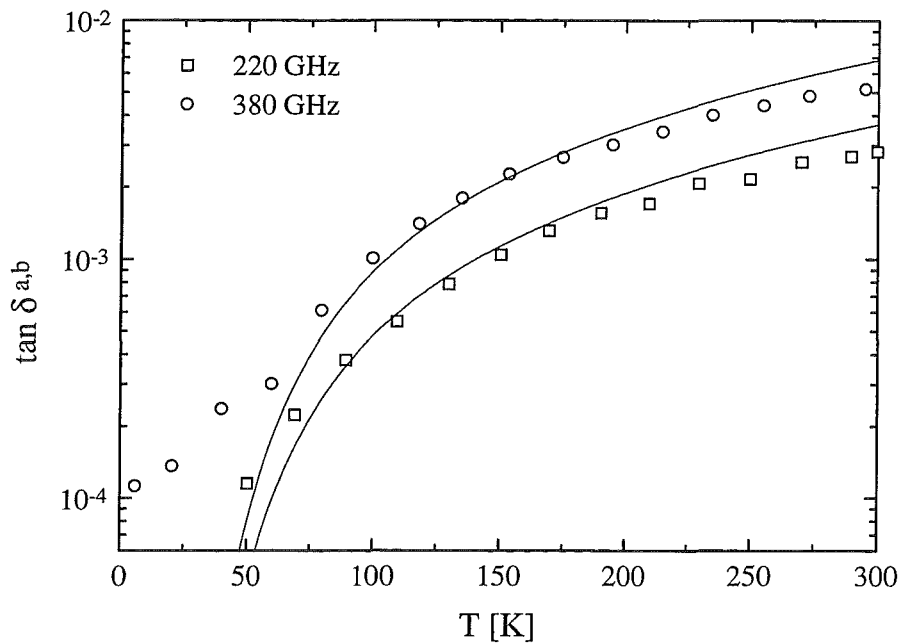
Die Kurven in Abb. 5.18 und Abb. 5.19 zeigen den Beitrag des ausgewählten Zwei-Phononen-Differenzprozesses zu $\tan\delta^{a,b}(T)$ für verschiedene Frequenzen und unterschiedliche Relaxationsraten, nämlich für $\gamma = a + b \cdot T$ mit $a = 0$, $b \neq 0$ (gestrichelte Kurve in Abb. 5.18 a)), $a \neq 0$, $b = 0$ (gepunktete Kurve in Abb. 5.18 a)) oder $a \neq 0$, $b \neq 0$ (durchgezogene Kurven). Bei allen Rechnungen ist für den Raumtemperaturwert von $\gamma(T)$ der mittels Gl. (2.48) aus der Relaxationsrate von NaCl abgeschätzte benutzt worden. Zur Festlegung des Absolutwertes von $\tan\delta^{a,b}$ ist der experimentelle Wert des Verlusttangens bei Raumtemperatur und 7.8 GHz verwandt worden. Ein Vergleich der theoretischen Kurven mit den Meßergebnissen zeigt, daß

³¹ ϵ_r^c ist hier nur im Submillimeterwellenbereich gemessen worden. Ein Vergleich der 200 GHz-Daten in Abb. 5.17 mit den Mikrowellendaten aus [254] zeigt jedoch, daß auch diese Komponente nicht von der Frequenz abhängt.

³² Die optischen Phononen Γ_4^- , Γ_3^+ und Γ_1^- weisen zwar niedrigere Frequenzen auf, sind jedoch nicht senkrecht zur optischen Achse polarisiert: die Mode Γ_3^+ ist weder transversal noch longitudinal polarisiert und bei den Moden Γ_4^- und Γ_1^- bewegen sich die Ti-Ionen relativ zu den O-Ionen entlang der c-Achse [252].



(a)



(b)

Abb. 5.18. Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens $\tan \delta^{a,b}$ eines Rutil-Kristalls für verschiedene Frequenzen im Mikrowellenbereich (a) und im Submillimeterwellenbereich (b). Die Symbole zeigen experimentelle Daten für zwei aus demselben Kristall geschnittene Proben. Die eine Probe (Durchmesser: 4 mm, Höhe: 2 mm) ist bei 7.3 - 8.3 GHz und bei 13.8 - 15.5 GHz durch Anregung zweier TE_{0np} -Moden gemessen worden (wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Permittivität variiert auch die Resonanzfrequenz dieser Moden deutlich mit der Temperatur). Die Quadrate und Kreise in Abb. a) stellen die unter Annahme einer linearen Frequenzabhängigkeit der Verluste auf 7.8 GHz bzw. 14.7 GHz skalierten $\tan \delta^{a,b}$ -Werte dieser Probe dar. Die Submillimeterwellendaten sind für die andere Probe (Durchmesser: 10 mm, Höhe: 5 mm) erhalten worden. Die Kurven sind auf der Grundlage des SKM-Modells für die entsprechenden Frequenzen berechnet worden, und zwar unter Voraussetzung verschiedener Relaxationsraten: $\gamma(T) = 6.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T + 1.9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (durchgezogene Kurven), $\gamma(T) = 1.26 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T$ (gestrichelte Kurve) und $\gamma = 3.8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (gepunktete Kurve).

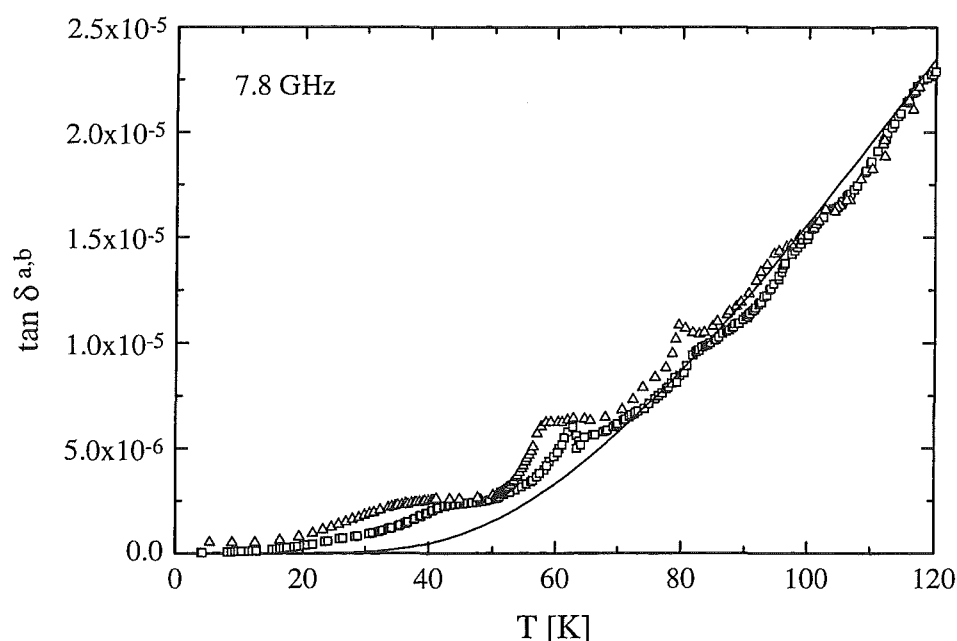


Abb. 5.19. Probenabhängigkeit der Mikrowellenverluste in Rutil bei tiefen Temperaturen. Die experimentellen $\tan \delta^{a,b}$ -Daten (Symbole) sind an zwei Kristallen bei 7.3 - 8.3 GHz bzw. 7.1 - 8.1 GHz gemessen und unter Annahme einer linearen Frequenzabhängigkeit auf 7.8 GHz skaliert worden. Die durchgezogene Kurve ist im Rahmen des SKM-Modells mit der Relaxationsrate $\gamma(T) = 6.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T + 1.9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ berechnet worden.

eine konstante, temperaturunabhängige Relaxationsrate eine zu schwache Temperaturabhängigkeit der Verluste liefert, während eine linear temperaturabhängige Relaxationsrate mit verschwindendem $\gamma(T=0)$ -Wert zu einem zu starken Temperaturverlauf führt. Im Fall einer temperaturabhängigen Relaxationsrate mit endlichem $\gamma(T=0)$ -Wert hingegen stimmen die theoretischen Kurven in einem großen Temperatur- und Frequenzbereich gut mit den experimentellen Daten überein. Nach der in Abschnitt 2.2.2 geführten Diskussion müßte die Relaxationsrate der am Differenzprozeß beteiligten TA- und TO-Phononen demnach sowohl durch Phononen- als auch durch Defektstreuung bestimmt sein (s. S. 21). Dies steht in Widerspruch zu der festgestellten Probenunabhängigkeit des Verlusttangens. An TiO_2 durchgeführte Infrarotmessungen und Modellrechnungen von F. Gervais et al. weisen nach, daß wenigstens im Fall der Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone nicht nur Defekte sondern auch Phononensummutationsprozesse eine endliche Relaxationsrate im Limes $T \rightarrow 0$ bewirken können [253]. Ob Summutationsprozesse die Ursache des endlichen $\gamma(T=0)$ -Wertes der Phononen am Rand der Brillouin-Zone sind, ist bisher nicht geklärt. Ungeachtet dessen kann der Schluß gezogen werden, daß das SKM-Modell geeignet ist, um die intrinsische Absorption in Rutil im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich zu beschreiben.

Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Frequenzen tragen Defektdipolrelaxationsprozesse zu den Verlusten bei. Das Frequenzverhalten der für $T < 100 \text{ K}$ und $f < 14 \text{ GHz}$ beobachteten Maxima in $\tan \delta^{a,b}(T)$ ist typisch für solche Prozesse. Beipielsweise nimmt im Fall der in Abb. 5.18 a) dargestellten Rutil-Probe die Höhe des Maximums bei 60 K mit ansteigender Frequenz ab. Bei 14.7 GHz ist es nicht von dem Phononenhintergrund zu unterscheiden. Daß der Einfluß der Defektdipolrelaxation auf die Absorption in Rutil deutlich schwächer ist als bei LaAlO_3 , läßt sich möglicherweise auf eine sehr viel niedrigere Dipolkonzentration zurückführen. Die Natur der Defektdipole in Rutil ist nicht näher untersucht worden.

5.2 Mischkristalle und polykristalline Materialien

5.2.1 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$

Einkristallines LSAT, eine feste Lösung aus LaAlO_3 (30 Mol%) und $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ (70 Mol%), ist von Lucent Technologies als neues Substratmaterial für HTSL-Filme entwickelt worden [256]. Dieser Mischkristall besitzt eine kubische Struktur mit einer Gitterkonstanten von ca. 0.7737 nm. Die Gitterkonstante läßt sich durch geeignete Wahl des Mengenverhältnisses von LaAlO_3 zu $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ im Bereich von 0.7585 nm (Wert für die doppelte Einheitszelle von LaAlO_3) bis 0.7795 nm (Wert für den geordneten Perowskit $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$) systematisch variieren. LSAT zeigt keine Phasenübergänge im für die Abscheidung von HTSL-Filmen interessanten Temperaturbereich (4 K bis 900 °C) und darüberhinaus keine Verzwillingung. Entsprechend haben YBCO-Filme auf LSAT ausgezeichnete strukturelle Eigenschaften [256]. Infolge der kubischen Kristallstruktur sind die Hochfrequenzeigenschaften von LSAT isotrop. Mit einer Permittivität von etwa 23 kann dieses Material auch für Mikrowellenanwendungen interessant sein.

Zwei LSAT-Kristalle unterschiedlicher Größe (Probe LS1: Durchmesser = 7 mm, Höhe = 3.5 mm; Probe LS2: Durchmesser = 15.2 mm, Höhe = 7.6 mm) sind betrachtet worden. Das Verfahren, mit dem sie hergestellt worden sind, ist nicht bekannt. Im Frequenzbereich von 4 GHz bis 10 GHz sind sie mit Hilfe des in Abschnitt 4.2.1 erläuterten dielektrischen Meßesonators untersucht worden. Bei 200 GHz ist die Probe LS2 mit dem Submillimeterwellenspektrometer gemessen worden. Abb. 5.20 zeigt die Permittivität dieser Kristalle im Mikrowellen- und Submillimeterwellenbereich als Funktion der Temperatur. Das Temperaturverhalten der Permittivität unterscheidet sich wesentlich von dem der bisher diskutierten Materialien: im Fall von LSAT variiert ϵ_r nichtmonoton mit der Temperatur. Eine Frequenz- oder eine Probenabhängigkeit der Permittivität konnten nicht festgestellt werden.

Die Mikrowellenverluste sind im gesamten betrachteten Temperaturbereich probenabhängig und bei beiden Kristallen deutlich höher als bei allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Materialien (s. Abb. 5.21). Die zwei Proben weisen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens auf. $\tan\delta(T)$ ist durch ein Maximum bei 150 K mit einer Breite von ca. 75 K gekennzeichnet. Für $25\text{ K} < T < 80\text{ K}$ ist $\tan\delta$ eine lineare Funktion der Temperatur. Unterhalb 25 K nimmt die Absorption stärker als linear mit fallender Temperatur ab. Restverluste konnten nicht nachgewiesen werden. Bei hohen Temperaturen sind Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens der beiden Kristalle zu sehen. So besitzt die Probe LS1 ein höheres 150 K-Maximum, jedoch niedrigere $\tan\delta$ -Werte für $T > 200\text{ K}$. In Abb. 5.22 sind die Mikrowellenverluste in der Probe LS2 bei 4.2 GHz und bei einer mehr als doppelt so hohen Frequenz dargestellt. Offensichtlich nimmt $\tan\delta$ im gesamten Temperaturbereich mit ansteigender Frequenz zu, allerdings wesentlich schwächer als linear. Insbesondere unterhalb des Maximums ist die Frequenzabhängigkeit der Verluste nahezu vernachlässigbar.

Im Submillimeterwellenbereich ist die $\tan\delta(T)$ -Kurve der Probe LS2 nicht durch ein Maximum charakterisiert (s. Abb. 5.23). Für $T > 150\text{ K}$ ist der Verlusttangens näherungsweise temperaturunabhängig. Für $T < 150\text{ K}$ nimmt die Absorption stark mit fallender Temperatur

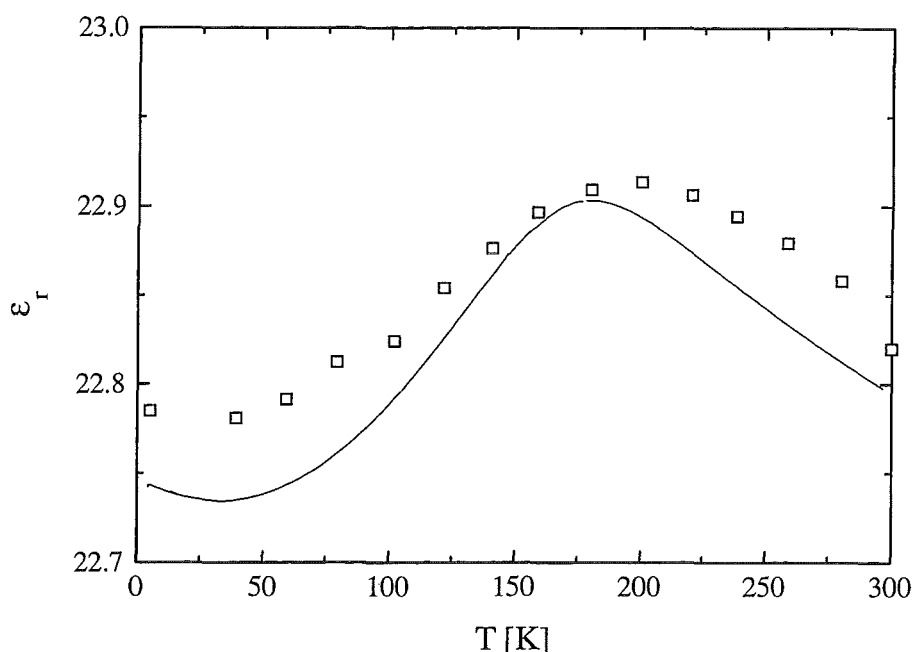


Abb. 5.20. Permittivität von LSAT. Die durchgezogene Kurve zeigt $\epsilon_r(T)$ für die Probe LS1 bei 8.8 GHz. Die Quadrate stellen $\epsilon_r(T)$ für die Probe LS2 bei 200 GHz dar. Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Permittivität ist die thermische Expansion berücksichtigt worden. Für den thermischen Expansionskoeffizienten ist im gesamten Temperaturbereich der Wert 10 ppm/K angenommen worden.

ab. Der bei 5 K gemessene $\tan\delta$ -Wert liegt unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des verwandten Meßsystems (ca. $2 \cdot 10^{-4}$ bei der untersuchten LSAT-Probe und 200 GHz) und kann somit nicht notwendigerweise endlichen Restverlusten zugeschrieben werden. Durch Anpassen eines Potenzgesetzes der Art $\tan\delta \propto f^\alpha$ an die bei Raumtemperatur erhaltenen Mikrowellen- und Submillimeterwellendaten ergibt sich für den Koeffizienten α der Wert 0.6.

Die starke Probenabhängigkeit der Mikrowellenverluste und das Maximum in ihrer Temperaturabhängigkeit legen nahe, daß die Absorption in LSAT vorwiegend durch die Relaxation von Defektdipolen bestimmt wird. Die Form des Maximums und sein Frequenzverhalten sind allerdings nicht mit dem Debye-Modell vereinbar. Dieses Modell sagt Relaxationsmaxima voraus, die deutlicher schmäler sind als das beobachtete (vergleiche die gestrichelte Kurve in Abb. 5.22 mit den Quadraten), deren Höhe mit ansteigender Frequenz abnimmt und deren Lage sich mit der Frequenz ändert (s. Abschnitt 2.3.1 und die Diskussion der Relaxationsmaxima bei LaAlO_3). Bei LSAT hingegen bewirkt eine Frequenzvariation wenigstens im Frequenzbereich von 4 GHz bis 10 GHz nahezu keine Veränderung der Form noch der Lage des 150 K-Maximums und seine Höhe nimmt mit wachsender Frequenz nicht ab sondern zu.

Die Meßergebnisse können dennoch durch Dipolrelaxationsprozesse erklärt werden, nämlich wenn angenommen wird, daß das Doppelmuldenpotential, in dem sich die Defektdipole befinden, starken lokalen Schwankungen unterworfen und darüberhinaus asymmetrisch ist (Anderson-Halperin-Varma-Modell). Unter Voraussetzung einer breiten Verteilung von Potentialbarrierenhöhen (Aktivierungsenergien) der Form $n_E = n_0 + n_E' E$ mit einer maximalen Barrierenhöhe $W = 135 \text{ meV}$ lassen sich die experimentellen $\tan\delta(T)$ -Kurven für $T < 180 \text{ K}$ sogar quantitativ beschreiben (vergleiche die durchgezogene Kurve in Abb. 5.22 mit den

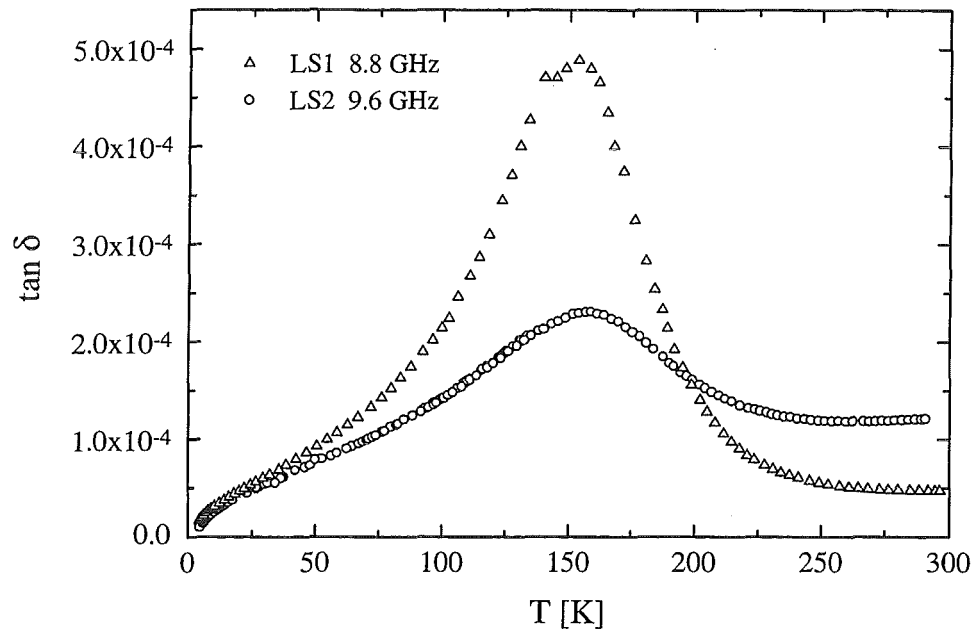


Abb. 5.21. Verlusttangens zweier LSAT-Kristalle bei etwa der gleichen Mikrowellenfrequenz.

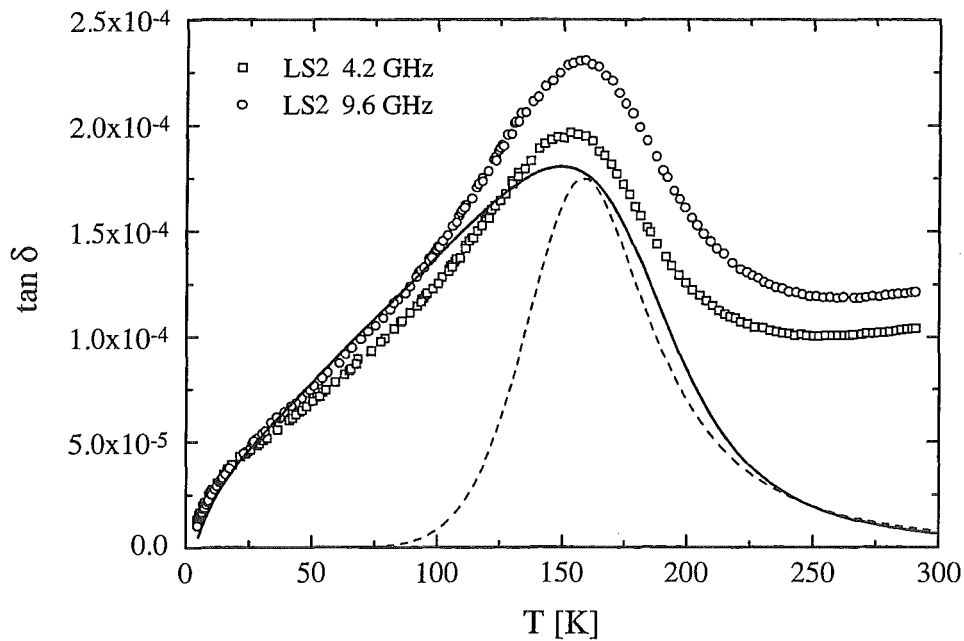


Abb. 5.22. Verlusttangens der LSAT-Probe LS2 bei zwei verschiedenen Frequenzen im Mikrowellenbereich (Symbole). Die Kurven zeigen die Temperaturabhängigkeit der Verluste nach dem AHV-Modell (durchgezogen) und nach dem Debye-Modell (gestrichelt) für $f = 4.2$ GHz. Beim AHV-Modell ist für die Potentialbarrierenhöhen eine Verteilung der Form $n_E = n_0 + n_E' E$ für $E \leq W$ und $n_E = 0$ für $E \geq W$ mit $n_0 = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ meV}^{-1}$, $n_E' = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ meV}^{-2}$ und $W = 135 \text{ meV}$ ($W/k_B = 1570 \text{ K}$) angenommen worden. Außerdem sind für die Asymmetrie des Potentials Δ_0 und für die Relaxationszeit τ_0 die Werte 1.3 meV ($\Delta_0/k_B = 15 \text{ K}$) bzw. 10^{-14} s gewählt worden ($\omega\tau_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$). Beim Debye-Modell sind die Werte 95 meV ($W/k_B = 1100 \text{ K}$) und $4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ für die Aktivierungsenergie W bzw. für die Relaxationszeit τ_0 verwandt worden ($\omega\tau_0 \approx 10^{-3}$).

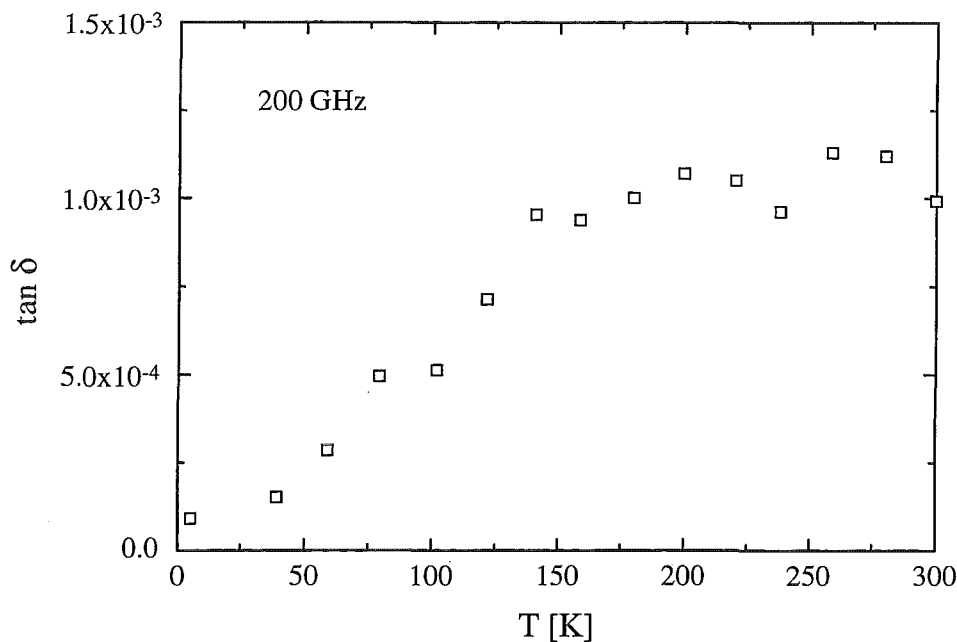


Abb. 5.23. Verlusttangens der LSAT-Probe LS2 im Submillimeterwellenbereich.

Quadraten). Wie in Abschnitt 2.3.2 ausführlich erläutert worden ist, erklärt dieses Modell nicht nur das Auftreten eines Maximums bei $T_{\max} \approx -W/\ln(\omega\tau_0)$ sondern auch die lineare Temperaturabhängigkeit für $\Delta_0/k_B < T < T_{\max}$ und den starken Abfall der Verluste mit abnehmender Temperatur unterhalb Δ_0/k_B . Dabei ist die lineare Temperaturabhängigkeit eine Folge der linearen Energieabhängigkeit der Verteilungsfunktion n_E und der starke Abfall des Verlusttangens eine Konsequenz der Asymmetrie Δ_0 der Doppelmuldenpotentiale. Wie beim Debye-Modell nimmt auch beim AHV-Modell die Höhe des Relaxationsmaximums mit ansteigender Frequenz ab, wobei sich $T_{\max}$ erhöht. Die Verschmierung der Verteilung der Potentialbarrierenhöhen bewirkt aber eine merkliche Abschwächung der Frequenzabhängigkeit der Verluste für $T \leq T_{\max}$ (s. Abb. 2.11 b) und Abb. 2.8).

Der gemessene leichte Anstieg des Verlusttangens bei $T \approx T_{\max}$ könnte durch den hier nicht berücksichtigten Verlustbeitrag von Zwei-Phononen-Differenzprozessen verursacht sein. Phononenprozesse wie auch Dipolrelaxationsprozesse mit $E > W$ könnten außerdem die hohen Raumtemperaturverluste erklären. Wie Abb. 5.22 zeigt, liefert das AHV-Modell mit der gewählten Verteilungsfunktion $\tan\delta$ -Werte, die für $T > 180$ K deutlich niedriger sind als die experimentellen. Da die durch Phononendifferenzprozesse induzierten Verluste linear mit der Frequenz variieren, d. h. stärker als die durch Defektdipole bewirkten, ist anzunehmen, daß im Submillimeterwellenbereich die Absorption vorwiegend intrinsischer Natur ist. Tatsächlich ist der Verlusttangens der Probe LS2 bei 200 GHz eine monotone Funktion der Temperatur. Andererseits deutet die schwache Temperaturabhängigkeit im Bereich $T > 150$ K darauf hin, daß der Beitrag der Defektdipolrelaxation selbst bei einer derart hohen Frequenz nicht vernachlässigbar ist (bei 200 GHz sollte sich das Relaxationsmaximum im Temperaturbereich von 200 K bis 300 K befinden). Eine quantitative Analyse der Submillimeterwellendaten auf der Grundlage des Sparks-King-Mills-Modells ist nicht möglich, da die Phononendispersionsrelation von LSAT nicht verfügbar ist.

Als Dipolrelaxationsprozesse kommen bei LSAT - wie bei LaAlO_3 - lokale Ionenbewegungen in Frage, beispielsweise Schwingungen von Zwischengitterionen zwischen verschiedenen Gleichgewichtspositionen in denselben Zwischengitterplätzen. Dies legen die durch Anfitzen des AHV-Modells an die experimentellen Daten erhaltenen niedrigen Werte für die maximale Aktivierungsenergie W und die Relaxationszeit τ_0 nahe ($W = 135 \text{ meV}$, $\tau_0 = 10^{-14} \text{ s}$). Sowohl die hohen Verlusttangenswerte als auch die breite Verteilung der Potentialbarrierenhöhen lassen sich auf eine starke lokale Unordnung des Kristallgitters, insbesondere der Kationen, zurückführen. LSAT ist zwar einkristallin und damit „makroskopisch geordnet“, d. h., es treten nicht verschiedene, hauptsächlich aus LaAlO_3 bzw. $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ bestehende Phasen (Körner) auf, wie häufig bei Mischkristallen (z. B. Legierungen). Es ist jedoch davon auszugehen, daß auf „mikroskopischer Skala“ (auf einer Längenskala im nm-Bereich) die Anordnung der Kationen aufgrund ihrer vielfältigen Natur gestört und somit das Kristallgitter verzerrt ist. Eine derartige, bei Materialien komplizierter chemischer Zusammensetzung in der Regel erwartete lokale Unordnung könnte auch zu einem starken Beitrag von defekt-induzierten Ein-Phononen-Prozessen zur Mikrowellenabsorption führen, wie in der Literatur mehrfach vorgeschlagen worden ist [16,37]. Dann würden die Verluste aber kaum von der Temperatur abhängen und eine lineare oder kubische Funktion der Frequenz sein (s. Abschnitt 2.2.3), also ein Temperatur- und Frequenzverhalten zeigen, die im Fall von LSAT nicht mit den experimentellen Ergebnissen kompatibel sind.

Die Konzentration der Defektdipole N_d läßt sich mit Hilfe des Debye-Modells aus der Höhe des Relaxationsmaximums abschätzen zu 10^{-15} cm^{-3} ($\tan\delta(T_{\max})$ wird durch den Faktor $\eta N_d p^2 / \epsilon_r \epsilon_0 k_B$ festgelegt, wobei $\eta \approx 1$ der Feldeichfaktor ist und $p \approx 1.6 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$ das Dipolmoment kennzeichnet, s. S. 148). Trotz dieses - verglichen mit dem bei LaAlO_3 - hohen Wertes für die Defektdipoldichte, kann ein Einfluß der Dipolrelaxation auf die Permittivität nicht festgestellt werden. Relaxationsprozesse bewirken eine Abnahme der Permittivität mit fallender Temperatur bei $T_{\max} \approx -W/\ln(\omega\tau_0)$. Nach der Debye-Theorie ändert sich ϵ_r bei $T_{\max}$ um $\eta N_d p^2 / \epsilon_0 k_B T_{\max}$ (s. Abschnitt 2.3.1 und S. 148). Die experimentellen $\epsilon_r(T)$ -Daten zeigen in der Tat eine Abnahme bei 150 K (s. Abb. 5.20). Die Stärke des beobachteten Abfalls unterscheidet sich jedoch beträchtlich von der nach dem Debye-Modell erwarteten. Aus der Höhe des Relaxationsmaximums erhält man unmittelbar das Produkt $\eta N_d p^2$. Mit diesem ergibt sich der durch Defektdipole erzeugte Abfall schätzungsweise zu 10^{-2} . Das AHV-Modell sollte einen ähnlichen Wert liefern. Bei den Meßdaten beträgt die Abnahme hingegen ca. 10^{-1} . Außerdem ist, wie schon erwähnt, keine Probenabhängigkeit der Permittivität gemessen worden, obgleich die zwei untersuchten Kristalle unterschiedlich hohe Relaxationsmaxima vorweisen.

5.2.2 $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$

Polykristallines, gesintertes $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (kurz BMT) wird häufig als Material für dielektrische Resonatoren mit normalleitender Abschirmung eingesetzt. Die Mikrowelleneigenschaften dieser Keramik sind von verschiedenen Universitäten und Unternehmen insbesondere im Hinblick auf einen niedrigen Temperaturkoeffizienten der Permittivität und auf niedrige Raumtemperaturverluste durch gezieltes Ändern der Stöchiometrie, Dotieren, Wahl der Sinterbedingungen und durch Beeinflussen des Sauerstoffgehalts optimiert worden

[7,25,257,258]. Mit einer Permittivität von 23 bis 25, einem Temperaturkoeffizienten der Permittivität im ppmK^{-1} -Bereich und Verlusttangenswerten von $2 \cdot 10^{-4}$ (Fa. Siemens), $5 \cdot 10^{-5}$ (Fa. Tekelec Temex, Frankreich) bis $3.3 \cdot 10^{-5}$ (Fa. Murata, Japan) bei 10 GHz ermöglicht BMT die Herstellung miniaturisierter, temperaturstabiler Resonatoren hoher Güte [7,258,259]. Trotz einer kubischen Perowskitstruktur [37] läßt sich dieses Material nicht als Substrat für HTSL-Filme verwenden, da BMT-Einkristalle nicht gezüchtet werden.

Die Tieftemperatureigenschaften von BMT sind bisher kaum untersucht worden. J. Sheen et al. haben an einer BMT-Probe unbekannter Herkunft eine deutliche Abnahme der Mikrowellenverluste mit fallender Temperatur von $8.1 \cdot 10^{-5}$ bei 300 K auf $2.8 \cdot 10^{-5}$ bei 77 K, 6.6 GHz gemessen [25]. J. Petzelt et al. haben im Fall einer Probe der Fa. Murata eine nichtmonotone Temperaturabhängigkeit der Submillimeterwellenverluste festgestellt: $\tan\delta$ ist bei 100 K um den Faktor 3 niedriger als bei 300 K, bei 10 K hingegen vergleichbar mit den Raumtemperaturverlusten ($\tan\delta(300 \text{ K}) = 2.4 \cdot 10^{-3}$, $\tan\delta(100 \text{ K}) = 9 \cdot 10^{-4}$, $\tan\delta(10 \text{ K}) = 3.2 \cdot 10^{-3}$ bei 600 GHz) [257].

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Eigenschaften einer Probe der Fa. Tekelec Temex als Funktion der Temperatur von 5 K bis 300 K, im Mikrowellenbereich und im Submillimeterwellenbereich gemessen worden. Abb. 5.24 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz f_{res} und des Temperaturkoeffizienten τ_f der Resonanzfrequenz der TE_{011} -Mode eines mit dieser Probe gefüllten Resonators. τ_f ist in nahezu dem gesamten Temperaturbereich kleiner als $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, d. h. ausgesprochen niedrig, falls BMT mit den bisher betrachteten Materialien verglichen wird. Aus dem Absolutwert von f_{res} ergibt sich für

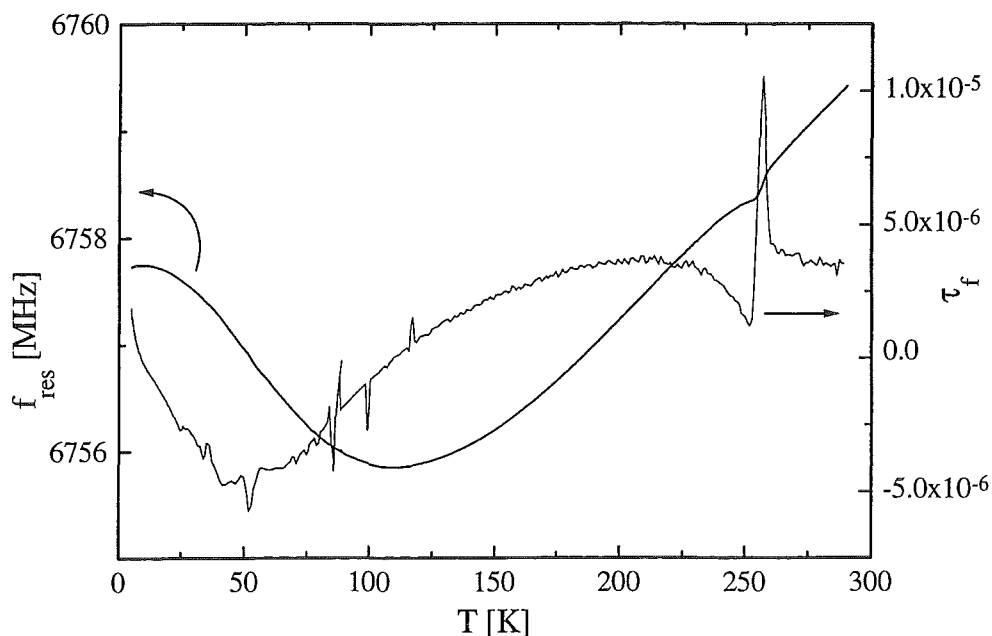


Abb. 5.24. Resonanzfrequenz f_{res} und Temperaturkoeffizient $\tau_f \equiv (\partial f_{\text{res}} / \partial T) / f_{\text{res}}$ der Resonanzfrequenz der TE_{011} -Mode eines mit der BMT-Probe von Tekelec gefüllten Resonators als Funktion der Temperatur. Der Aufbau dieses Resonators ist in Abb. 4.2 dargestellt: die BMT-Probe (Durchmesser $d = 10.2 \text{ mm}$, Höhe $h = 3.2 \text{ mm}$) befindet sich auf einem Saphir Stab ($d = 6 \text{ mm}$, $h = 4.5 \text{ mm}$) in einem zylindrischen Cu-Abschirmgehäuse ($d = 40 \text{ mm}$, $h = 40 \text{ mm}$).

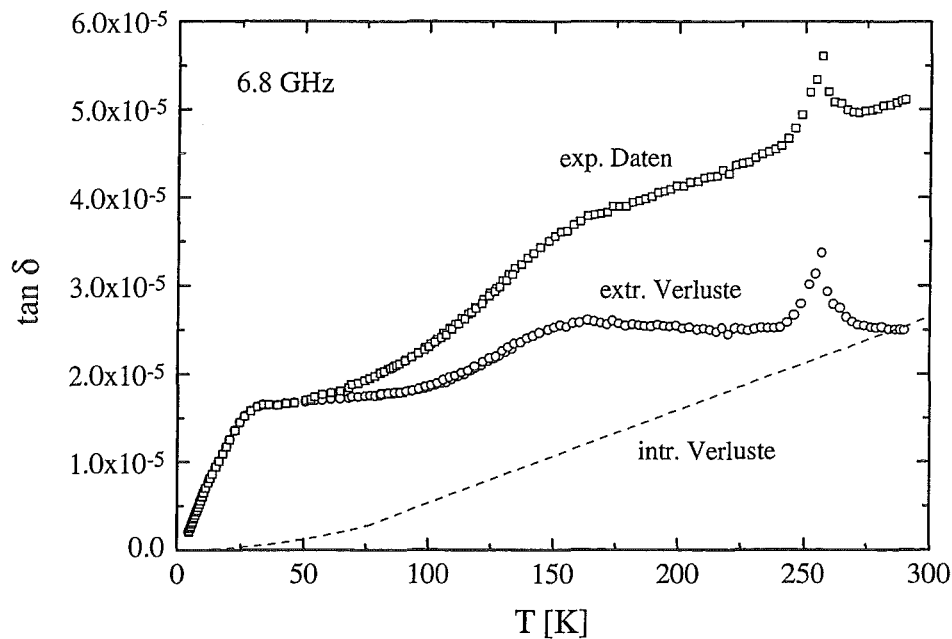


Abb. 5.25. Verlusttangens der BMT-Probe von Tekelec im Mikrowellenbereich. Die Quadrate zeigen die aus dem Gütefaktor des BMT-Resonators ermittelten $\tan \delta$ -Werte. Die gestrichelte Kurve stellt den aus den Submillimeterwellendaten (s. Abb. 5.26) unter Annahme einer linearen Frequenzabhängigkeit bestimmten intrinsischen Beitrag zu den Mikrowellenverlusten dar. Die Kreise repräsentieren den durch Subtraktion der intrinsischen $\tan \delta$ -Werte von den Meßergebnissen (Quadrate) erhaltenen extrinsischen Verlustbeitrag.

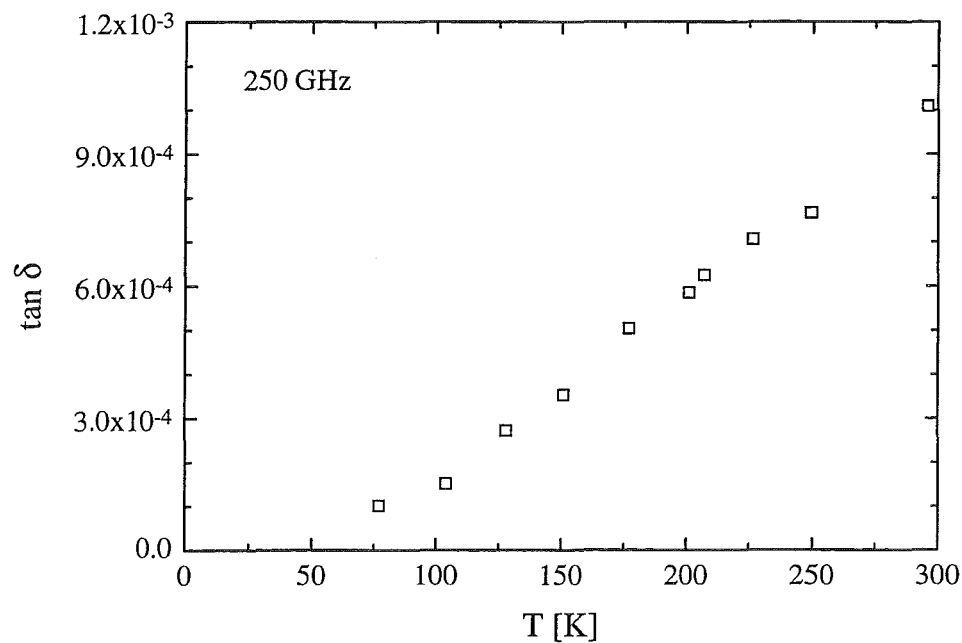


Abb. 5.26. Verlusttangens der BMT-Probe von Tekelec im Submillimeterwellenbereich.

die Permittivität etwa 25.0. Die Temperaturabhängigkeit von ϵ_r kann nicht aus der $f_{\text{res}}(T)$ -Kurve ermittelt werden, da der thermische Expansionskoeffizient von BMT nicht bekannt ist. Unter Vernachlässigung der thermischen Expansion erhält man für den Temperaturkoeffizienten $(\partial\epsilon_r/\partial T)/\epsilon_r$ der Permittivität bei Raumtemperatur den Wert $2 \cdot (\partial f_{\text{res}}/\partial T)/f_{\text{res}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

In Abb. 5.25 ist der Verlusttangens $\tan\delta(T)$ der Tekelec-Probe bei 6.8 GHz dargestellt (Quadrate). Von einem schmalen Maximum bei 260 K abgesehen, nimmt $\tan\delta$ monoton mit fallender Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit der Verluste ist dennoch nicht charakteristisch für Zwei-Phononen-Differenzprozesse. Insbesondere die Wellen in $\tan\delta(T)$ bei 150 K und 30 K sowie der starke Abfall unterhalb 30 K zeigen, daß die Mikrowellenabsorption in BMT wenigstens teilweise extrinsischer Natur sein muß. Im Submillimeterwellenbereich hingegen weisen die Verluste das für Phononenprozesse typische Temperaturverhalten auf (s. Abb. 5.26). Außerdem haben Messungen, die J. Petzelt und N. Setter im Frequenzbereich von 200 GHz bis 400 GHz bei Raumtemperatur durchgeführt haben, die für solche Prozesse typische lineare Frequenzabhängigkeit nachgewiesen [37].

Diese Kenntnisse lassen sich ausnutzen, um den intrinsischen Beitrag zur Mikrowellenabsorption, die untere Grenze der Verluste im Mikrowellenbereich, zu bestimmen. Durch Extrapolation der Submillimeterwellendaten auf 6.8 GHz erhält man die gestrichelte Kurve in Abb. 5.25. Offensichtlich sind die Verluste in der Tekelec-Probe bei Raumtemperatur um den Faktor 2 höher als der intrinsische Beitrag, bei tiefen Temperaturen sogar um mehr eine Größenordnung. Der extrinsische Beitrag (Kreise in Abb. 5.25) ergibt sich unmittelbar durch Subtraktion der gestrichelten Kurve von den Meßdaten. Die Temperaturabhängigkeit des defektinduzierten Verlusttangens ist vergleichbar mit der beim Mischkristall LSAT beobachteten (s. Abb. 5.21): in beiden Fällen ist sie durch ein breites Maximum bei etwa 150 K (bei BMT ist dieses Maximum stark asymmetrisch) und durch einen starken Abfall unterhalb 30 K gekennzeichnet. Es liegt daher nahe, die extrinsischen Verluste in BMT Dipolrelaxationsprozessen mit einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien und asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen zuzuschreiben. Die Frage, inwieweit solche Relaxationsprozesse - wie möglicherweise im Fall von LSAT - mit einer Unordnung der Kationen in den Kristallkörnern zusammenhängen oder durch Verzerrungen des Kristallgitters an den Korngrenzen verursacht sind, können nur weiterführende Untersuchungen beantworten. Für das schmale Maximum in $\tan\delta(T)$ bei 260 K könnten Debye-artige Relaxationsprozesse verantwortlich sein.

Obgleich die Mikrowellenverluste bei tiefen Temperaturen vorwiegend durch Defekte bestimmt werden, sind sie niedriger als $2 \cdot 10^{-5}$ für $T < 77 \text{ K}$. Mit BMT-Resonatoren lassen sich also Gütefaktoren von mehr als $5 \cdot 10^4$ unterhalb 77 K erzielen. BMT ist somit nicht nur für Raumtemperaturanwendungen sondern auch für Bauelemente auf der Grundlage von HTSL-Filmen interessant.

5.2.3 Al_2O_3

Einkristallines Al_2O_3 ist bereits als Material mit ungewöhnlich niedrigen Verlusten vorgestellt worden. Im Gegensatz zu Saphir ist polykristallines Al_2O_3 aufgrund seiner Granularität nicht als Substratmaterial für epitaktische HTSL-Filme geeignet. Im Hinblick auf dielektrische Resonatoren ist polykristallines, gesintertes Al_2O_3 jedoch eine mögliche Alternative zu Saphir, falls es gelingt, polykristalline Proben mit vergleichbaren Mikrowelleneigenschaften herzustellen. Ein Vorteil von gesintertem Al_2O_3 wären dann die niedrigeren Herstellungskosten.

Al_2O_3 ist nicht nur für Anwendungen interessant. Im Fall von BMT können die extrinsischen Mikrowellenverluste infolge der komplexen chemischen Zusammensetzung dieser Keramik eine Vielzahl von Ursachen haben (beispielsweise Kationenunordnung oder Korngrenzeffekte, s. o.). Al_2O_3 hingegen setzt sich lediglich aus zwei Elementen zusammen, ist in sehr reiner Form erhältlich und kann daher zur Unterscheidung der verschiedenen Verlustmechanismen in polykristallinen Materialien beitragen. U. a. aus diesen Gründen sind die Mikrowelleneigenschaften von polykristallinem Al_2O_3 von mehreren Gruppen betrachtet worden [63,260,261]. Diese Untersuchungen, die vorwiegend bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind, werden hier um Tieftemperaturmessungen ergänzt.

Die Permittivität von polykristallinem Al_2O_3 wird wegen der unterschiedlichen Orientierung der Körner durch die zwei Komponenten der Permittivität von einkristallinem Al_2O_3 (s. Abb. 5.1) bestimmt und beträgt bei Raumtemperatur etwa 9.7 bis 10 [223,262]. Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität ist vergleichbar mit der von Saphir [262]. Die Raumtemperaturverluste hängen stark von dem bei der Herstellung verwandten Al_2O_3 -Kristallpulver und von den Sinterbedingungen ab. Entsprechend groß ist die Streubreite der in der Literatur veröffentlichten $\tan\delta(300\text{ K})$ -Werte: im Fall von undotiertem Al_2O_3 variieren sie von $3 \cdot 10^{-4}$ [263], $4.3 \cdot 10^{-5}$ [264], $2.7 \cdot 10^{-5}$ [260], $2 \cdot 10^{-5}$ bis $1.2 \cdot 10^{-5}$ bei 10 GHz; die niedrigsten Werte haben J. Molla et al. [262] und Y. Kobayashi et al. [261] gemessen und sind um den Faktor 1.5 bis 3 höher als die von Saphir.

Wie A. Ibarra et al. [262], N. McN. Alford und S. J. Penn [260] festgestellt haben, können niedrige Verlusttangenswerte nur unter Verwendung von Al_2O_3 -Ausgangspulvern hoher Reinheit mit Verunreinigungskonzentrationen im ppm-Bereich erzielt werden. In der Regel üben Fremdatome einen störenden Einfluß auf den Sinterprozeß aus. In einigen Fällen kann Dotieren aber auch zu einer Reduzierung der Verluste führen. Bei Ti-dotierten Al_2O_3 -Proben mit TiO_2 -Konzentrationen der Größenordnung 0.5 wt % hängt dies möglicherweise mit einer Minderung des Sauerstoffgehaltes zusammen [260]. Deutlich wirkt sich ferner die Feinkörnigkeit des Ausgangspulvers auf das Sintern und somit auf die Mikrowellenabsorption aus [223]. Messungen der Dichte gesintertter Proben und SEM-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Verluste ausgesprochen stark mit der Porosität und mit der Größe der Körner variieren. $\tan\delta(300\text{ K})$ -Werte unterhalb $3 \cdot 10^{-5}$ bei 10 GHz ergeben sich nur bei einer Porosität³³ von weniger als 0.02 und bei Körnern mit einem Durchmesser von höchstens 3 μm . Dies weist darauf hin, daß die extrinsische Absorption in Al_2O_3 maßgeblich durch die Korngrenzen bzw. durch die Bereiche in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen bestimmt wird.

³³ Die Porosität P ist definiert durch $P \equiv 1 - D$, wobei D der Bruchteil der theoretischen Dichte des Materials ist.

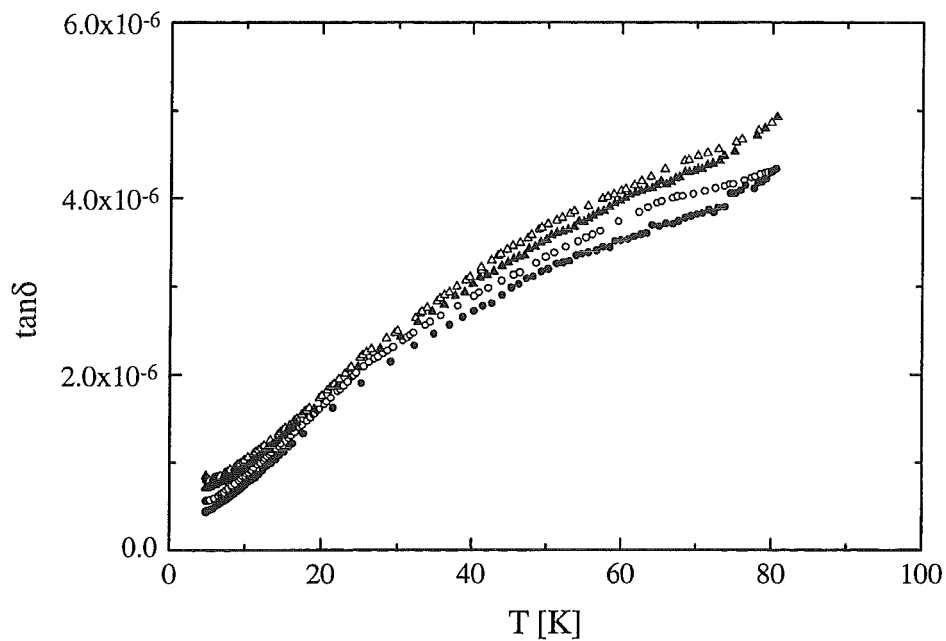


Abb. 5.27. Tieftemperaturverluste in einer undotierten Al_2O_3 -Probe (offene Symbole) und in einer Ti-dotierten Al_2O_3 -Probe (gefüllte Symbole) bei 10.6 GHz (Kreise) und 15.7 GHz (Dreiecke). Die gezeigten $\tan \delta$ -Daten sind unter Verwendung eines mit YBCO-Filmen abgeschirmten Resonators erhalten worden.

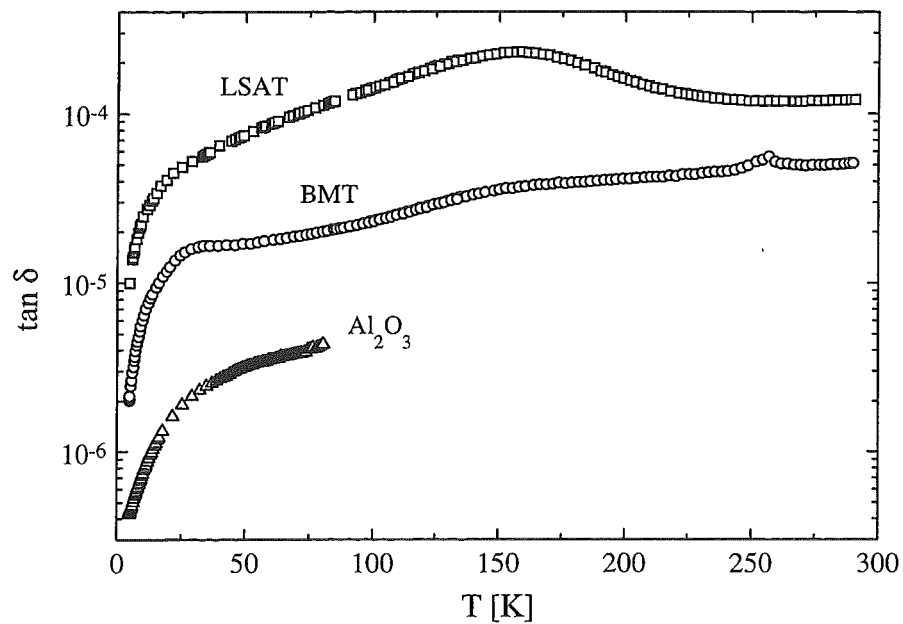


Abb. 5.28. Verlusttangens von Al_2O_3 (Ti-dotierte Probe, 10.6 GHz) im Vergleich zu BMT (6.8 GHz) und LSAT (Probe LS2, 9.6 GHz).

Abb. 5.27 zeigt den Verlusttangens zweier gesinterter Al_2O_3 -Proben bei tiefen Temperaturen für zwei verschiedene Frequenzen im Mikrowellenbereich. Die zylinderförmigen Proben (Durchmesser = 11 mm, Höhe = 4 mm) sind in der Gruppe von N. McN. Alford (South Bank University, London) hergestellt worden. Eine der beiden enthält TiO_2 in der Konzentration 0.5wt %. Ihre Verlusttangenswerte bei Raumtemperatur und ca. 10 GHz betragen $2.7 \cdot 10^{-5}$ (undotiert) und $2 \cdot 10^{-5}$ (Ti-dotiert) [260]. Im Rahmen dieser Arbeit sind sie mit Hilfe eines mit YBCO-Filmen abgeschirmten Resonators gemessen worden (s. Abschnitt 4.2.2). Wegen der niedrigen Permittivität und des niedrigen Verlusttangens von Al_2O_3 sind Resonatoren mit Cu-Abschirmung zur Charakterisierung dieses Materials im Temperaturbereich $T < 250$ K nicht empfindlich genug.

Die Reduzierung der Raumtemperaturverluste durch Dotieren mit TiO_2 spiegelt sich in den Tieftemperaturverlusten wider. Während jedoch bei 300 K der Verlusttangens der betrachteten Proben von der Größenordnung des $\tan\delta$ -Wertes von Saphir ist ($\tan\delta^{a,b} = 6 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-5}$ bei etwa 10 GHz), so ist er bei tiefen Temperaturen um den Faktor 100 höher ($\tan\delta^{a,b} \approx 5 \cdot 10^{-8}$ bei 77 K, 10 GHz im Fall von Saphir). Bei tiefen Temperaturen wird die Absorption in polykristallinem Al_2O_3 also durch Defekte bestimmt, der Verlustbeitrag von Zwei-Phononen-Differenzprozessen ist vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit des Verlusttangens ist bei beiden Proben ähnlich. Die Steigung der $\tan\delta(T)$ -Kurven nimmt mit fallender Temperatur von 75 K bis 15 K merklich zu. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem bei LSAT und BMT beobachteten (s. Abb. 5.28). Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Relaxation von Defektdipolen in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen mit unterschiedlich hohen Barrieren für die extrinsischen Verluste in Al_2O_3 verantwortlich ist (AHV-Modell, s. Abschnitt 2.3.2). Für solche Relaxationsprozesse charakteristisch ist auch die schwache Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturverluste (vergleiche die Kreise mit den Dreiecken in Abb. 5.27). Weder das Temperatur- noch das Frequenzverhalten sind mit dem Debye-Modell oder gar mit defektinduzierten Ein-Phononen-Prozessen vereinbar. Der festgestellte Zusammenhang zwischen der Porosität und der Korngröße einerseits und der Dissipation andererseits legt die Korngrenzen als Orte hoher Defektdipoldichte nahe. Verzerrungen des Kristallgitters in den Körnern als Ursache der Relaxationsverluste können allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Bemerkenswert ist schließlich, daß trotz des - verglichen mit den intrinsischen Verlusten - hohen Absorptionsbeitrages von Defekten, gesinterter Al_2O_3 $\tan\delta$ -Werte kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ für $T < 80$ K zeigt. Der Verlusttangens dieses polykristallinen Materials kann demnach niedriger als der von LaAlO_3 -, YAlO_3 - oder TiO_2 -Einkristallen sein. Polykristallines Al_2O_3 kann damit als Material für dielektrische Resonatoren mit HTSL-Abschirmung geeignet sein.

5.3 Schlußfolgerungen

Bei allen in dieser Arbeit betrachteten Dielektrika tragen verschiedene Mechanismen zur Absorption elektromagnetischer Wellen bei. Mit Ausnahme des Mischkristalls LSAT zeigen nahezu alle untersuchten einkristalline Proben intrinsische Verluste bei Raumtemperatur im Mikrowellenbereich und sogar bei tiefen Temperaturen im Submillimeterwellenbereich. Es ist nachgewiesen worden, daß das auf Zwei-Phononen-Differenzprozessen basierende Sparks-King-Mills-Modell die intrinsische Absorption in Materialien unterschiedlichster Struktur in großen Temperatur- und Frequenzbereichen quantitativ beschreiben kann.

Einer der in das SKM-Modell eingehenden Parameter, der kubische Koeffizient des Gitterpotentials, ist selten mit hinreichender Genauigkeit verfügbar. Aus diesem Grund ist es kaum möglich, den Absolutwert des intrinsischen Verlusttangens irgendeines Dielektrikums präzise zu ermitteln. Im Fall von Materialien bekannter Phononendispersionsrelation liefert das SKM-Modell jedoch neben der Frequenzabhängigkeit auch die Temperaturabhängigkeit der Dissipation. Durch Messen der Absorption bei einer ausreichend hohen Temperatur, bei der Phononendifferenzprozesse dominieren, kann die untere Grenze der Verluste somit absolut, für eine beliebige Temperatur und Frequenz wenigstens im Bereich $T < 300 \text{ K}$, $f < 500 \text{ GHz}$ vorausgesagt werden. Dies ist anhand von Saphir-, LaAlO_3 - und Rutil-Einkristallen demonstriert worden.

Für eine Vielzahl anwendungsrelevanter Materialien ist die Phononendispersionsrelation nicht untersucht worden. Selbst für solche kann es dennoch möglich sein, die Absorption idealer, defektfreier Proben abzuschätzen. Hierzu eignen sich Messungen, die im Frequenzbereich 100 - 300 GHz durchgeführt werden, da in diesem Frequenzbereich die Dissipation vorwiegend intrinsischer Natur sein kann und bis zu etwa 300 GHz der Verlusttangens (unabhängig von der Kristallstruktur des betrachteten Materials) eine lineare Funktion der Frequenz ist. Erst bei höheren Frequenzen kann die lineare Frequenzabhängigkeit nicht vorausgesetzt werden, wie die für LaAlO_3 erhaltenen Ergebnisse zeigen. Im Fall der Keramik BMT sind die intrinsischen Mikrowellenverluste von tiefen Temperaturen bis 300 K durch Extrapolation aus Submillimeterwellendaten bestimmt worden.

Da die durch Phononendifferenzprozesse bewirkten Verluste mit fallender Temperatur stark abnehmen, kann die Mikrowellenabsorption unterhalb 100 K selbst bei Einkristallen durch Defekte bestimmt sein. Im Fall des eingehend analysierten Materials LaAlO_3 konnten durch Messen des Temperatur- und Frequenzverhaltens der Dissipation sowie Modellieren der experimentellen Daten Informationen über die Art der in diesem Dielektrikum vorherrschenden extrinsischen Prozesse gewonnen werden. Das beobachtete, frequenz- und stark probenabhängige Maximum in $\tan\delta(T)$ bei ca. 70 K läßt sich mit Hilfe des einfachen Debye-Modells beschreiben, d. h. durch die Relaxation von Defektdipolen erklären. Ihre Aktivierungsenergie und Konzentration sind bestimmt worden zu 31 meV bzw. 10^{-16} cm^{-3} . Der niedrige Wert der Aktivierungsenergie deutet daraufhin, daß die extrinsischen Verluste in LaAlO_3 durch lokale Bewegungen von Ionen auf Zwischengitterplätzen verursacht sind. Die Identifizierung der Natur dieser Ionen wird durch ihre äußerst niedrige Konzentration erschwert. Die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Verunreinigungskonzentration, dem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt sowie der Verzwilligung einerseits

und dem Verlusttangens andererseits legt Relaxationsprozesse von Gitterionen, vor allem Al-Ionen, auf Zwischengitterplätzen als relevantesten Absorptionsmechanismus nahe.

Mischkristalle und polykristalline Materialien zeigen hohe extrinsische Mikrowellenverluste sogar bei Raumtemperatur. LSAT-Einkristalle, polykristalline Al_2O_3 - und BMT-Proben weisen ähnlich mit der Temperatur und Frequenz variierende Verluste vor. Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit lassen sich im Rahmen des Anderson-Halperin-Varma-Modells, unter Voraussetzung von Defektdipolen in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen mit einer Verteilung von Potentialbarrierenhöhen beschreiben. Das Wesen der Defektdipole in diesen Dielektrika sollte sich allerdings stark unterscheiden. Während bei polykristallinem Al_2O_3 die Dipolrelaxation durch Unordnung in der Umgebung von Korngrenzen bewirkt sein sollte, kommt beim Material LSAT mit einer komplexen chemischen Zusammensetzung starke lokale Unordnung (Kationenunordnung) im gesamten Kristall als Ursache der extrinsischen Absorption in Frage. Voraussagen des AHV-Modells im Hinblick auf die spezifische Wärme, Ultraschallabsorption und Raman-Streuung sollten ermöglichen, seine Anwendbarkeit zu überprüfen und mehr Informationen über die Relaxationsprozesse in Mischkristallen und Keramiken zu erhalten.

Viele Keramiken, wie z. B. BMT oder $\text{BaO-RE}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (RE = Seltenerdmetall), besitzen einen bei etwa 300 K schwach temperaturabhängigen Verlusttangens [265,266]. Dieses Verhalten wird vielfach unter Zugrundelegung der in Abschnitt 2.2.3 erläuterten Theorie von E. Schlömann auf defektinduzierte Ein-Phononen-Prozesse zurückgeführt [16]. Diesem Modell widerspricht die im Fall von BMT festgestellte starke Abnahme der Absorption bei tiefen Temperaturen. Daß Ein-Phononen-Prozesse keinen wesentlichen Beitrag zur Dissipation leisten, kann hieraus jedoch nicht notwendigerweise geschlossen werden. Stattdessen wird hier vorgeschlagen, die Wechselwirkung von Defekten mit dem Phononensystem genauer zu behandeln, als dies bisher geschehen ist.

6 Meßergebnisse und Diskussion: YBCO-Filme

Unter den Kupraten mit einer hohen kritischen Temperatur ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ am intensivsten im Hinblick auf eine Vielzahl von Eigenschaften, u. a. auf sein elektrodynamisches Verhalten, untersucht worden. Schon 1988 haben erste von D. L. Rubin et al. [267] und N. Klein et al. [215] an YBCO-Einkristallen (*bulk*-Proben) bzw. epitaktischen YBCO-Dünnschichten durchgeführte Mikrowellenmessungen $R_s(77\text{ K})$ -Werte deutlich kleiner als die von Normalleitern, wie z. B. Kupfer, nachgewiesen und damit das außerordentliche Potential dieses Materials für Mikrowellenanwendungen gezeigt. Seitdem ist die Qualität sowohl von Einkristallen als auch von dünnen Schichten noch deutlich verbessert worden.

An einkristallinen *bulk*-Proben lassen sich viele Erkenntnisse über die besonderen Charakteristiken oxidischer Supraleiter gewinnen, z. B. über die Anisotropie der Eindringtiefe und des Oberflächenwiderstandes [268]. Für Hochfrequenzbauelemente sind sie jedoch nicht geeignet. Passive wie aktive Komponenten benötigen HTSL-Filme, die eine Reihe von Anforderungen erfüllen: sie sollten möglichst niedrige R_s -Werte im Temperaturbereich von 50 K bis 80 K und für magnetische Feldstärken von bis zu 100 Oe oder mehr zeigen; ihre Mikrowelleneigenschaften sollten reproduzierbar, zeitlich stabil und über die gesamte Filmfläche homogen sein; sie sollten auf technischen Substraten möglichst großen Durchmessers abgeschieden werden. Für einige Anwendungen ist das Substrat auf beiden Seiten zu beschichten [231].

Ogleich YBCO mit $T_c \approx 90\text{ K}$ nicht das Material mit der höchsten Sprungtemperatur ist, bei $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beispielsweise beträgt T_c etwa 125 K, ist die Präparation epitaktischer YBCO-Filme derart fortgeschritten, daß sie am ehesten wenigstens einen großen Teil der verschiedenen Anforderungen erfüllen. Reproduzierbar niedrige R_s -Werte von ca. $300\text{ }\mu\Omega$ bei 77 K, 10 GHz und $H \ll 1\text{ Oe}$ zeigen vor allem auf Substraten passender Kristallstruktur, z. B. LaAlO_3 , abgeschiedene Filme einer Fläche von etwa 1 cm^2 [269]. Für viele Bauelemente reicht eine solche Fläche jedoch nicht aus. Überdies ist eine starke Degradation des Mikrowellenverhaltens mit ansteigender Feldstärke selbst im Fall qualitativ hochwertiger Schichten festgestellt worden [270]. Substratmaterialien wie LaAlO_3 ermöglichen zwar die Deposition von Schichten mit ausgezeichneten strukturellen Eigenschaften (Filme auf Substraten mit unpassender Kristallstruktur, wie z. B. Saphir, weisen deutlich mehr Imperfektionen auf), insbesondere bezüglich der thermischen Eigenschaften wie der Mikrowellenverluste ist Saphir allerdings vielversprechender. Zur Zeit von hohem technologischem Interesse ist daher die Optimierung auf Saphir abgeschiedener Filme mit einem Durchmesser von 2'' oder mehr, vor allem im Hinblick auf ihre Leistungsbelastbarkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit sind eine Vielzahl von epitaktischen YBCO-Filmen untersucht worden, die mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren auf großflächigen (1'' bis 2'') LaAlO_3 - und Saphir-Substraten hergestellt worden sind. Da sich die Kristallstruktur des Substratmaterials auf die Mikrostruktur der YBCO-Schicht auswirkt, erleichtert ein Vergleich von Filmen auf LaAlO_3 mit solchen auf Saphir, den Einfluß von Defekten auf die Mikrowelleneigenschaften von YBCO zu studieren. Die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von LaAlO_3 und Saphir erlaubt, Informationen über den möglichen Einfluß thermischer Effekte auf die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes zu gewinnen.

6.1 Probensatz: Herstellung und Strukturcharakterisierung

6.1.1 Filme auf Saphir

Die hier diskutierten YBCO-Filme auf Saphir sind am Institut für Schicht- und Ionentechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH durch *on-axis* dc-Magnetronspütern präpariert und bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften charakterisiert worden [271,272,273]. Wie bei allen *on-axis* dc-Sputtertechniken wird auch bei diesem Verfahren in einer Vakuumkammer das zu zerstäubende Targetmaterial (Kathode) gegenüber dem zu beschichtenden Substrat (Anode) auf ein konstantes, negatives Potential von einigen hundert Volt gelegt (210 W dc-Leistung). Die Targetoberfläche wird durch die im elektrischen Feld beschleunigten Ionen des Ar/O₂-Prozeßgases bombardiert (das Verhältnis Ar zu O₂ und der Gasdruck betragen 2:1 bzw. 60 Pa). Stoßprozesse führen zur Emission von Atomen aus dem Materialverbund, die zerstäubten Materialien können dann auf dem Substrat kondensieren. Um einen hohen Ionisationsgrad des sich zwischen Kathode und Anode ausbildenden Plasmas und hohe Abscheidungsraten zu erzielen, wird beim Magnetronspütern ein Magnetfeld angelegt. Dieses zwingt die Elektronen des Plasmas, sich auf Spiralbahnen zu bewegen, erhöht also ihre effektive Weglänge und somit die Ionisationswahrscheinlichkeit.

Als Substrate sind (1102)-orientierte (r-Schnitt) Saphir-Scheiben des Durchmessers 2'' und der Dicke 0.5 mm verwandt worden. Bei der gewählten Orientierung ist der Unterschied zwischen der Kristallstruktur von Saphir und der Perowskitstruktur von YBCO am geringsten (die r-Ebene des Saphirs ist um 57.6° relativ zur a,b-Ebene verdreht). Dennoch ist eine Pufferschicht zwischen Substrat und YBCO-Film notwendig, zum einen, um die noch verbleibenden Differenzen zwischen beiden Strukturen auszugleichen, und zum anderen, um die Diffusion von Al-Ionen in den Film zu unterdrücken, welche die Supraleitung in YBCO stark stören würde. Von den verschiedenen Materialien für Pufferschichten auf Saphir (MgO, YSZ, SrTiO₃, ...) ist CeO₂ aufgrund seiner chemischen Stabilität und seiner strukturellen Kompatibilität zu YBCO eines der geeignetsten. CeO₂-Schichten gemischter (001)/(111) Orientierung sind mit Hilfe des auch zur Deposition der YBCO-Filme eingesetzten Magnetronspütersystems hergestellt worden. Da CeO₂ ein Nichtleiter ist, mußte jedoch zwischen Kathode und Anode statt des elektrischen Gleichfeldes ein Wechselfeld angelegt werden (rf-Sputtern; Ar/O₂-Verhältnis: 4:1, Druck: 13 Pa, rf-Leistung: 100 W, Sputterrate: 0.02 nm/s). Die Dicke der CeO₂-Schicht beträgt typischerweise 40 nm, die der YBCO-Schicht etwa 250 nm.

Die Oberfläche der YBCO-Filme ist mit Hilfe der optischen und der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, kurz AFM) untersucht worden. Die strukturelle Perfektion ist mittels Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, kurz XRD) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung charakterisiert worden. Die kritische Temperatur T_c und die kritische Stromdichte j_c sind induktiv gemessen worden. Die verwandte Anordnung mit mehreren, die Probe umgebenden Spulen ermöglicht, T_c und j_c an verschiedenen Stellen mit einem räumlichen Auflösungsvermögen von ca. 1 cm zu ermitteln.

Abb. 6.1 zeigt AFM-Aufnahmen eines der YBCO-Filme auf Saphir. Die Oberfläche ist außerordentlich glatt, die Maximum-Minimum-Oberflächenrauigkeit läßt sich abschätzen zu

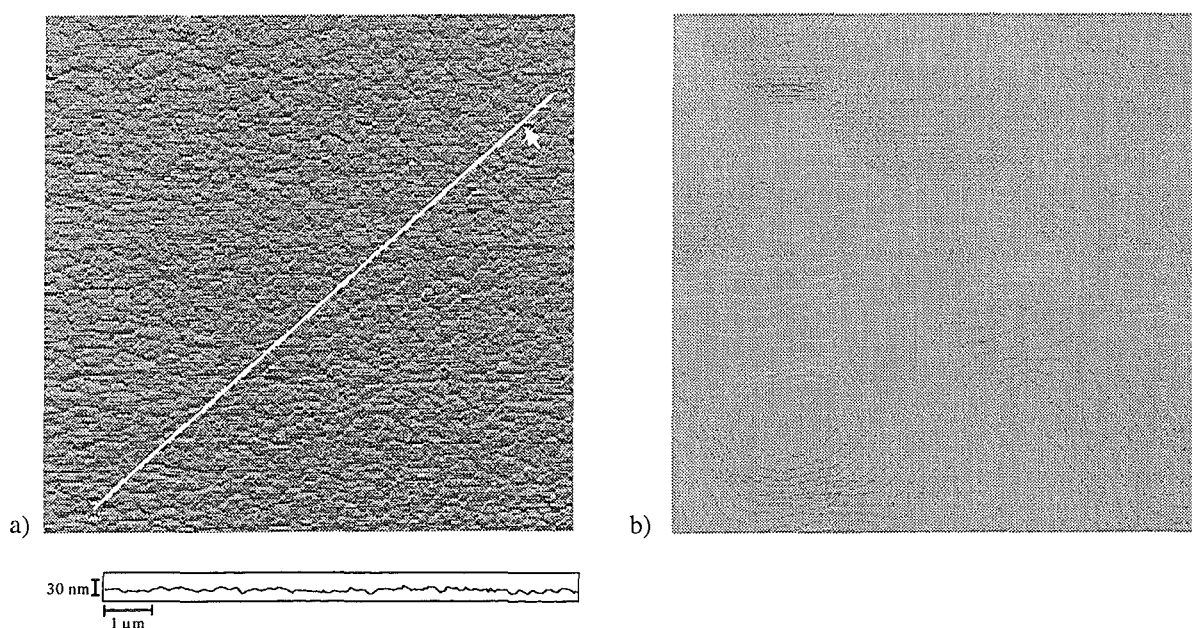


Abb. 6.1. AFM-Bilder eines YBCO-Filmes auf Saphir mit CeO_2 -Pufferschicht: Großaufnahme mit einer Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (a) und Ausschnitt mit einer Fläche von $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$ (b). Die Höhe der Stufen in Bild b) beträgt 1.1 nm (Gitterkonstante von YBCO in c-Richtung). Es wird auch das entlang der weißen Linie in Bild a) aufgenommene Höhenprofil gezeigt (aus [273]).

20 nm. Im rechten, unmittelbar nach der Präparation gewonnenen AFM-Bild höherer Auflösung sind Inseln zu erkennen, die von Terrassen mit einer Höhe von ca. 1.1 nm gebildet werden (die Gitterkonstante von YBCO in c-Richtung). Sich spiralförmig ausdehnende Stufen, oder Schraubenversetzungen, sind nicht zu sehen. Ebenso zeigen die Filme weder Ausscheidungen noch Mikrorisse. Letztere entstehen erst in Filmen mit einer Dicke von mehr als 500 - 600 nm.

Nach den XRD-Messungen sind die Filme vollständig c-Achsen-orientiert. Unter Zugrundelegung der Position des $(2\bar{2}04)$ Saphir-Maximums als internen Standard sind für die c-Achsen-Länge verschiedenster Proben Werte zwischen 1.168 nm und 1.169 nm erhalten worden. Für die Halbwertsbreite der $(0-2\theta)$ -Maxima (004) , (005) und $(0.0.11)$ haben sich Werte von typischerweise $0.19^\circ - 0.2^\circ$, $0.21^\circ - 0.23^\circ$ bzw. $\approx 0.7^\circ$ ergeben. Die Verkippung der Netzebenen (Ausrichtung entlang der c-Achse) ist durch Messung der Rockingkurve charakterisiert worden. Die Halbwertsbreite der (005) YBCO-Rockingkurve ist zu etwa $0.6^\circ - 0.7^\circ$ bestimmt worden. Die Gitterausrichtung in der a,b-Ebene ist durch Untersuchung der Halbwertsbreite des (108) -Reflexes in Abhängigkeit vom ϕ -Winkel charakterisiert worden (ϕ -scan). Für diese hat sich in der Regel der Wert 2° ergeben. Die YBCO-Filme können damit als epitaktisch bezeichnet werden, als einzige festgestellte Art der Fehlorientierung, und zwar innerhalb der a,b-Ebene, kann gewöhnliche 90° -Verzwillingung angegeben werden.

Die erhaltenen Strukturdaten sind dennoch deutlich schlechter als die von YBCO-Filmen, die auf Substratmaterialien mit geringer Fehlanpassung, wie z. B. LaAlO_3 , abgeschieden und bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften optimiert werden. Für solche Proben liefern ϕ -scan-Messungen Halbwertsbreiten des (108) -Maximums von weniger als 1° [274]. Selbst im Fall von YBCO-Filmen auf Saphir sind bereits bessere Werte, nämlich Halbwertsbreiten von etwa 1.5° , veröffentlicht worden [275]. Es ist also davon auszugehen, daß die hier betrach-

teten Schichten auf Saphir ein vergleichsweise stark verzerrtes Gitter und entsprechend eine hohe Konzentration an Defekten wie beispielsweise Misfit-Versetzungen an der Pufferschichtgrenzfläche, Stapelfehler oder Antiphasengrenzen besitzen.

Neben den XRD-Daten werden auch die kritische Temperatur und die kritische Stromdichte häufig als ein Maß für die strukturelle Qualität eines Filmes angesehen. Bei den YBCO-Schichten auf Saphir haben sich für T_c und j_c Werte von etwa 87 - 89 K bzw. $(2 - 3) \cdot 10^{10} \text{ Am}^{-2}$ bei 77 K und $(2.5 - 3.5) \cdot 10^{11} \text{ Am}^{-2}$ bei 5 K auf nahezu der gesamten Filmfläche ergeben. Niedrigere Werte sind am äußersten Rand der 2"-Schichten gemessen worden. Im Fall von Filmen auf Substraten geringer Fehlanpassung werden nicht selten Werte von über 92 K bzw. deutlich mehr als 10^{11} Am^{-2} erzielt [274].

6.1.2 Filme auf LaAlO_3

Die in dieser Arbeit behandelten YBCO-Filme auf LaAlO_3 sind bei Thomson-CSF/LCR (Frankreich) durch dc-Hohlkathodensputtern, am Institut für Festkörperforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH und an der Gesamthochschule Wuppertal durch Sauerstoffhochdruckputtern und schließlich an der Technischen Universität München durch thermisches Aufdampfen präpariert worden.

Die Hohlkathodensputtertechnik eignet sich zur Vermeidung des sog. Rücksputtereffektes. Zum Sputtern oxidischer Mehrkomponentenverbindungen, wie z. B. YBCO, kann als Prozeßgas kein reines Edelgas, wie beispielsweise Argon (s. o.), verwandt werden, da man für die thermodynamische Stabilität des auf dem Substrat (Pufferschicht) wachsenden Films einen Anteil Sauerstoff als reaktive Komponente benötigt. Der Umstand, daß die Sauerstoffmoleküle nicht nur positiv ionisieren, sondern im Plasma auch O_2^- - oder O^- -Ionen vorliegen, führt dazu, daß ein Teil der Sauerstoffionen auf den aufwachsenden Film abstäubt, was Abweichungen von der Stöchiometrie und Inhomogenitäten bewirken kann [276]. Dieser Rücksputtereffekt läßt sich verhindern, indem das Substrat seitlich neben dem Target um 90° verkippt angeordnet wird. Das Hohlkathodensputterverfahren ist eine *off-axis* Anordnung mit einem torusförmigen Target und einem ringförmigen Magneten [277]. Diese spezielle Magnetronsputtermethode erlaubt, hochwertige Dünnschichten oxidischer Supraleiter mit ausreichend hohen Sputterraten abzuscheiden.

Durch Hohlkathodensputtern sind bei Thomson-CSF/LCR 2"- LaAlO_3 -Substrate der Orientierung (100) sowohl einseitig als auch doppelseitig beschichtet worden. Die doppelseitige Beschichtung eines Substrates wird durch die Notwendigkeit, das Substrat zu heizen, erschwert. Hohe Substrattemperaturen fördern die Diffusionskinetik in den aufwachsenden Filmen und erlauben die in situ Herstellung epitaktischer Schichten. Zum Heizen wird das Substrat meistens an einem Stempel hoher Temperatur befestigt; eine Silber-Paste hoher Wärmeleitfähigkeit stellt den thermischen Kontakt zwischen Substrat und Stempel (Heizer) her. Zur Herstellung doppelseitig beschichteter Proben ist eine solche Anordnung allerdings nicht geeignet, da bei der Beschichtung der zweiten Seite der zuerst präparierte Film durch die Silber-Paste kontaminiert werden würde. Um ähnliche Wachstumsbedingungen für beide Filme sicherzustellen, ist bei Thomson-CSF/LCR ein spezielles Heizsystem entwickelt worden, bei dem das Substrat durch ein fast 2" großes Loch im Stempel radiativ erwärmt wird [278].

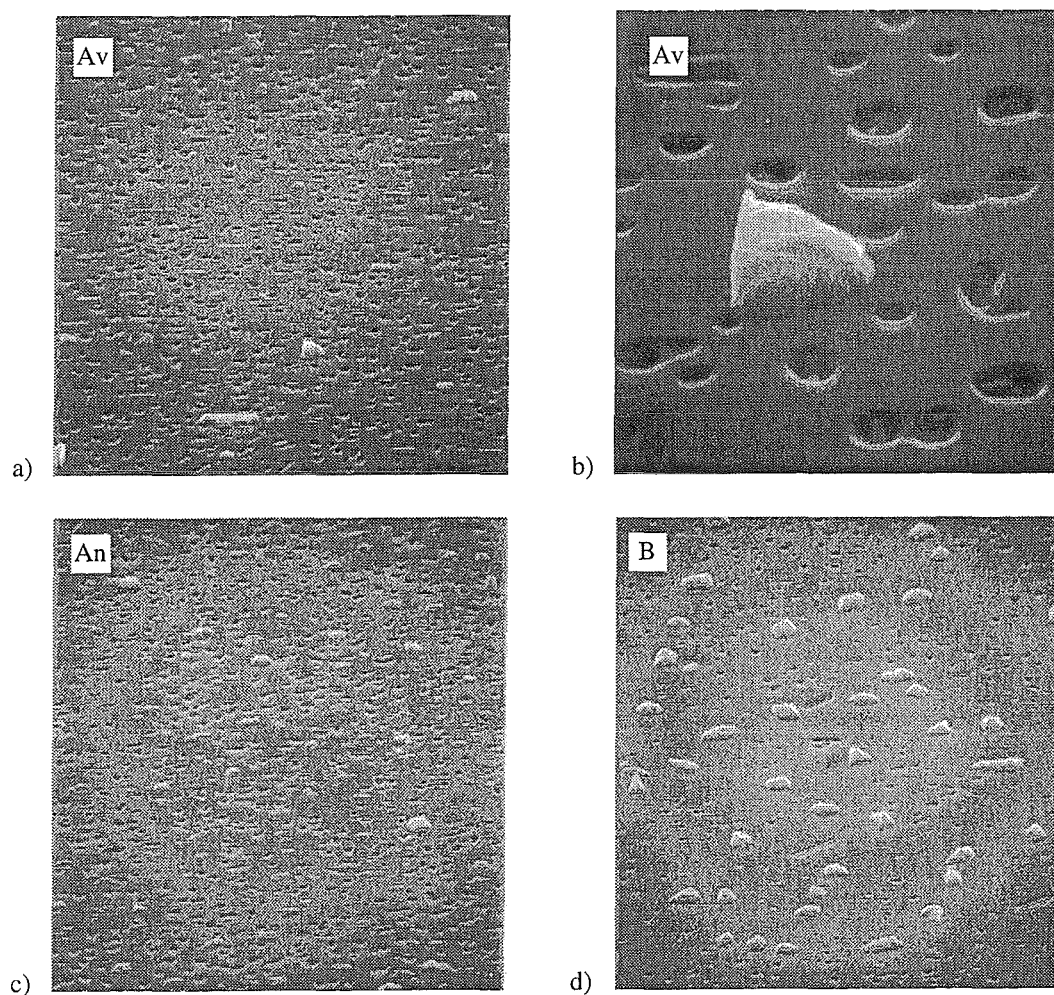


Abb. 6.2. SEM-Bilder beider YBCO-Filme eines doppelseitig beschichteten 2''-LaAlO₃-Substrates: Großaufnahmen der zuerst präparierten Schicht A vor (a) und nach (c) der Deposition der zweiten Schicht B (d) mit einer Fläche von 25 x 25 μm^2 und Ausschnitt aus Bild a) mit einer Fläche von 4 x 4 μm^2 (b) (aus [278]).

Film	c-Achsen-Länge [nm]	$\Delta\omega$
A vor der Deposition von B	1.1683	0.288°
A nach der Deposition von B	1.1684	0.247°
B	1.1692	0.164°

Tab. 10. XRD-Daten für die zwei Filme der in Abb. 6.2 gezeigten doppelseitig beschichteten Probe. Die c-Achsen-Länge ist im Rahmen der (θ -2 θ) Bragg-Brentano-Geometrie unter Zugrundelegung des (007)- und (0.0.13)-Reflexes ermittelt worden. Die Werte in der dritten Spalte geben die Halbwertsbreite des (005)-Maximums in der YBCO-Rockingkurve an (aus [278]).

Abb. 6.2 zeigt SEM-Aufnahmen (SEM steht für *scanning electron microscopy*) beider Filme einer doppelseitig beschichteten Probe. Abb. 6.2 a) stellt die Oberflächenmorphologie der zuerst präparierten Schicht A dar. Neben teilweise gefüllten Löchern mit dem Durchmesser $0.2 - 1 \mu\text{m}$ und mit der Dichte $5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$ sind Ausscheidungen der Größe $0.5 - 2 \mu\text{m}$ und der Konzentration $5 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ zu sehen. Energiedispersive Röntgenstrahlenmikroanalyse hat keine Elemente außer Y, Ba, Cu und O in den Ausscheidungen nachweisen können. Die genaue chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen konnte nicht bestimmt werden, da nicht bekannt ist, ob sie sich nur auf der Filmoberfläche befinden oder bis zur Substratgrenzfläche reichen. Anzahl und Größe der Ausscheidungen wie der Löcher haben sich während der Deposition des zweiten Filmes B nicht verändert (vergleiche Abb. a) mit Abb. c)). Dieser weist trotz nominell gleicher Wachstumsbedingungen mehr Ausscheidungen und weniger Löcher auf (s. Abb. d)). XRD-Daten für dieselben Filme sind in Tab. 10 aufgelistet. Wie die SEM-Bilder belegen sie, daß sich die Struktur des ersten Filmes während der Herstellung des zweiten kaum geändert hat (tatsächlich scheint sie sich sogar etwas verbessert zu haben). Letzterer besitzt jedoch eine höhere c-Achsen-Länge und eine bessere Ausrichtung entlang der c-Achse. In beiden Fällen ist der für die Halbwertsbreite des (005)-Reflexes in der YBCO-Rockingkurve erhaltene Wert von $0.16^\circ - 0.29^\circ$ deutlich niedriger als der von YBCO-Filmen auf Saphir (s. o.). Die kritische Temperatur und Stromdichte der Filme von Thomson-CSF/LCR beträgt etwa $89 - 90 \text{ K}$ bzw. wenigstens $5 \cdot 10^{10} \text{ Am}^{-2}$ bei 77 K [278].

Ein einfacheres Verfahren zur Vermeidung des Rücksputtereffektes als das Hohlkathodensputtern ist das von U. Poppe am Institut für Festkörperforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH entwickelte Sauerstoffhochdruckspattern [279]. Hierbei wird die übliche planare *on-axis* Sputtergeometrie beibehalten, jedoch als Prozeßgas reiner Sauerstoff mit einem hohen Druck von etwa $3 - 4 \text{ mbar}$ statt typischerweise 10^{-2} mbar verwandt. Bei einem derart hohen Druck beträgt die freie Weglänge im Plasma nur wenige Mikrometer, wodurch vor dem Substrat weitgehendst eine Thermalisierung der lediglich innerhalb eines kleinen Bereiches unmittelbar vor der Kathode (Kathodendunkelraum) beschleunigten negativen Sauerstoffionen erzielt wird. Verschiedene am Institut für Festkörperforschung mit dieser Methode auf LaAlO_3 -Substraten des Durchmessers $1''$ abgeschiedene YBCO-Filme sind lediglich bezüglich ihrer Mikrowellenverluste charakterisiert worden (s. u.), an einem an der Gesamthochschule Wuppertal mit demselben Verfahren präparierten $2''$ -Film sind die kritische Temperatur und Stromdichte bestimmt worden zu $> 87.5 \text{ K}$ bzw. $> 1.2 \cdot 10^{10} \text{ Am}^{-2}$ bei 77 K [280].

Im Fall der erläuterten Sputtertechniken ist die homogene Beschichtung von Substraten mit einem Durchmesser von deutlich mehr als $2''$ i. a. mit großen Schwierigkeiten verbunden. Zur Herstellung derart großflächiger YBCO-Filme sind Aufdampfmethoden häufig geeigneter [281]. Mit den in der Gruppe von H. Kinder an der TU München aufgebauten Aufdampfsystemen lassen sich epitaktische Filme hoher Qualität mit Durchmessern von mehr als $4''$ präparieren [282]. Mehrere an der TU München auf 30 mm-LaAlO_3 -Substraten abgeschiedene Filme sind bezüglich ihrer Mikrowellenverluste charakterisiert worden. In Tab. 11 sind die auf Saphir und LaAlO_3 präparierten Proben aufgelistet, deren Mikrowelleneigenschaften im folgenden diskutiert werden.

Proben-Nr.	Herstellungsverfahren	Fläche bzw. Ø	d [nm]	f _{res} [GHz]	R _s [μΩ] bei 10 GHz	
					5 K	77 K
S-Y01	Magnetronspütern	1 cm ²	250	19	60	500
S-Y02	"	1 cm ²	250	19	< 60	440
S-Y03	"	1 cm ²	250	19	< 60	390
S-Y087	"	2''	200-250	9.5	80	610
S-Y156	"	2''	170	9.5	80	490
S-Y186	"	2''	400	9.5, 19	65	1030
L-HC227	Hohlkathodensputtern	2''	≈ 300	9.5	42	470
L-HC258A	"	2''	≈ 300	9.5	80	590
L-HC258B	"	2''	≈ 300	9.5	48	400
L-MF4/5	Sauerstoffhochdruck-sputtern	1''	≈ 500	11 17	150 120	530 430
L-HS226	"	2''	300-400	9.5	22	660
L-KO2/3	thermisches Aufdampfen	30 mm	300-400	11	50	430

Tab. 11. YBCO-Filme, deren Mikrowelleneigenschaften in den Abschnitten 6.2 und 6.3 diskutiert werden. Die mit „S“ bezeichneten Proben sind am Institut für Schicht- und Ionentechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH auf Saphir-Substraten mit CeO₂-Pufferschicht präpariert worden. Die durch „L“ gekennzeichneten Proben sind bei Thomson-CSF/LCR (L-HCx), am Institut für Festkörperforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH (L-MFx), an der Gesamthochschule Wuppertal (L-HSx) und an der TU München (L-KOx) mittels verschiedener Verfahren auf LaAlO₃-Substraten hergestellt worden. Außer der Präparationsmethode sind die Filmfläche (bzw. der Filmdurchmesser), die Filmdicke und der Oberflächenwiderstand bei 5 K, 77 K und 10 GHz angegeben. Die fünfte Spalte gibt die Frequenz an, bei der die Proben charakterisiert worden sind. Aus den Meßdaten sind die aufgelisteten R_s-Werte unter Annahme einer quadratischen Frequenzabhängigkeit der Verluste ermittelt worden.

6.2 Lineare Oberflächenimpedanz

6.2.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes

Abb. 6.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes bei niedrigen magnetischen Feldstärken ($H \ll 1$ Oe) für drei auf Saphir abgeschiedene 2''-Filme. In Abb. 6.4 ist der lineare Oberflächenwiderstand $R_s(T)$ verschiedener auf LaAlO_3 präparierter YBCO-Schichten (1'' - 2'') dargestellt. Die präsentierten Daten sind mit den in Abschnitt 4.3.1 erläuterten Saphir-Resonatoren durch Anregen der dielektrischen TE_{011} -Mode mit einer Resonanzfrequenz von ca. 10 GHz erhalten worden (9.5 GHz im Fall der 2''-Filme und etwa 11 GHz bei den Filmen mit dem Durchmesser von 1'' bis 30 mm). Während alle 2''-Filme im Rahmen der dort diskutierten asymmetrischen Anordnung gemessen worden sind, sind die 1''- und 30 mm-Proben (L-MF4/5 und L-KO2/3) mit Hilfe des symmetrisch konfigurierten Resonators charakterisiert worden, d. h., die gezeigten Meßergebnisse stellen den Mittelwert des Oberflächenwiderstandes zweier verschiedener Filme dar. Damit auch diese Daten aussagefähig sind, sind bei den jeweiligen Messungen zwei Filme verwandt worden, die vom gleichen Hersteller unter den gleichen Wachstumsbedingungen präpariert worden sind.

Die YBCO-Filme auf Saphir zeigen einen monotonen, glatten Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes von T_c bis etwa 10 K. Sie unterschieden sich lediglich in der Lage des starken Abfalls der Verluste mit abnehmender Temperatur unmittelbar unterhalb der kritischen. Diese unterschiedliche Lage und die deutliche Temperaturvariation von R_s in diesem Temperaturbereich führt zu einer starken Probenabhängigkeit des $R_s(77\text{ K})$ -Wertes ($R_s(77\text{ K}) = 500\text{ }\mu\Omega - 1\text{ m}\Omega$). Für $T < 65\text{ K}$ hingegen besitzen alle Filme R_s -Werte kleiner als $300\text{ }\mu\Omega$, unterhalb 50 K fallen die drei Kurven nahezu zusammen. Für $T < 10\text{ K}$ nehmen die Verluste mit fallender Temperatur leicht zu. Der Restwiderstand $R_s(T = 5\text{ K})$ beträgt etwa $65 - 80\text{ }\mu\Omega$.

Die drei Proben haben unterschiedliche Dicken (170 - 400 nm), ansonsten sind sie unter vergleichbaren Bedingungen abgeschieden worden. Die Abhängigkeit der Verluste von der Filmdicke ist mit dem Ziel, den Oberflächenwiderstand zu optimieren, untersucht worden. Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt worden ist und in Anhang A gezeigt wird, bewirkt die endliche Tiefe der supraleitenden Schicht aufgrund der Transmission und Reflektion der elektromagnetischen Welle an der Vakuum-Film- und Film-Substrat-Grenzfläche eine Erhöhung des Oberflächenwiderstandes, die umso deutlicher ausfällt, je kleiner die Filmdicke und je größer die Eindringtiefe ist, d. h., je höher die Temperatur ist. Dickere Proben sollten also (vor allem bei hohen Temperaturen) niedrigere R_s -Werte zeigen. Tatsächlich nimmt der Oberflächenwiderstand jedoch mit der Filmdicke zu, wie Abb. 6.3 deutlich zeigt. Dieser Effekt läßt sich durch unterschiedliche T_c -Werte erklären. Für die Proben S-Y156 und S-Y087 der Dicke 170nm bzw. 250 nm ist induktiv eine kritische Temperatur von 88 - 89 K, für die 400 nm-Schicht der niedrigere Wert von 86 K gemessen worden. Es ist darüberhinaus eine Abnahme der kritischen Stromdichte mit der Filmdicke beobachtet worden, was sich wiederum auf eine Verschlechterung der Mikrostruktur der Schichten zurückführen läßt und sich in der Tat in XRD-Daten widerspiegelt [283].

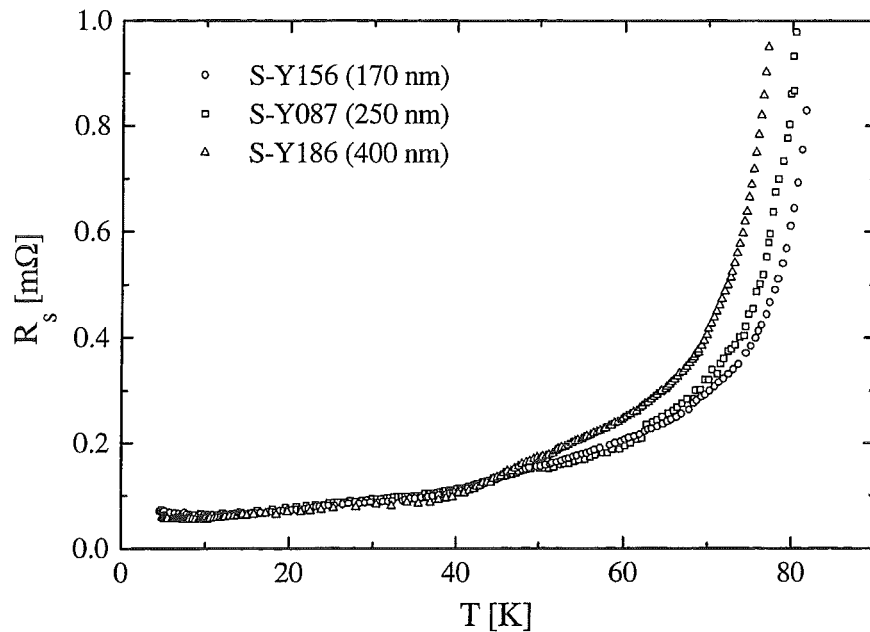


Abb. 6.3. Temperaturabhängigkeit des linearen Oberflächenwiderstandes für drei auf 2''-Saphir-Substraten abgeschiedene YBCO-Filme unterschiedlicher Dicke (9.5 GHz).

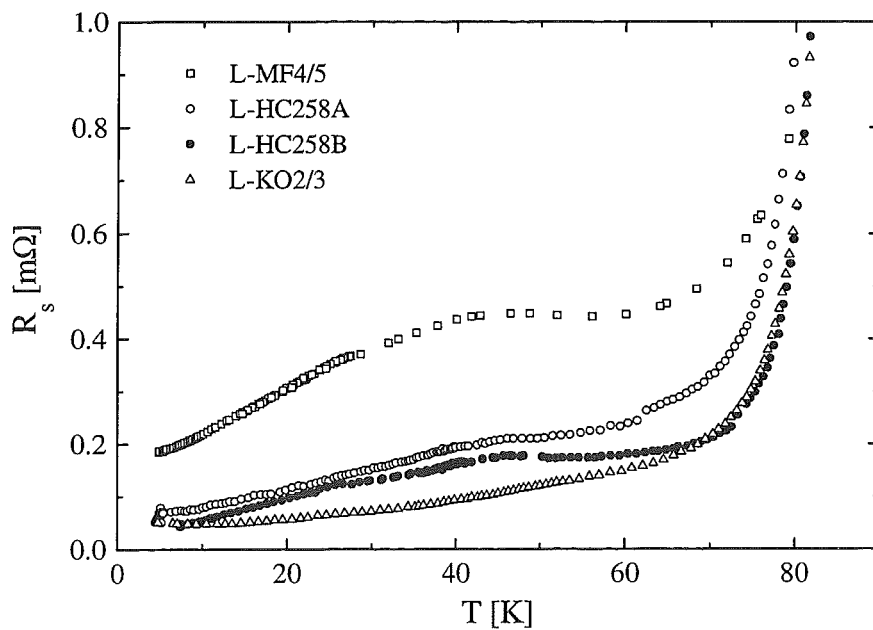


Abb. 6.4. Temperaturabhängigkeit des linearen Oberflächenwiderstandes verschiedener YBCO-Filme auf LaAlO_3 (9.5 GHz - 11 GHz). Die Quadrate und Dreiecke stellen durch Sauerstoffhochdruckputtern bzw. thermisches Aufdampfen einseitig beschichtete Proben dar. Die Kreise repräsentieren die zwei Filme einer durch Hohlkathodensputtern doppelseitig beschichteten Probe; die offenen Kreise zeigen den zuerst präparierten Film.

Die Probe S-Y186 ist auch bei 19 GHz, und zwar mit Hilfe des in Abschnitt 4.3.4 erwähnten Niob-Resonators, charakterisiert worden. Ein Vergleich dieser Meßdaten mit den in Abb. 6.3 gezeigten liefert eine quadratische Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von tiefen Temperaturen bis nahe T_c . Der Film S-Y087 ist in einem Zeitraum von einem Jahr einer Vielzahl von Temperaturzyklen unterworfen worden. Eine Veränderung seiner Mikrowelleneigenschaften ist dabei nicht festgestellt worden.

Der in Abb. 6.4 durch Dreiecke dargestellte Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes von durch thermisches Aufdampfen auf LaAlO_3 präparierten 30 mm-Filmen unterscheidet sich kaum von dem der Proben auf Saphir. Auch absolut sind die R_s -Werte vergleichbar (s. Tab. 11). Die durch Sauerstoffhochdruckputtern hergestellten Proben L-MF4/5 (Quadrate) weisen hingegen ein gänzlich anderes Verhalten auf. Im Temperaturbereich von etwa 40 K bis 65 K variiert der Oberflächenwiderstand nur sehr schwach mit der Temperatur. Tatsächlich nimmt er mit fallender Temperatur sogar etwas zu. Außerdem ist die Frequenzabhängigkeit schwächer als quadratisch ($R_s \propto T^{1.5}$ bei ca. 50 K). Wie ein Vergleich dieser Proben mit den durch thermisches Aufdampfen hergestellten zeigt und die Ergebnisse anderer Arbeiten bestätigen [269], sind diese Unterschiede nicht eine Folge der Wahl des Substratmaterials sondern allein durch das Präparationsverfahren gegeben. Es sei allerdings betont, daß das Sauerstoffhochdruckputtern nicht notwendigerweise Filme mit einem Plateau in der Temperaturabhängigkeit der Verluste bei ca. 50 K liefern muß. Im Fall des an der Gesamthochschule Wuppertal abgeschiedenen Filmes L-HS226 ist in der Tat ein $R_s(T)$ -Verlauf beobachtet worden vergleichbar mit dem der durch thermisches Aufdampfen oder dem der auf Saphir präparierten Proben. Für das Sauerstoffhochdruckputtern untypisch ist der hohe Restwiderstand der Proben L-MF4/5. Von den in Tab. 11 aufgelisteten Filmen besitzt der mit dieser Methode an der Gesamthochschule Wuppertal hergestellte den bei weitem niedrigsten $R_s(5 \text{ K})$ -Wert. Ähnlich niedrige Werte sind auch an einigen am Forschungszentrum Jülich präparierten Schichten gemessen worden [18].

Bei den durch Hohlkathodensputtern abgeschiedenen Filmen (Kreise in Abb. 6.4, s. auch Abb. 6.5) nehmen die Verluste monoton mit fallender Temperatur ab, ein Plateau vergleichbar mit dem der Filme L-MF4/5 ist jedoch andeutungsweise zu sehen. Im Fall der bereits diskutierten doppelseitig beschichteten Probe besitzt die erste Seite (Film A) höhere R_s -Werte oberhalb 50 K (vergleiche die offenen Kreise in Abb. 6.4 mit den gefüllten). Die Lage des starken Abfalls nahe der kritischen Temperatur läßt auf einen niedrigeren T_c -Wert schließen. Dieser ist nach den an beiden Seiten durchgeführten XRD-Messungen auch zu erwarten (s. Tab. 10). Unterhalb 50 K zeigen die zwei Filme trotz unterschiedlicher XRD-Daten sowie verschiedener Ausscheidungs- und Lochkonzentrationen nahezu gleiche Oberflächenwiderstände. Offensichtlich werden die Tieftemperaturverluste nicht wesentlich durch Ausscheidungen oder Löcher beeinflusst und sind sie nicht mit den XRD-Daten korreliert.

6.2.2 Homogenität des Oberflächenwiderstandes

Zur Untersuchung der Ortsabhängigkeit der Mikrowellenverluste in einem 2"-Film auf Saphir der Dicke 200 - 250 nm ist dieser in mehrere quadratische Filme der Kantenlänge 10 mm zerlegt worden. An drei dieser Proben (Filme S-Y01 bis S-Y03, s. Tab. 11) ist die Struktur durch Röntgendiffraktometrie, die kritische Stromdichte induktiv und der Oberflächenwiderstand mit Hilfe des in Abschnitt 4.3.1 erwähnten Saphir-Resonators für kleinflächige Schichten bei einer Frequenz von 19 GHz (TE_{011} -Mode) gemessen worden. Tab. 12 enthält die gewonnenen XRD- und j_c -Daten, in Abb. 6.5 ist der Oberflächenwiderstand als Funktion der Temperatur für die verschiedenen Proben dargestellt (die unter Annahme einer quadratischen Frequenzabhängigkeit auf 10 GHz skalierten R_s -Werte bei 5 K und 77 K sind in Tab. 11 zu finden). Diese Ergebnisse weisen eine ausgesprochene Homogenität der strukturellen und elektrodynamischen Eigenschaften der 2"-Filme nach.

Die festgestellten, geringen Unterschiede ($R_s = 1.4 - 1.8 \text{ m}\Omega$ bei 77 K, 19 GHz) bestätigen den bereits oben beschriebenen engen Zusammenhang zwischen den Strukturdaten, der kritischen Stromdichte und den Mikrowellenverlusten bei hohen Temperaturen: Probe S-Y01 zeigt den breitesten (005)-Reflex in der Rockingkurve, die breitesten (θ -2 θ)-Maxima, mit den niedrigsten j_c -Wert bei 77 K und auch den höchsten Oberflächenwiderstand. Daß dieser Film bei 5 K den höchsten j_c -Wert besitzt, kann an Variationen der Filmdicke über seine Fläche liegen (die Schichtdicke läßt sich i. a. nur sehr ungenau ermitteln; dies führt zu einem hohen systematischen Fehler bei der Bestimmung von j_c). Aus der Beobachtung, daß die Probe S-Y01 darüberhinaus den höchsten Restwiderstand $R_s(5 \text{ K})$ vorweist, läßt sich nicht auf eine Korrelation zwischen den Strukturdaten und den Mikrowelleneigenschaften bei tiefen Temperaturen schließen. Es sei daran erinnert, daß verglichen mit den auf LaAlO_3 abgeschiedenen Filmen die betrachteten Schichten auf Saphir durch eine schlechte Mikrostruktur gekennzeichnet sind und dennoch niedrige Restwiderstände zeigen.

Ein weiterer 2"-Film auf Saphir, die Probe S-Y186 der Dicke 400 nm, ist unter Verwendung des in Abschnitt 4.3.2 erläuterten Rutil-Resonators bei 8.6 GHz ortsaufgelöst charakterisiert worden (ohne diesen zu zerstören). Die an drei verschiedenen Stellen gemessenen und in der Tabelle auf S. 198 aufgeführten R_s -Werte unterscheiden sich für $T = 77 \text{ K}$ beträchtlich voneinander, $R_s = 680 \mu\Omega - 1.65 \text{ m}\Omega$. Dabei liefert die am weitesten, nämlich etwa 15 mm, vom Zentrum entfernte Stelle den höchsten Oberflächenwiderstand. Da die (mittlere) kritische Temperatur dieses Filmes infolge seiner großen Dicke sehr niedrig ist ($T_c \approx 86 \text{ K}$), deutet die bei 77 K festgestellte starke Ortsabhängigkeit von R_s nicht notwendigerweise auf außergewöhnlich starke Inhomogenitäten in T_c hin. Für $T = 5 \text{ K}$ variiert der Oberflächenwiderstand deutlich schwächer von Position zu Position, $R_s = 70 - 100 \mu\Omega$.

Mit Hilfe eines vergleichbaren Rutil-Resonators sind bei Thomson-CSF/LCR mehrere der dort durch Hohlkathodensputtern auf LaAlO_3 hergestellten Filme an jeweils verschiedenen Stellen bei 77 K charakterisiert worden. Diese Untersuchungen weisen äußerst homogene Mikrowellenverluste im Zentrum der Schichten nach ($R_s = 280 - 350 \mu\Omega$ bei 10 GHz, 77 K), allerdings - ähnlich wie bei der Probe S-Y186 - auch eine Degradation des Oberflächenwiderstandes ($R_s \geq 800 \mu\Omega$) mit zunehmender Entfernung r vom Zentrum ab $r \approx 15 \text{ mm}$ [278].

Film-Nr.	c [nm]	$\Delta\omega$	$\Delta(\theta-2\theta)$	j_c [10^{10} Am^{-2}] bei	
				5 K	77 K
S-Y01	1.1692	0.684°	0.236°	31	2.5
S-Y02	1.1695	0.657°	0.229°	27	2.5
S-Y03	1.1693	0.617°	0.215°	29	3

Tab. 12. XRD-Daten und induktiv gemessene j_c -Werte dreier aus einem 2"-Film auf Saphir geschnittener Proben der Fläche $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (aus [273]). c kennzeichnet die c-Achsen-Länge, $\Delta\omega$ steht für die Halbwertsbreite des (005)-Reflexes in der YBCO-Rockingkurve und $\Delta(\theta-2\theta)$ ist die Halbwertsbreite des gleichen Reflexes in der entsprechenden Anordnung. Der Oberflächenwiderstand $R_s(T)$ dieser drei Proben wird in Abb. 6.5 gezeigt.

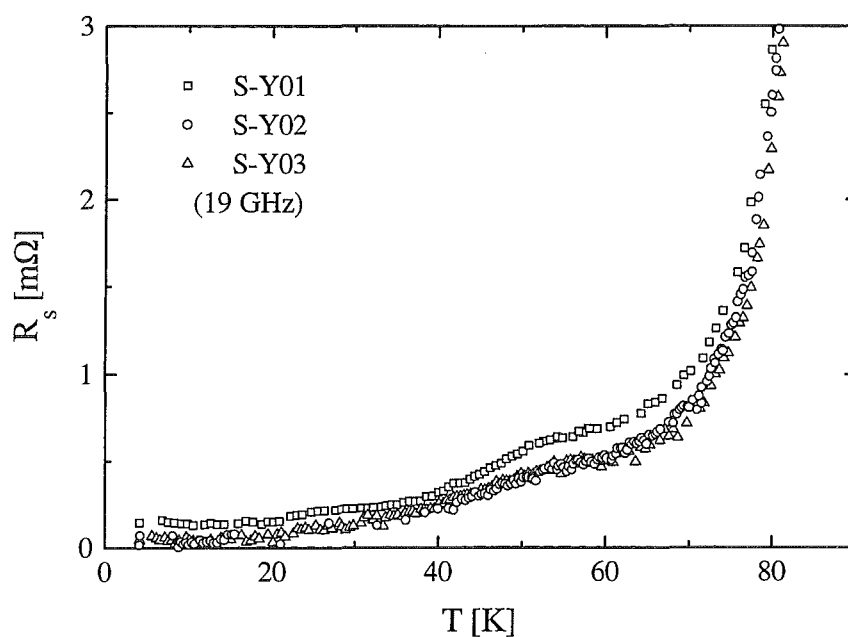


Abb. 6.5. Oberflächenwiderstand dreier aus einem 2"-Film auf Saphir geschnittener Proben der Fläche $1 \times 1 \text{ cm}^2$ bei 19 GHz.

6.2.3 Vergleich mit dem d-Wellen-Modell

Wie in Abschnitt 3.3.4 erwähnt worden ist, weisen eine Vielzahl von Experimenten an YBCO daraufhin, daß der Ordnungsparameter anisotrop und der Paarzustand der Ladungsträger somit nicht ein s-Wellen-Zustand ist. Unter Betrachtung eines Ordnungsparameters der Symmetrie $d_{x^2-y^2}$ und auf der Grundlage einer mikroskopischen Theorie ist die lineare Oberflächenimpedanz berechnet worden. Dabei ist neben elastischer Streuung der Quasiteilchen an Störstellen (punktförmige Defekte), charakterisiert durch eine mit der Defektkonzentration variierenden Relaxationszeit $\tau_{el} = \tau(T = 0)$, auch inelastische Streuung in Form einer temperaturabhängigen Relaxationszeit $\tau_{inel}(T)$ einbezogen worden (s. Anhang C). Das Temperaturverhalten der Oberflächenimpedanz, vor allem des Oberflächenwiderstandes, wird dann - die Sprache des Zwei-Flüssigkeiten-Modells verwendend - sowohl durch die Temperaturvariation der Quasiteilchenkonzentration als auch durch die der inelastischen Relaxationszeit bestimmt. Da die Quasiteilchenkonzentration mit abnehmender Temperatur abfällt, während $\tau_{inel}(T)$ ansteigt, kann sich eine nichtmonotone Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenverluste ergeben. Das respektive Maximum in der $R_s(T)$ -Kurve kann bei ausreichend hoher Defektkonzentration durch die elastische Relaxationszeit unterdrückt werden, wie Abb. 3.8 (s. S. 66) zeigt. Es liegt nahe die an YBCO-Filmen beobachtete Temperaturvariation der Absorption im Rahmen dieses Modells zu erklären und die Unterschiede in den Meßkurven, das plateauartige Verhalten bei durch Sauerstoffhochdruckputtern oder Hohlkathodensputtern hergestellten Proben, die monotone Temperaturabhängigkeit z. B. im Fall der Schichten auf Saphir, auf verschiedene τ_{el} -Werte, bzw. Defektdichten, zurückzuführen.

Um das d-Wellen-Modell mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, ist die in Abb. 3.3 dargestellte und durch Elektron-Elektron-Streuung begründete inelastische Relaxationszeit vorausgesetzt worden (s. Gl. (3.49)). Für die Materialparameter $2\Delta_0/k_B T_c$ und λ_p sind die Werte 6.0 bzw. 145 nm angenommen worden. Eine Probenabhängigkeit der Verluste ergibt sich dann nur über die Parameter τ_{el} und T_c . Es sind jedoch auch die endliche Filmdicke und der hohe Restwiderstand realer YBCO-Filme zu berücksichtigen. Die Filmdicke wird mittels der Gleichungen (3.16) und (3.17) (s. Abschnitt 3.1 oder auch Anhang A) in die Rechnungen einbezogen. Der gemessene Restwiderstand, $R_s(5\text{ K}) \geq 22\ \mu\Omega$ bei 10 GHz, ist unabhängig von der Wahl des τ_{el} -Wertes deutlich größer als der vom d-Wellen-Modell vorausgesagte ($R_s(T = 0) \approx 3\ \mu\Omega$ im reinen Grenzfall). Dies steht nicht notwendigerweise in Widerspruch zu den Annahmen des betrachteten Modells. Defekte, wie z. B. *weak links*, können den Oberflächenwiderstand im gesamten Temperaturbereich von 0 bis T_c beträchtlich erhöhen (s. Abschnitt 3.3.6), ohne dabei den Ordnungsparameter oder die inelastische Relaxationszeit zu berühren. Unter Voraussetzung niedriger Konzentrationen solcher Defekte und Vernachlässigung ihres Einflusses auf die elastische Relaxationszeit führen sie im wesentlichen nur zu einer Erhöhung des Absolutwertes der Verluste, d. h., sie wirken sich kaum auf die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes aus (s. Abb. 3.11 in Abschnitt 3.3.6). Um die Theorie dem Experiment anpassen zu können, wird ein probenabhängiger aber temperaturunabhängiger R_s -Wert zu den d-Wellen-Daten addiert.

Die Kurven in Abb. 6.6 zeigen die auf die beschriebene Weise erhaltene Temperaturvariation der Verluste in einem d-Wellen-Supraleiter mit $T_c = 90.9\text{ K}$ und $\tau_{el} = 2.5 \cdot 10^{-12}\text{ s}$, 10^{-12} s bzw. $5 \cdot 10^{-13}\text{ s}$ (von oben nach unten) im Vergleich zu einem durch Hohlkathodensputtern abge-

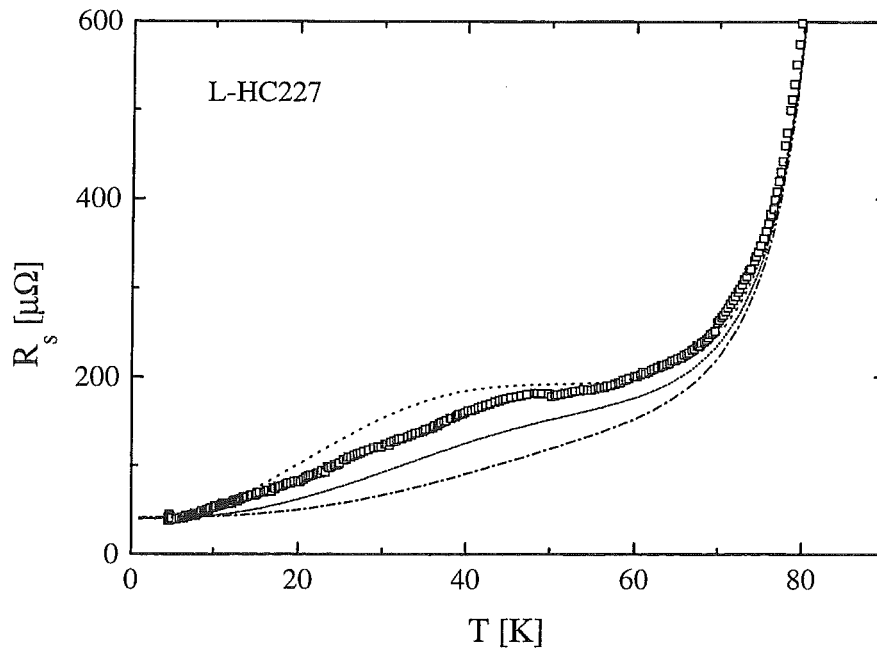


Abb. 6.6. Oberflächenwiderstand eines durch Hohlkathodensputtern auf LaAlO_3 abgeschiedenen Films der Dicke 300 nm (Symbole) im Vergleich zum d-Wellen-Modell mit $T_c = 90.9$ K und $\tau_{el} = 2.5 \cdot 10^{-12}$ s, 10^{-12} s bzw. $5 \cdot 10^{-13}$ s (Kurven, von oben nach unten). Bei der Berechnung von $R_s(T)$ ist die endliche Filmdicke berücksichtigt und der Restwiderstand $R_s(T=0) = 30 \mu\Omega$ hinzuaddiert worden ($f = 9.5$ GHz).

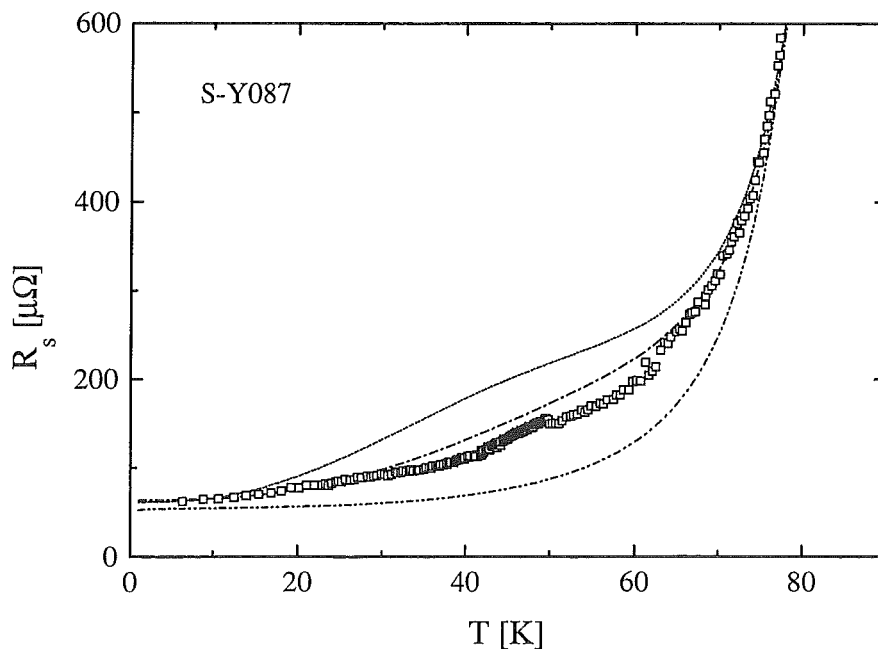


Abb. 6.7. Oberflächenwiderstand eines auf Saphir abgeschiedenen Films der Dicke 200 nm (Symbole) im Vergleich zum d-Wellen-Modell mit $T_c = 91.8$ K und $\tau_{el} = 10^{-12}$ s, $5 \cdot 10^{-13}$ s bzw. $5 \cdot 10^{-14}$ s (Kurven, von oben nach unten). Bei der Berechnung von $R_s(T)$ ist die endliche Filmdicke berücksichtigt und der Restwiderstand $R_s(T=0) = 35 \mu\Omega$ ($15 \mu\Omega$ im Fall der untersten Kurve) hinzuaddiert worden ($f = 9.5$ GHz).

schiedenen Film mit andeutungsweise plateauartigem Verhalten (Symbole). Die Übereinstimmung der Modelldaten mit den Meßergebnissen ist gut für die Werte $\tau_{el} = 2.5 \cdot 10^{-12}$ s und 10^{-12} s, die elastische Relaxationszeit des realen Films sollte dazwischen liegen. In Abb. 6.7 sind mit $T_c = 91.8$ K und $\tau_{el} = 10^{-12}$ s, $5 \cdot 10^{-13}$ s bzw. $5 \cdot 10^{-14}$ s (von oben nach unten) berechnete $R_s(T)$ -Kurven einem Film ohne plateauartiges Verhalten - ein Film auf Saphir - gegenübergestellt. Die für $\tau_{el} = 5 \cdot 10^{-13}$ s erhaltene Kurve kann die experimentellen Daten gut beschreiben, eine noch bessere Übereinstimmung sollte sich mit einem etwas niedrigeren τ_{el} -Wert ergeben. Alle anderen oben diskutierten Filme mit Restwiderständen kleiner als $100 \mu\Omega$ bei 10 GHz lassen sich ähnlich gut modellieren.

Im Fall eines d-Wellen-Supraleiters mit elastischen Relaxationszeiten der Größenordnung $5 \cdot 10^{-13}$ - $2.5 \cdot 10^{-12}$ s liegt der reine Grenzfall vor und es gelten die Gesetze des *gapless*-Bereiches bis zu hohen Temperaturen. Für $f = 10$ GHz ist das Produkt $\omega\tau$ aus der Kreisfrequenz und der (totalen) Relaxationszeit selbst bei tiefen Temperaturen kleiner als 1, d. h., nichtmomentane Effekte wirken sich kaum auf die Oberflächenimpedanz aus. Entsprechend variiert der Oberflächenwiderstand quadratisch mit der Frequenz, wie bei der Probe S-Y186 beobachtet (s. o.). Für $\tau_{el} > 2.5 \cdot 10^{-12}$ s gilt bei ausreichend tiefen Temperaturen $\omega\tau \geq 1$. Dann liefert das d-Wellen-Modell ein Maximum in $R_s(T)$ bei etwa 40 - 50 K. Da in diesem Temperaturbereich der Realteil der Leitfähigkeit nicht deutlich kleiner als der Imaginärteil ist, hängt der Oberflächenwiderstand schwächer als quadratisch von der Frequenz ab. Sowohl ein Maximum in $R_s(T)$ als auch eine schwache Frequenzvariation sind im Fall der durch Sauerstoffhochdruckputtern präparierten Proben L-MF4/5 festgestellt worden. Es sei allerdings daran erinnert, daß diese Filme einen hohen Restwiderstand, $R_s(5 \text{ K}) > 100 \mu\Omega$, besitzen, der neben den erwähnten Relaxationseffekten der Grund für die Abweichung von der quadratischen Frequenzabhängigkeit sein kann. Deshalb ist ein quantitativer Vergleich dieser Meßdaten mit dem d-Wellen-Modell nicht sinnvoll.

Die Gesamtheit der Messungen steht in Widerspruch zu der auf einem s-Wellen-Paarzustand basierenden konventionellen BCS-Theorie, wenigstens zu dem in Abschnitt 3.3.3 erläuterten Modell eines schwach gekoppelten Supraleiters mit isotroper Energielücke. Dieses Modell sagt eine exponentielle Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes bei tiefen Temperaturen voraus. Die Proben ohne Plateau in $R_s(T)$ zeigen unterhalb 30 K eine Temperaturvariation der Verluste, die stärker als linear ist und sowohl als die nahezu quadratische eines d-Wellen-Supraleiters im *gapless*-Bereich (s. Gl. (3.72) in Abschnitt 3.3.4) als auch als die exponentielle eines s-Wellen-Supraleiters interpretiert werden könnte. Die im Fall der Filme L-HC227, L-HC258A/B und L-MF4/5 mit Plateau gemessene lineare Temperaturabhängigkeit (s. Abb. 6.4 und 6.6) läßt sich jedoch nur unter Voraussetzung eines anisotropen Ordnungsparameters erklären, und zwar unter Einbeziehung nichtmomentaner Effekte (s. S. 64). Darüberhinaus vermag das s-Wellen-Modell nicht, den starken Abfall des Oberflächenwiderstandes nahe T_c und gleichzeitig das Maximum in $R_s(T)$ bei mittleren Temperaturen zu beschreiben [84]. Ersteres ist nur bei einem unverständlich hohen $2\Delta_0/k_B T_c$ -Wert und unter Annahme einer nahezu konstanten Relaxationszeit möglich, letzteres setzt eine Relaxationszeit voraus, deren Temperaturabhängigkeit deutlich stärker als die bei Elektron-Phonon- oder Elektron-Elektron-Streuung erwartete ist [84]. Das d-Wellen-Modell hingegen erlaubt, das Temperaturverhalten der Verluste im gesamten Temperaturbereich von 0 bis (nahe) T_c zu modellieren.

Es ist noch zu erwähnen, daß es keine Begründung gibt für die durch Anpassen der Modellrechnungen an das Experiment erhaltenen τ_{el} -Werte. Es ist zwar nachgewiesen worden, daß

eine Änderung des Sauerstoffgehaltes [284], Dotierung mit Zn [285] oder Neutronenbestrahlung [269], also eine Variation punktförmiger Defekte wie Sauerstoffleerstellen oder Fremdatome, einen unmittelbaren Einfluß auf den Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes in Form des vom d-Wellen-Modell erwarteten hat. Es ist auch prinzipiell möglich die Konzentration dieser Störstellen zu ermitteln. Da ihr Potential aber nicht hinreichend genau bekannt ist, läßt sich die elastische Relaxationszeit dennoch kaum berechnen. Unverständlich sind darüberhinaus die zum Anfitten der Meßergebnisse angenommenen hohen T_c -Werte (z. B. $T_c = 91.8$ K im Fall der Probe S-Y087).

6.2.4 Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe

Das Temperaturverhalten der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) \equiv \lambda(T) - \lambda(4.2 \text{ K})$ einzelner 2''-Filme ist wie das des Oberflächenwiderstandes unter Verwendung des in Abschnitt 4.3.1 erläuterten Saphir-Resonators mit einer asymmetrischen Geometrie bestimmt worden. Wie dort begründet wird, erlauben dielektrische Resonatoren nicht die Messung des Absolutwertes der Eindringtiefe. Die Symbole in Abb. 6.8 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe des bereits näher diskutierten, durch Hohlkathodensputtern auf einem 2''-LaAlO₃-Substrat abgeschiedenen YBCO-Filmes L-HC227 (die $R_s(T)$ -Daten dieser Probe sind in Abb. 6.6 dargestellt). Die Eindringtiefe nimmt monoton mit fallender Temperatur ab; bei tiefen Temperaturen variiert $\Delta\lambda(T)$ quadratisch mit T ; kompliziertere Strukturen besitzt die erhaltene $\Delta\lambda(T)$ -Kurve nicht. Ähnliche Temperaturverläufe sind auch bei anderen Filmen auf LaAlO₃ beobachtet worden (nicht alle in Tab. 11 aufgelisteten Filme sind untersucht worden). Diese unterscheiden sich von der gezeigten Kurve im wesentlichen nur durch die Lage des starken Abfalls nahe T_c , was aufgrund der verschiedenen induktiv gemessenen T_c -Werte nicht unerwartet ist.

Die quadratische Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen ist charakteristisch für einen d-Wellen-Supraleiter im *gapless*-Bereich (s. Gl. (3.71), Abschnitt 3.3.4). Es sollte also möglich sein, die erhaltenen $\Delta\lambda(T)$ -Daten unter Zugrundelegung des d-Wellen-Modells zu beschreiben. Die durchgezogene Kurve in Abb. 6.8 ist mit diesem Modell auf die im letzten Abschnitt beschriebene Weise berechnet worden, d. h. unter Berücksichtigung der inelastischen Relaxationsrate und der endlichen Filmdicke. Es sind die gleichen Parameterwerte gewählt worden, die auch zur Modellierung der $R_s(T)$ -Daten desselben Filmes verwandt worden sind (s. Abb. 6.6). Da die elastische Relaxationszeit für Werte im Bereich $5 \cdot 10^{-13} \text{ s} - 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ keinen nennenswerten Einfluß auf die Eindringtiefe ausübt, wird hier nur eine Kurve gezeigt. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist offenbar sehr gut.

Das d-Wellen-Modell vermag aber nicht, alle erhaltenen Meßergebnisse zu beschreiben. Im Fall der auf Saphir präparierten Probe S-Y087 (ihre $R_s(T)$ -Daten sind in Abb. 6.7 zu sehen) ist ein wellenartiger Temperaturverlauf der Eindringtiefe bei 40 - 60 K gemessen worden (s. Abb. 6.9). Es sei betont, daß diese experimentellen Daten reproduzierbar sind. Über ähnliche, sowohl an YBCO-Filmen als auch an YBCO-Einkristallen gemessene Strukturen wird auch in anderen Arbeiten berichtet [149,286]. Das Plateau bei etwa 50 K kann nicht unter Annahme eines anisotropen noch eines isotropen Ordnungsparameters erklärt werden, und zwar unabhängig von den gewählten Materialparameterwerten. Es deutet auf die Existenz zweier supraleitender Subsysteme (Bänder) hin.

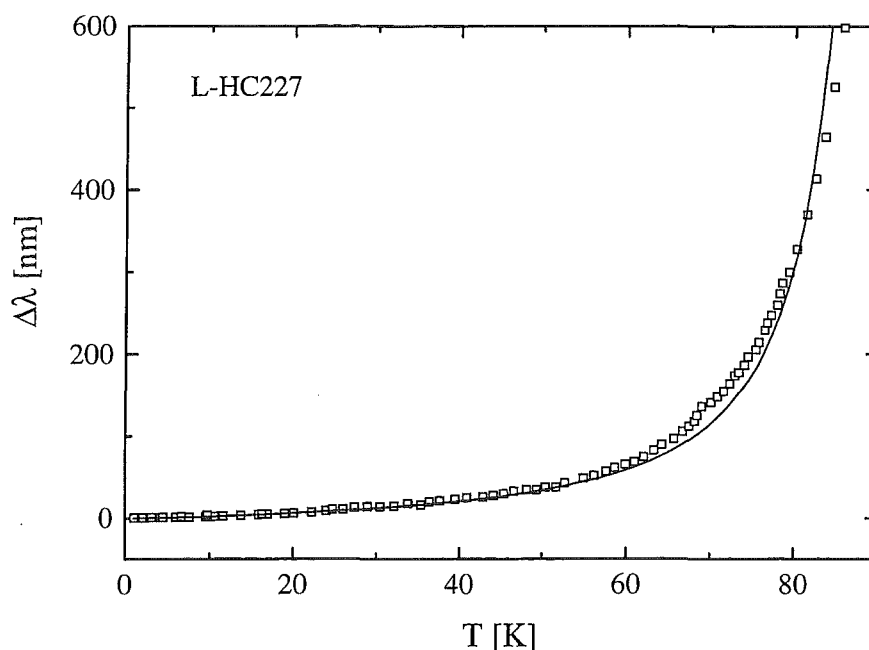


Abb. 6.8. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines auf LaAlO_3 abgeschiedenen Filmes (Symbole) im Vergleich zum d-Wellen-Modell (durchgezogene Kurve). Die $R_s(T)$ -Daten dieser Probe sind in Abb. 6.6 zu sehen. Die zur Modellierung des Oberflächenwiderstandes gewählten Parameterwerte sind auch für die Eindringtiefe verwandt worden (die elastische Relaxationszeit wirkt sich kaum auf die Eindringtiefe aus).

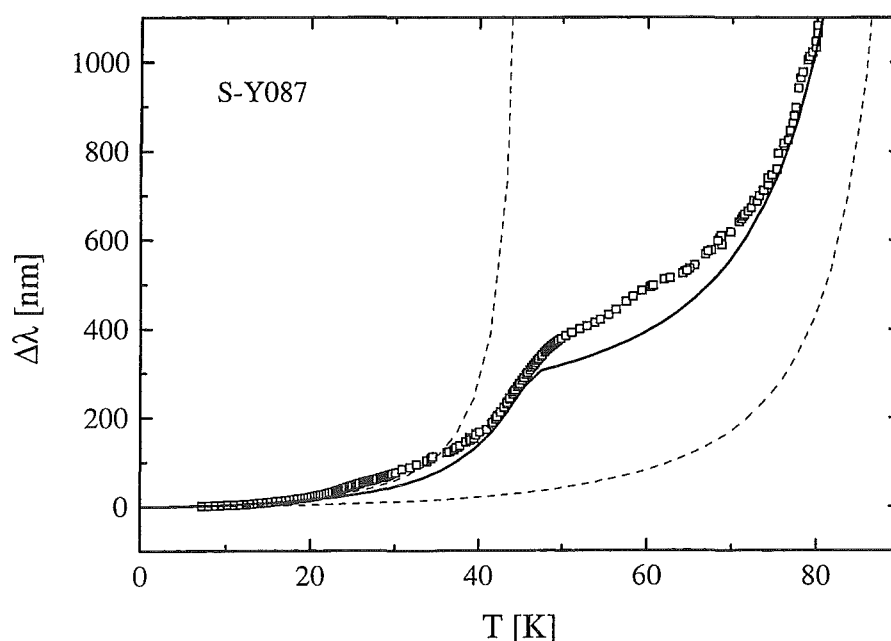


Abb. 6.9. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines auf Saphir abgeschiedenen Filmes (Symbole) im Vergleich zum Zwei-Band-Modell (durchgezogene Kurve). Die $R_s(T)$ -Daten dieser Probe sind in Abb. 6.7 dargestellt. Die Rechnungen sind mit den bei Abb. 3.9 (s. S. 70) angegebenen Parameterwerten und unter Berücksichtigung der endlichen Filmstärke (200 nm) durchgeführt worden. Die gestrichelten Kurven zeigen die Beiträge der einzelnen Bänder.

6.2.5 Vergleich mit dem Zwei-Band-Modell

Nach der in Abschnitt 3.3.5 erwähnten Theorie von V. Z. Kresin und S. A. Wolf könnte das an der Probe S-Y087 gemessene Plateau in $\Delta\lambda(T)$ bei ca. 50 K die Folge der Existenz zweier supraleitender Phasen sein: die eine hängt mit den CuO_2 -Ebenen zusammen und besitzt eine hohe kritische Temperatur ($T_{c,a} \approx 90$ K); die andere ist mit den CuO-Ketten verknüpft und zeigt einen mit dem Sauerstoffgehalt variierenden T_c -Wert ($T_{c,b} \leq T_{c,a}$). Im Fall zweier näherungsweise gleicher kritischer Temperaturen und zweier $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter mit nahezu gleichen $2\Delta_0/k_B T_c$ -Werten macht sich die Existenz der zweiten Phase nicht in der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes oder in der der Eindringtiefe bemerkbar. Durch Reduktion des Sauerstoffs in den Ketten könnte aber magnetische Paarbrechung zu einer Erniedrigung der kritischen Temperatur $T_{c,b}$ führen [147,148]. Dies kann sich in einem Sprung (einer Welle) im Temperaturverlauf der Eindringtiefe äußern. Die genauen Bedingungen, unter denen ein solcher Sprung besonders ausgeprägt ist, sind in Abschnitt 3.3.5 unter Zuhilfenahme eines einfachen Modells erläutert worden, bei dem sich die Leitfähigkeit des Gesamtsystems durch Addition der Leitfähigkeiten der zwei Phasen (Bänder) ergibt. Dabei ist gezeigt worden, daß die Erniedrigung von $T_{c,b}$ nicht unbedingt einen Sprung in $R_s(T)$ bewirken muß. Allerdings läßt sich eine Zunahme des Oberflächenwiderstandes oberhalb $T_{c,b}$ infolge der hohen Konzentration der Quasiteilchen in den Ketten nicht vermeiden.

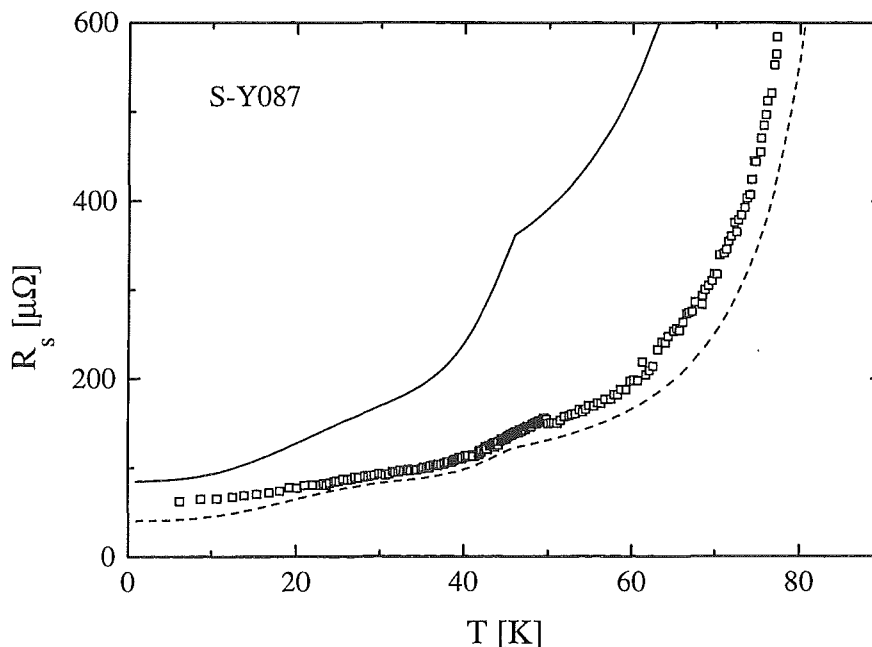


Abb. 6.10. Oberflächenwiderstand des YBCO-Filmes auf Saphir (Symbole), der einen Sprung in der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe zeigt, im Vergleich zum Zwei-Band-Modell. Die Zwei-Band-Rechnungen sind mit den bei Abb. 3.9 (s. S. 70) angegebenen Parameterwerten durchgeführt worden, und zwar unter Berücksichtigung der endlichen Filmdicke von etwa 200 nm (durchgezogene Kurve) und unter ihrer Vernachlässigung (gestrichelte Kurve). In beiden Fällen ist ein Restwiderstand von $35 \mu\Omega$ zu den ermittelten $R_s(T)$ -Daten addiert worden ($f = 9.5$ GHz).

In Abb. 6.9 werden die im Fall der Probe S-Y087 erhaltenen $\Delta\lambda(T)$ -Daten mit im Rahmen des einfachen Zwei-Band-Modells durchgeführten Rechnungen verglichen. Dieses erlaubt offensichtlich das Temperaturverhalten der Eindringtiefe zu beschreiben. Mit den gleichen Parameterwerten kann der Oberflächenwiderstand $R_s(T)$ jedoch nicht erklärt werden, insbesondere wenn die endliche Filmdicke d in Betracht gezogen wird. Der starke Anstieg der Eindringtiefe bei $T_{c,b}$ verursacht nämlich eine Abnahme des Verhältnisses d/λ (einen Abfall der „effektiven“ Dicke des Filmes) und nach Gl. (3.16) auf S. 39 eine Zunahme des Einflusses der Filmdicke auf die Verluste (s. Abb. 6.10). Angesichts der Einfachheit des zugrundegelegten Modells schließt dies die Existenz einer zweiten mit den CuO-Ketten assoziierten (oder allgemeiner durch die Kopplung der CuO₂-Ebenen bedingten) Phase jedoch nicht notwendigerweise aus.

6.3 Nichtlineare Oberflächenimpedanz

6.3.1 Probenabhängigkeit

Die Feldabhängigkeit der Oberflächenimpedanz ist an den in Tab. 11 aufgelisteten 2''-Filmen mit Hilfe des asymmetrisch konfigurierten Saphir-Resonators bei 9.5 GHz untersucht worden, und zwar vorwiegend unter Verwendung gepulster Mikrowellenleistung. Aufgrund der dennoch nicht gänzlich vermeidbaren Probleme, die Temperatur bei hohen Leistungsniveaus stabil zu halten (s. Abschnitt 4.3.3), konnte die Eindringtiefe $\Delta\lambda(H)$ lediglich bei tiefen Temperaturen und auch nur für wenige Filme gemessen werden.

Abb. 6.11 zeigt den Oberflächenwiderstand beider Filme der doppelseitig beschichteten Probe L-HC258 als Funktion der magnetischen Feldstärke für verschiedene Temperaturen. In Abb. 6.12 sind die nichtlinearen Mikrowellenverluste zweier Filme auf Saphir (S-Y156 und S-Y186) ebenfalls für verschiedene Temperaturen dargestellt. Weitere Ergebnisse der Leistungsmessungen sind auf den folgenden Seiten zu sehen. Die Form der $R_s(H)$ -Kurven variiert stark von Probe zu Probe. Bei einigen Filmen ändert sich der Oberflächenwiderstand mit ansteigender Leistung bereits bei etwa 1 Oe (offene Dreiecke in Abb. 6.11) oder sogar bei noch niedrigeren Feldstärken (s. Abb. 6.14). Dieser meist starken Zunahme der Verluste schließt sich eine deutlich schwächere, lineare oder quadratische Feldabhängigkeit an (offene Dreiecke in Abb. 6.11 bzw. offene Quadrate in Abb. 6.12). Bei einigen Filmen strebt der Oberflächenwiderstand einem Sättigungswert zu (s. Abb. 6.14 a)). An anderen Proben sind keine nichtlinearen Effekte bis zu etwa 90 Oe bei 67 K (gefüllte Rauten in Abb. 6.12) oder bis zu 160 Oe bei 10 K (gefüllte Kreise in Abb. 6.12) festgestellt worden. Erst bei noch höheren Feldstärken nehmen die Verluste - häufig schlagartig - zu.

Im Fall der durch Hohlkathodensputtern auf LaAlO₃ abgeschiedenen Schichten ist die mittlere Steigung der $R_s(H)$ -Kurven reproduzierbar kleiner als 20 $\mu\Omega/\text{Oe}$ bei 80 K, mit fallender Temperatur nimmt $\partial R_s/\partial H$ ab. Von den zwei Filmen der doppelseitig beschichteten Probe L-HC258 zeigt der zuerst präparierte (Seite A, offene Symbole in Abb. 6.11) neben höheren $R_s(H \rightarrow 0)$ -Werten auch stärkere Nichtlinearitäten. Nach XRD-Untersuchungen besitzt diese Seite eine schlechtere Mikrostruktur, wie bereits diskutiert (s. Tab. 10). Allerdings ist an Film

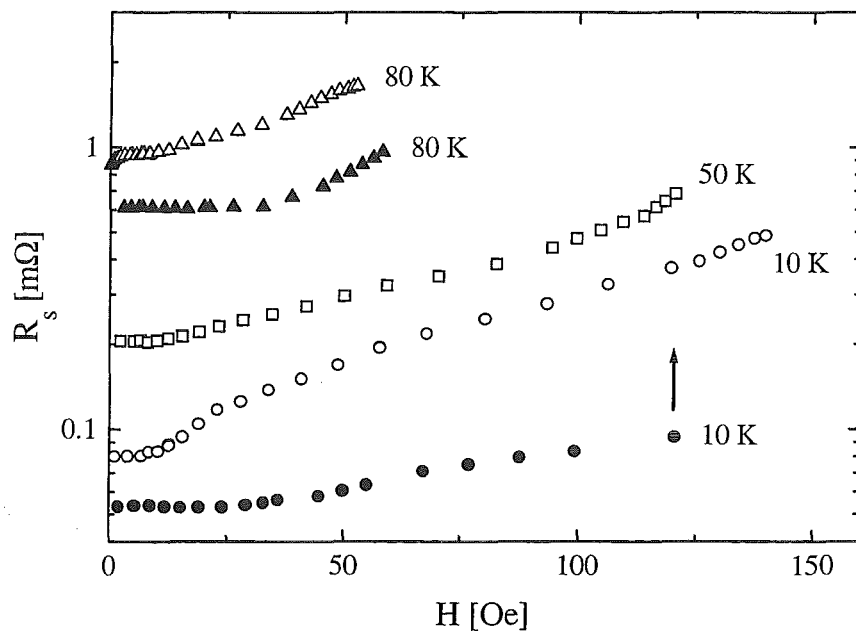


Abb. 6.11. Durch Hohlkathodensputtern auf LaAlO_3 hergestellte Probe L-HC258. Der Oberflächenwiderstand ist gegen die maximale magnetische Feldstärke an der Filmoberfläche für beide Filme der doppelseitig beschichteten Probe und für verschiedene Temperaturen aufgetragen ($f = 9.5$ GHz). Die offenen Symbole repräsentieren die zuerst hergestellte Seite A. Der Pfeil deutet einen dramatischen Anstieg der Verluste (*Quench*) an.

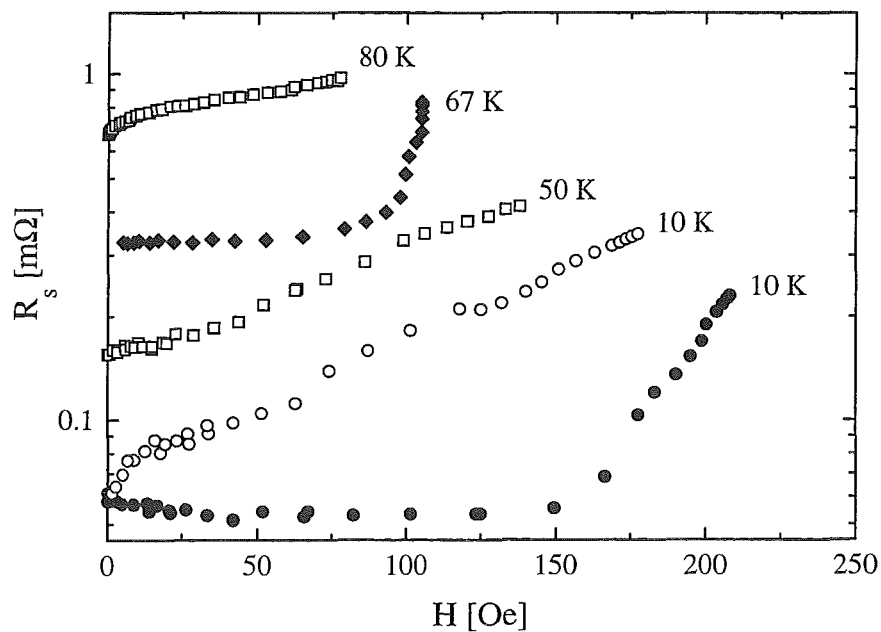


Abb. 6.12. Filme auf Saphir. Die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes wird bei verschiedenen Temperaturen für zwei Schichten unterschiedlicher Dicke d gezeigt: Probe S-Y156 mit $d = 170$ nm (offene Symbole) und S-Y186 mit $d = 400$ nm (geschlossene Symbole). Die Meßfrequenz beträgt 9.5 GHz.

B eine drastische Zunahme der Verluste bei 120 Oe und 10 K gemessen worden, die zu einem Verschwinden der Resonanzkurve im transmittierten Signal geführt hat (dieser *Quench* wird in Abb. 6.11 durch einen Pfeil angedeutet).

Trotz beträchtlich schlechterer XRD-Strukturdaten zeigen auch die Filme auf Saphir $\partial R_s/\partial H$ -Werte reproduzierbar kleiner als $20 \mu\Omega/\text{Oe}$ bei 80 K. Von den zwei in Abb. 6.12 dargestellten Proben unterschiedlicher Dicke (170 nm und 400 nm) besitzt der dünnere niedrigere T_c -, j_c - und $R_s(H \rightarrow 0)$ -Werte sowie eine bessere Struktur und ist dennoch durch einen stärkeren Anstieg des Oberflächenwiderstandes mit zunehmender Feldstärke charakterisiert. Verglichen mit allen in dieser Arbeit untersuchten Proben - auch mit den auf LaAlO_3 präparierten - ist der Film S-Y186 der Dicke 400 nm der mit den bei weitem schlechtesten kritischen Parametern ($T_c \approx 86$ K) aber mit dem besten nichtlinearen Verhalten. Eine klare Korrelation zwischen diesen Parametern und den XRD-Daten einerseits und der Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes andererseits kann also nicht angegeben werden. Es sei hierbei bemerkt, daß sowohl die doppelseitig auf LaAlO_3 als auch die auf Saphir hergestellten Proben in ihrem Mikrowellenverhalten bei niedrigen und hohen Leistungen mit den besten, auf strukturell gut angepaßten Substraten einseitig abgeschiedenen und in anderen Arbeiten [270] aufgeführten Schichten vergleichbar sind.

6.3.2 Abschätzung der intrinsischen Feldabhängigkeit

In Abschnitt 3.4 ist geschwindigkeitsinduzierte Paarbrechung als eine Ursache nichtlinearer Verluste diskutiert worden. Dieser Effekt definiert die untere Grenze des Oberflächenwiderstandes bei hohen Leistungen, die nichtlineare Absorption in einer idealen, defektfreien Probe. Es ist erklärt worden, daß bei einem d-Wellen-Supraleiter im reinen Grenzfall der Oberflächenwiderstand für $T < \Delta(T)H/k_B H_c(T)$ linear und für höhere Temperaturen quadratisch von der Feldstärke abhängt. Störstellen bewirken, daß auch im *gapless*-Bereich, d. h. für $T < T^*$, die Verluste quadratisch mit H variieren (s. Abschnitt 3.3.4).

Die Temperaturabhängigkeit des linearen Oberflächenwiderstandes der Proben L-HC227 und S-Y087 konnte gut mit Hilfe des d-Wellen-Modells beschrieben werden. Die niedrigen Werte für die elastische Relaxationszeit ($\tau_{el} = (1 - 2.5) \cdot 10^{-12}$ s bzw. $\tau_{el} = 5 \cdot 10^{-13}$ s), die sich durch Anpassen der Theorie an die experimentellen Daten ergeben haben, zeigen, daß sich der *gapless*-Bereich bei diesen Filmen bis zu hohen Temperaturen erstreckt, also zur Abschätzung der intrinsischen Feldabhängigkeit ihrer Verluste vorausgesetzt werden kann. Entsprechend sollte nach Gl. (3.89) für die Steigung der $R_s(H)$ -Kurve

$$\frac{\partial R_s}{\partial H} = \frac{3}{2} \mu_0 \omega^2 \lambda(T) \tau(T) \alpha(T) \frac{H}{H_c^2}$$

gelten, wobei der Faktor α eine monotone Funktion der Temperatur ist: $\alpha \approx 0.01, 0.3$ und 0.9 für $T/T_c = 0.2, 0.5$ bzw. 0.9 [166]. Mit $\tau \approx \tau_{el}$, $\lambda(T=0) \approx 150$ nm und $\mu_0 H_c \approx 2$ T erhält man für $\partial R_s/\partial H$ bei 50 Oe, 80 K, 10 GHz die oberen Grenzwerte $10^{-3} \mu\Omega/\text{Oe}$ und $5 \cdot 10^{-4} \mu\Omega/\text{Oe}$ im Fall der Probe L-HC227 bzw. im Fall der Probe S-Y087. Die beobachteten Feldabhängigkeiten sind um mehr als drei Größenordnungen stärker. Dies deutet daraufhin, daß sie durch thermische Effekte oder durch Defekte wie z. B. *weak links* dominiert werden.

6.3.3 Vergleich mit thermischen Simulationen

Der Einfluß thermischer Effekte auf die Feldabhängigkeit der Mikrowellenverluste läßt sich selbst bei Verwendung gepulster Mikrowellensignale nicht gänzlich vermeiden, da die Pulsdauer die Resonatoraufladzeit nicht unterschreiten darf, um aussagekräftige Werte für den Oberflächenwiderstand zu erhalten (s. Abschnitt 4.3.3). In Abschnitt 3.4.2 sind thermische Simulationen vorgestellt worden, die den genauen, bei der Messung vorherrschenden thermischen Verhältnissen Rechnung tragen. Die dort diskutierten Simulationen sind speziell für die zwei Proben L-HC258A und S-Y156 auf LaAlO_3 bzw. Saphir durchgeführt worden. Für die Dicke der YBCO-Schicht und des Substrates sowie für die Temperaturabhängigkeit des linearen Oberflächenwiderstandes sind die an diesen Proben gemessenen Werte gewählt worden. Im Fall der anderen, in die Rechnungen eingehenden Parameter (Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Filmes und des Substrates, Wärmewiderstand der Film-Substrat-Übergangsschicht) sind für YBCO, LaAlO_3 bzw. Saphir charakteristische Werte der Literatur entnommen worden. Der nichtlineare Oberflächenwiderstand $R_s(H)$ ist sowohl für den Gleichgewichtszustand ($t \rightarrow \infty$) als auch dynamisch, für Zeiten der Größenordnung der Pulsdauer ($t = 20 - 200 \mu\text{s}$) ermittelt worden. Außerdem ist der Einfluß einer periodischen Verteilung normalleitender Defekte auf die thermisch induzierten Defekte untersucht worden.

Drei, den Simulationen zugrundeliegende Annahmen scheinen unrealistisch zu sein. Es ist vorausgesetzt worden, daß die Oberfläche des Filmes thermisch isoliert ist. Tatsächlich befindet sich beim realen Experiment ein Saphir-Zylinder direkt auf der Oberfläche des Filmes. Dieser ist mit Hilfe eines Polymers (Opticlean) am Film befestigt. Neben der Rauigkeit der Filmoberfläche sollte die voraussichtlich schlechte Wärmeleitfähigkeit dieses Polymers jedoch einen guten thermischen Kontakt zwischen Film und Saphir-Zylinder verhindern. Die thermische Ankopplung des Substrates an das Wärmebad ist nicht ideal, d. h., die Temperatur an der Substratrückseite ist nicht zeitunabhängig. Die für die Temperaturverteilung in der Probe erhaltenen Ergebnisse (s. Abb. 3.14) zeigen andererseits, daß sich im Fall eines LaAlO_3 -Substrates die Temperatur an der Substratrückseite während eines Pulses aufgrund der verhältnismäßig schlechten Wärmeleitfähigkeit dieses Materials nicht wesentlich ändern kann. Selbst wenn das Substrat thermisch isoliert wäre, wäre die Annahme einer an der Substratrückseite konstanten Temperatur also nicht unrealistisch. Nur bei einem YBCO-Film auf Saphir ist die die Dynamik des Aufheizprozesses beschreibende Zeitkonstante von der Größenordnung der Pulsdauer bei hohen Temperaturen und sogar kleiner bei tiefen. In diesem Fall ist der endliche Wärmewiderstand des Substrat-Wärmebad-Übergangs zu berücksichtigen. Schließlich ist vorausgesetzt worden, daß der Oberflächenwiderstand und die Wärmeleitfähigkeit der Defekte gleich denen von YBCO im Normalzustand (bei T_c) sind. Tatsächlich ist nicht auszuschließen, daß reale Defekte, zu denen z. B. die in Abb. 6.2 zu sehenden Ausscheidungen und Löcher oder auch Risse zu zählen sind, deutlich höhere Verluste und eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit zeigen.

In Abb. 6.13 sind die für die Probe L-HC258B erhaltenen Simulationsergebnisse den experimentellen Daten gegenübergestellt, und zwar für ca. 80 K und Defekte unterschiedlicher Dicke r und unterschiedlichen Abstandes a . Für den defektfreien Fall (untere durchgezogene Kurve) liefert die Simulation nennenswerte nichtlineare Effekte erst ab etwa 200 Oe. Der reale Film weist eine deutlich stärkere Feldabhängigkeit auf, schon ab ca. 30 Oe steigt der Oberflächenwiderstand beträchtlich mit zunehmender Feldstärke an. Die Rechnungen zeigen, daß Defekte die Aufheizung des Filmes verstärken und damit die Feldstärke erniedrigen

können, bei der die kritische Temperatur des Filmes überschritten wird, d. h. ein thermischer Zusammenbruch erfolgt. Gleichzeitig bewirken sie aber auch eine Erhöhung der Verluste im Grenzfall $H \rightarrow 0$. Deshalb ist es nicht möglich, die beobachteten niedrigen $R_s(H=0)$ -Werte und das gemessene nichtlineare Verhalten durch die Simulationen zu reproduzieren. Dies gilt nicht nur für die diskutierte Probe L-HC258B sondern für alle in dieser Arbeit betrachteten YBCO-Filme. Besonders groß ist der Unterschied zwischen der Theorie und dem Experiment im Fall der Schichten auf Saphir. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit dieses Substratmaterials sollte man bei YBCO-Filmen auf Saphir schwächere Feldabhängigkeiten erwarten als bei Filmen auf LaAlO_3 (selbst wenn man einen Wärmewiderstand zwischen Substratrückseite und Wärmebad in Betracht zieht). Die realen Proben zeigen aber ähnlich starke $R_s(H)$ -Verläufe. Auch die bei vielen Filmen festgestellten Anstiege der Verluste bei niedrigen Feldstärken der Größenordnung 1 Oe stehen in deutlichem Widerspruch zu den Simulationen.

Aus diesem Vergleich läßt sich nicht der Schluß ziehen, daß thermische Effekte keinen Beitrag zum nichtlinearen Oberflächenwiderstand von YBCO leisten können. Untersuchungen von T. Kaiser et al. haben nachgewiesen, daß bei Verwendung kontinuierlicher, un gepulster Mikrowellenleistung die an hochwertigen YBCO-Filmen gemessene Feldabhängigkeit der Verluste durch - den Gleichgewichtszustand ($t \rightarrow \infty$) voraussetzende - Modellrechnungen beschrieben werden kann [22]. Es kann außerdem nicht ausgeschlossen werden, daß einzelne, makroskopische Defekte mit einem Oberflächenwiderstand deutlich höher als der von YBCO bei T_c oder einer sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit Feldzusammenbrüche bereits bei Feldstärken unterhalb 100 Oe bei 80 K induzieren können.

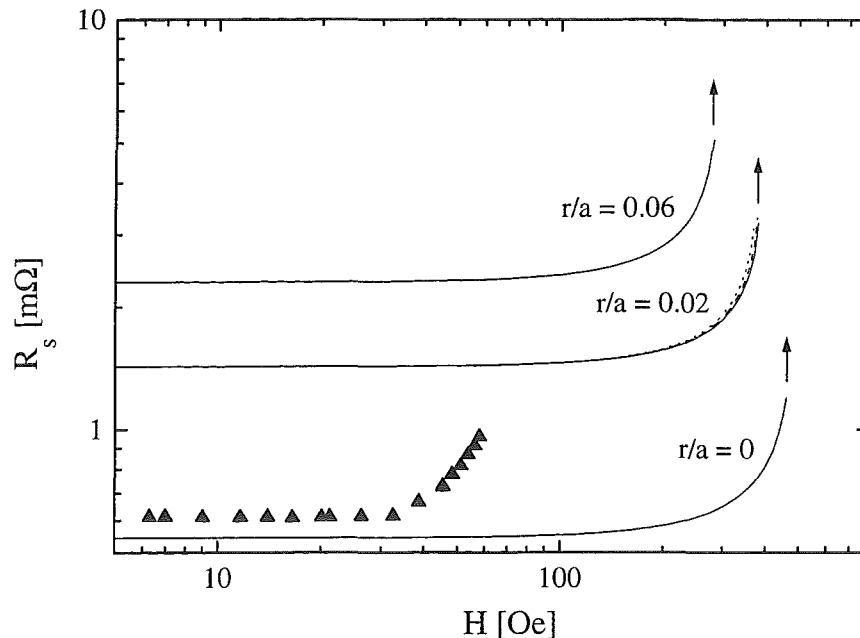


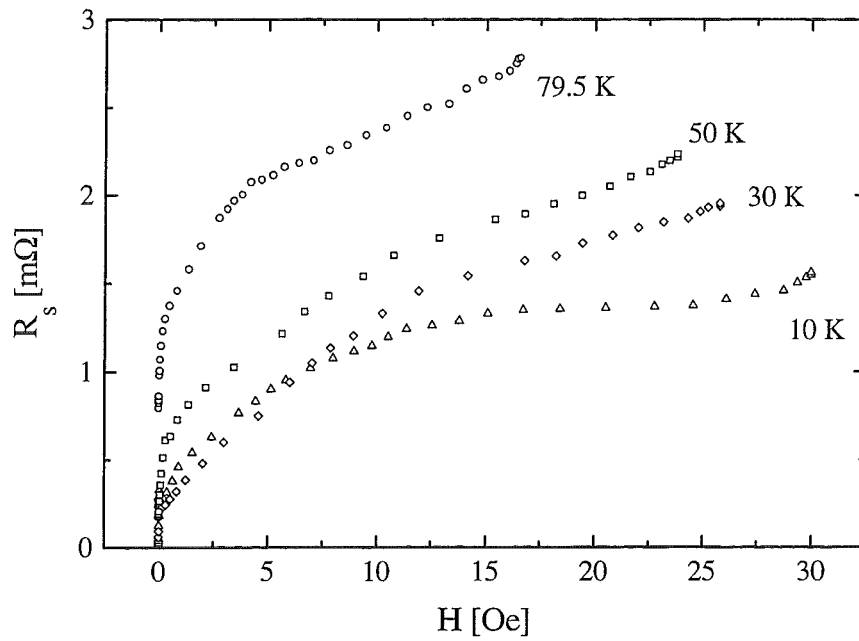
Abb. 6.13. Probe L-HC258B auf LaAlO_3 (Symbole) im Vergleich zu thermischen Simulationsrechnungen (Kurven) bei 80 K, 9.5 GHz und für $t = 200 \mu\text{s}$. Die Rechnungen sind für den defektfreien Fall (untere Kurve) und unter Berücksichtigung einer periodischen Anordnung von Defekten mit unterschiedlicher Dicke r und unterschiedlichem Abstand a durchgeführt worden. Die Kurven sind Abb. 3.18 entnommen. Die Pfeile stellen thermische Zusammenbrüche dar.

6.3.4 Vergleich mit dem Weak-Link-Modell

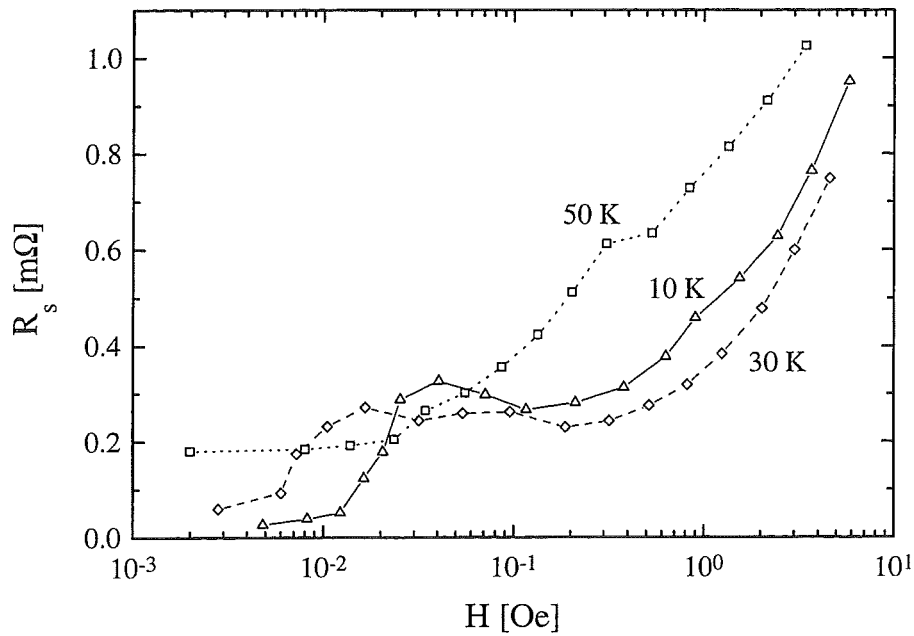
Ein Netzwerk supraleitender Kristallkörner, die über Korngrenzen-Josephson-Kontakte miteinander verbunden sind, kann bei Wechselströmen der Größenordnung des kritischen Stromes der Kontakte starke nichtlineare Verluste bewirken. In Abschnitt 3.3.6 ist ein auf der *weakly coupled grain*-Theorie von T. L. Hylton basierendes *weak link*-Modell vorgestellt worden. In Abschnitt 3.4.3 ist dieses Modell unter Verwendung des nichtlinearen RSJ-Modells von F. Auracher und T. Van Duzer verallgemeinert und der Oberflächenwiderstand in einem großen Stromdichte- bzw. Feldstärkebereich numerisch ermittelt worden. Dabei hat sich gezeigt, daß für $\Omega \equiv \omega/\omega_c \ll 1$ (ω ist die Kreisfrequenz des eingestrahlten Feldes, ω_c ist die vom $I_c R$ -Produkt abhängende Josephson-Frequenz) und Stromdichten j deutlich unterhalb der kritischen Stromdichte j_c der Oberflächenwiderstand eine quadratische Funktion der Feldstärke H ist. Bei j_c steigen die Verluste mit zunehmender Feldstärke drastisch an. Für $j \gg j_c$ geht R_s gegen einen konstanten Wert. Oberhalb j_c sind Sprünge in der $R_s(H)$ -Kurve zu sehen, die eine Folge dynamischer Flußquantisierung von Fluxoiden in den Kontakten sind. Die Dichte und genaue Form dieser Sprünge in der $R_s(H)$ -Kurve hängt von dem Verhältnis Ω ab (s. Abb. 3.21). Im Grenzfall $H \rightarrow \infty$ ist der Beitrag der Korngrenzen zu den Verlusten proportional zu $(R/a)^{1/2}$, wobei a der Abstand zwischen den Korngrenzen und R der Widerstand der Kontakte ist. Nur bei ausreichend hohen R -Werten und Korngrenzendichten sind demnach starke nichtlineare Effekte zu erwarten.

Einige der in dieser Arbeit betrachteten YBCO-Filme zeigen Feldabhängigkeiten, die mit den vom nichtlinearen *weak link*-Modell vorausgesagten qualitativ übereinstimmen. In Abb. 6.14 ist die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes einer durch Sauerstoffhochdruck-sputtern auf LaAlO_3 präparierten YBCO-Probe für verschiedene Temperaturen dargestellt (im unteren Diagramm ist die Feldabhängigkeit im Bereich niedriger Feldstärken deutlicher zu sehen). Bei diesem Film steigen die Verluste bereits bei $H \approx 0.01$ Oe stark an, schon bei etwa 1 Oe ist der Oberflächenwiderstand mehr als doppelt so groß wie im Grenzfall verschwindender Feldstärke. Im Bereich 5 - 20 Oe sind die Tieftemperaturverluste nahezu feldunabhängig, erst bei noch höheren Feldstärken nehmen sie wieder zu. Für $0.01 < H < 0.1$ Oe ist R_s eine nichtmonotone Funktion von H . Es liegt nahe den Anstieg bei ca. 0.01 Oe auf das Überschreiten einer kritischen Stromdichte zurückzuführen. Nach Gl. (3.121) und unter Voraussetzung einer Eindringtiefe von etwa 150 nm entspricht eine Feldstärke von 0.01 Oe einer Stromdichte von $5 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2}$. Bemerkenswert ist hierbei, daß die „kritische Feldstärke“ mit wachsender Temperatur abfällt. In der Tat sollte bei YBCO-Filmen die kritische Stromdichte stark mit der Temperatur abnehmen, und zwar deutlich stärker als nach der Ambegoakar-Baratoff-Formel (Gl. (3.78)) erwartet [94]. Es liegt darüberhinaus nahe, die beobachtete nichtmonotone Feldabhängigkeit mit dynamischer Flußquantisierung in Verbindung zu bringen. Das im Bereich 5 - 20 Oe beobachtete Sättigungsverhalten kann damit zusammenhängen, daß der Strom in Korngrenzen-Josephson-Kontakten durch den induktiven Pfad dominiert wird, d. h., der Oberflächenwiderstand durch den feldunabhängigen Widerstand R der Kontakte bestimmt wird. In Widerspruch zum einfachen *weak link*-Modell steht nur der bei noch höheren Feldstärken festgestellte Anstieg von R_s . Nach P. P. Nguyen et al. könnte dieser erneute Anstieg durch hysteretische Effekte verursacht sein [191].

In Abb. 6.15 ist der mit dem in Abschnitt 4.3.2 erläuterten Rutil-Resonator an verschiedenen Positionen gemessene nichtlineare Oberflächenwiderstand der Probe S-Y186 dargestellt. Auch dieser Film zeigt das für *weak links* charakteristische Verhalten, nämlich eine im

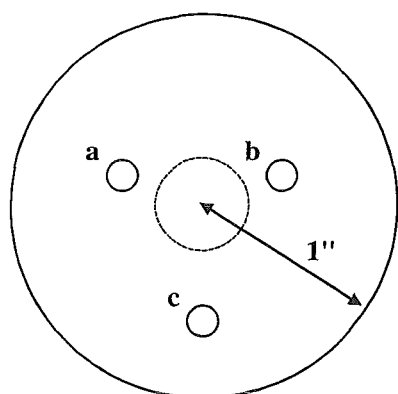


a)



b)

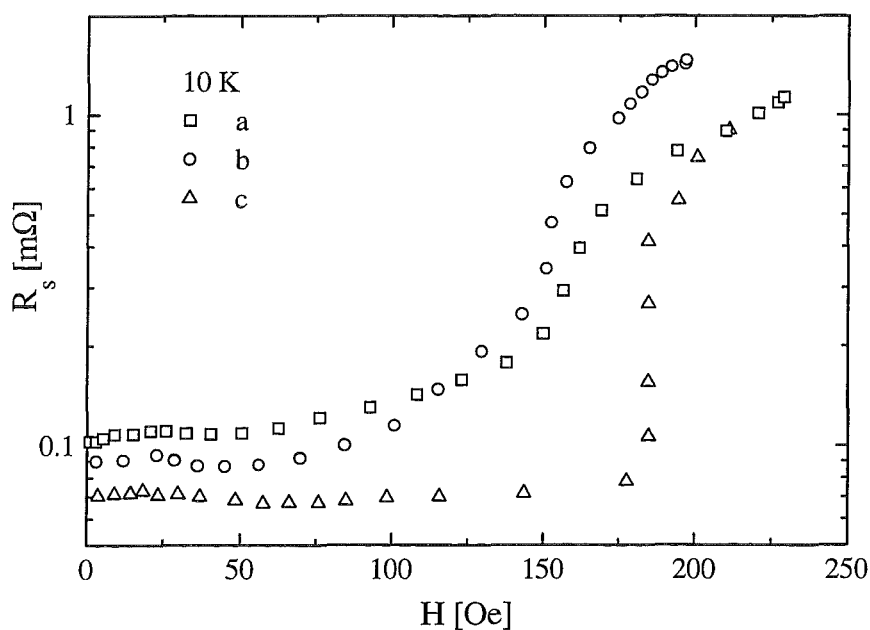
Abb. 6.14. Feldabhängigkeit der durch Sauerstoffhochdruckputtern hergestellten Probe L-HS226 auf LaAlO_3 für verschiedene Temperaturen (9.5 GHz). Das untere Diagramm zeigt den Bereich niedriger Feldstärken vergrößert (beachte die logarithmische Auftragung).



a)

T [K]	R _s [μΩ] bei Position		
	a	b	c
4.2	100	80	70
10	105	90	75
70	365	390	530
77	720	680	1650
80	1390	1190	4750

b)



c)

Abb. 6.15. Mit dem in Abschnitt 4.3.2 erläuterten Rutil-Resonator an der Probe S-Y186 (auf Saphir) durchgeführte Messungen der Homogenität der linearen und nichtlinearen Verluste. Die Kreise in Diagramm a) zeigen die Stellen, an denen der Film mit einem Rutil-Zylinder (durchgezogene Kreise) und mit einem Saphir-Zylinder (gestrichelter Kreis) charakterisiert worden ist (die mit dem Saphir-Zylinder erhaltenen $R_s(T)$ - und $R_s(H)$ -Daten sind in Abb. 6.3 bzw. 6.12 zu sehen). In der Tabelle ist der Oberflächenwiderstand im Grenzfall verschwindender Feldstärke für die verschiedenen Positionen und für unterschiedliche Temperaturen angegeben (8.6 GHz). In Diagramm c) ist die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes für die verschiedenen Positionen bei 10 K, 8.6 GHz dargestellt.

wesentlichen quadratische Feldabhängigkeit bei niedrigen Feldstärken, ein drastischer Anstieg bei einer bestimmten kritischen Feldstärke und ein Sättigungsverhalten bei noch höheren Feldern. Allerdings ist die kritische Feldstärke und entsprechend die kritische Stromdichte um mehrere Größenordnungen höher als bei der in Abb. 6.14 dargestellten Probe: $H_c \approx 150$ Oe und $j_c \approx 7 \cdot 10^{10}$ Am⁻². Die Ortsabhängigkeit der Feldstärke, bei der sich deutliche nichtlineare Effekte manifestieren, deutet auf räumliche Variationen der Eigenschaften der Josephson-Kontakte hin. Ferner könnte auch die bei vielen Filmen beobachtete Zunahme der Absorption bei etwa 1 Oe und die diesem Anstieg folgende schwache Feldabhängigkeit (s. Abschnitt 6.3.1, Abb. 6.11 und 6.12) mit *weak links* bzw. mit hysteretischen Verlusten zusammenhängen. Bei diesen Filmen müßten die Josephson-Kontakte kritische Stromdichten von etwa $5 \cdot 10^8$ Am⁻² besitzen.

Die Tatsache, daß nur wenige Filme eine nichtmonotone Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes (Sprünge in $R_s(H)$) zeigen, die starke Probenabhängigkeit der kritischen Stromdichte und die starke Probenabhängigkeit der Zunahme von R_s bei H_c bzw. j_c stellen das *weak link*-Modell nicht notwendigerweise in Frage. Wie in Abschnitt 3.4.3 schon erwähnt worden ist, müssen die Josephson-Kontakte in einem Film nicht unbedingt durch die gleichen Parameterwerte (j_c , R und a) charakterisiert sein. Bei einer realen Probe ist eine Verteilung von j_c -, R - und a -Werten zu erwarten. Selbst bei einem einzelnen Kontakt können die kritische Stromdichte und der Widerstand R über seine Fläche variieren [160]. Solche Verteilungen führen zu einer Verschmierung der $R_s(H)$ -Kurve und unter Umständen zum Verschwinden der mit dynamischer Flußquantisierung zusammenhängenden Sprünge. Die kritische Stromdichte eines Korngrenzen-Josephson-Kontaktes kann um mehr als vier Größenordnungen mit seiner Orientierung innerhalb der a,b -Ebene variieren (s. Abschnitt 3.3.6). Außerdem müssen nicht nur Korngrenzen-Josephson-Kontakte *weak link*-Verhalten zeigen. Typische strukturelle Defekte, die zu nichtlinearen Verlusten führen können, sind außer Korngrenzen beispielsweise Misfit-Versetzungen, Stapelfehler oder Antiphasengrenzen [152]. Diese Defekte sollten unterschiedliche j_c - und R -Werte besitzen, ihre Konzentration sollte stark probenabhängig sein. Es sei hierbei bemerkt, daß die kritische Stromdichte der *weak links*, die die nichtlineare Mikrowellenabsorption beeinflussen oder gar bestimmen, nicht zu verwechseln ist mit der kritischen Stromdichte, die induktiv gemessen wird. Die hier betrachteten *weak links* führen zu einer Erhöhung der Verluste jedoch nicht zu einem Zusammenbruch der Supraleitung im gesamten Film. Insofern ist ihr j_c -Wert stets kleiner als der induktiv gemessene.

Ein quantitativer Vergleich zwischen dem *weak link*-Modell und den experimentellen Daten erlaubt, Informationen nicht nur über die kritische Stromdichte (s. o.) sondern auch über den *shunt*-Widerstand R und über die Häufigkeit $1/a$ der relevanten Defekte zu gewinnen. In Verbindung mit eingehenden Untersuchungen der Mikrostruktur der Filme sollte es also möglich sein, die Natur der die beobachteten Nichtlinearitäten verursachenden Defekte zu identifizieren. Eine solche Analyse liegt allerdings nicht im Rahmen dieser Arbeit.

6.4 Schlußfolgerungen

Der lineare Oberflächenwiderstand $R_s(T)$ epitaktischer YBCO-Filme läßt sich im Rahmen eines d-Wellen-Modells unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen, inelastischen Streurate wie elastischer Störstellenstreuung erklären. Bei den meisten der in dieser Arbeit untersuchten Filme ist die elastische Relaxationszeit $\tau(T = 0)$ von der Größenordnung 10^{-12} s. Dieser niedrige Wert führt zu einer monotonen Temperaturabhängigkeit der Verluste. Ein Maximum in $R_s(T)$ bei etwa 40 K zeigt sich nur bei wenigen, auf LaAlO_3 abgeschiedenen Proben. Bei diesen sollte die elastische Relaxationszeit im Bereich 10^{-13} s liegen. Der Restwiderstand $R_s(T \rightarrow 0)$ ist stark probenabhängig (20 - 150 $\mu\Omega$ bei 10 GHz) und um Größenordnungen höher als der eines idealen d-Wellen-Supraleiters (wenige $\mu\Omega$). *Weak links* wie beispielsweise Korngrenzen, Misfit-Versetzungen, Stapelfehler oder Antiphasengrenzen könnten die Ursache des Restwiderstandes sein.

Neben dem linearen Oberflächenwiderstand $R_s(T)$ läßt sich auch die lineare Eindringtiefe $\lambda(T)$ in der Regel auf der Grundlage des d-Wellen-Modells und unter Voraussetzung der gleichen Parameterwerte beschreiben. Im Fall einiger YBCO-Filme auf Saphir ist ein Sprung in der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe bei etwa 50 K festgestellt worden. Dieser deutet auf die Existenz zweier Bänder hin, die möglicherweise mit den CuO_2 -Ebenen bzw. mit den CuO-Ketten verknüpft sind.

Bezüglich ihrer elektrodynamischen Eigenschaften sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten auf LaAlO_3 und Saphir vergleichbar mit den besten, auf strukturell gut angepaßten Substraten abgeschiedenen und in anderen Arbeiten aufgeführten YBCO-Filme. Dennoch sind die gemessenen Feldabhängigkeiten (1 - 20 $\mu\Omega/\text{Oe}$ bei 80 K) um Größenordnungen stärker als die intrinsische, mit geschwindigkeitsinduzierter Paarbrechung zusammenhängende nichtlineare Absorption ($< 10^{-3}$ $\mu\Omega/\text{Oe}$). Thermische Effekte können nur im Fall kontinuierlicher Mikrowellenleistung nennenswerte Beiträge zum nichtlinearen Oberflächenwiderstand liefern. Bei gepulsten Mikrowellensignalen mit einer Dauer von weniger als 300 μs kann Aufheizung an einzelnen, makroskopischen Defekten, wie Ausscheidungen oder Risse, als Ursache von Feldzusammenbrüchen nicht ausgeschlossen werden. Den beobachteten graduellen Anstieg der Verluste mit zunehmender Feldstärke, der nicht mit einem Übergang des Filmes in den Normalzustand verbunden ist, können thermische Effekte während eines Leistungspulses aber nicht bewirken. Die gemessenen Feldabhängigkeiten lassen sich mit Hilfe einer auf dem nichtlinearen RSJ-Modell basierenden *weak link*-Theorie verstehen. Für die kritische Stromdichte der im Rahmen dieser Theorie angenommenen Josephson-Kontakte ergeben sich aus den $R_s(H)$ -Kurven Werte von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $7 \cdot 10^{10}$ Am^{-2} .

Die hier präsentierten YBCO-Filme mit einem Durchmesser von 2'' erfüllen die meisten der Anforderungen, die Mikrowellenanwendungen an HTSL-Filme stellen. R_s -Werte von weniger als 300 $\mu\Omega$ unterhalb 65 K bei 10 GHz und niedrigen Feldstärken können reproduzierbar erreicht werden. Noch niedrigere Verluste lassen sich nur durch Erhöhen der Filmdicke oder der kritischen Temperatur erzielen. Im Fall der betrachteten Schichten auf Saphir ist allerdings eine Verschlechterung der strukturellen Qualität, der kritischen Temperatur und damit auch des Oberflächenwiderstandes bei Temperaturen nahe T_c mit wachsender Filmdicke festgestellt worden. Starke Inhomogenitäten zeigen sich nur am Rand der Filme. Eine Degradation der

Mikrowellenverluste mit der Zeit ist nicht beobachtet worden. Sowohl bei den durch Hohlkathodensputtern auf LaAlO_3 hergestellten Filmen (ein- oder doppelseitige Beschichtung) als auch im Fall der auf Saphir deponierten Proben ist die Feldabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes reproduzierbar schwächer als $20 \mu\Omega/\text{Oe}$ bei 80 K, 10 GHz. Dies erlaubt den Einsatz dieser Filme in dielektrischen Hochleistungsfiltern [287]. Für planare Strukturen jedoch können selbst derart schwache Nichtlinearitäten nicht ausreichend sein [231]. Zur Optimierung der nichtlinearen Verluste in YBCO-Schichten ist eine systematische Untersuchung der Korrelation ihrer Mikrostruktur mit den Mikrowelleneigenschaften erforderlich. Dabei kann das hier vorgestellte *weak link*-Modell einen Beitrag zur Identifikation der die nichtlineare Absorption verursachenden Defekte leisten.

A Feldverteilung in dünnen HTSL-Filmen

In den Abschnitten 2.1 und 3.1 wird die Ausbreitung ebener elektromagnetischer Wellen in dielektrischen bzw. leitenden Medien behandelt, die eine ebene Oberfläche bei $z = 0$ besitzen und den gesamten Halbraum $z > 0$ ausfüllen. Unter der Voraussetzung, daß die Feldstärke im Limes $z \rightarrow \infty$ verschwindet, ergibt sich für das Feld im Medium eine exponentiell gedämpfte harmonische Welle (s. Glgn. (2.12-14)). Hat das Medium eine endliche Dicke, so wirken sich beide Oberflächen auf die Feldverteilung aus. Im Fall einer leitenden Schicht, deren Dicke von der Größenordnung der Eindringtiefe ist, führen Reflektionen der einfallenden elektromagnetischen Welle an den zwei Oberflächen zu starken Feldverzerrungen und die Feldstärke nimmt in der Schicht nicht einfach exponentiell mit der Tiefe ab.

Zur Berechnung des Einflusses der Schichtdicke auf die Feldverteilung wird im folgenden angenommen, daß ein Leiter (HTSL-Film) mit der komplexen Impedanz $Z_1 = R_s - iX_s$ und ein nichtdissipatives Dielektrikum (Substrat) mit der reellen Impedanz $Z_2 = Z_0 / \sqrt{\epsilon_r}$ die Bereiche $0 < z < d$ bzw. $z > d$ ausfüllen (Z_0 ist die Impedanz des Vakuums, $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0} \approx 377 \Omega$). Eine sich in z -Richtung ausbreitende ebene Welle, welche an beiden Grenzschichten (Vakuum-Leiter und Leiter-Dielektrikum) teilweise reflektiert und teilweise transmittiert wird, läßt sich dann durch die Ansätze

$$E = E_0 e^{i\gamma_0 z} + E_1 e^{-i\gamma_0 z}, \quad H = \frac{E_0}{Z_0} e^{i\gamma_0 z} - \frac{E_1}{Z_0} e^{-i\gamma_0 z} \quad \text{für } z < 0, \quad (\text{A.1})$$

$$E = E_2 e^{i\gamma_1 z} + E_3 e^{-i\gamma_1 z}, \quad H = \frac{E_2}{Z_1} e^{i\gamma_1 z} - \frac{E_3}{Z_1} e^{-i\gamma_1 z} \quad \text{für } 0 < z < d, \quad (\text{A.2})$$

$$E = E_4 e^{i\gamma_2 z}, \quad H = \frac{E_4}{Z_2} e^{i\gamma_2 z} \quad \text{für } z > d \quad (\text{A.3})$$

beschreiben. Hierbei hängen die Ausbreitungskonstanten γ_i mit den Impedanzen Z_i gemäß $\gamma_i = \omega \mu_0 / Z_i$ zusammen. Die Vorzeichen in (A.1-3) folgen aus den Maxwell-Gleichungen. Aus der Forderung, daß die Amplituden der elektrischen und magnetischen Feldstärke an den Grenzflächen, d. h. bei $z = 0$ und $z = d$, stetig sind, erhält man für die Feldverteilung im Leiter [176]

$$E(z) = Z_1 H(z) = 2E_0 \frac{(Z_1 + Z_2)Z_1 e^{i\gamma_1'(z-2d)} e^{2\gamma_1''(d-z)} + (Z_1 - Z_2)Z_1 e^{-i\gamma_1'z} e^{\gamma_1''z}}{(Z_1 + Z_2)(Z_0 + Z_1) e^{-2i\gamma_1'd} e^{2\gamma_1''d} + (Z_1 - Z_2)(Z_0 - Z_1)}, \quad (\text{A.4})$$

wobei γ_1' und γ_1'' der Real- bzw. der Imaginärteil der Ausbreitungskonstante des Leiters sind. Mittels Gl. (A.4) läßt sich die pro Volumeneinheit dissipierte Leistung W unmittelbar ermitteln:

$$W(z) = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{j} \cdot \vec{E}) = \frac{1}{2} \sigma' |E(z)|^2 \quad (\text{A.5})$$

(s. Abschnitt 2.1). Der sich für $W(z)$ ergebende Ausdruck ist i. a. äußerst komplex [176]. Bei supraleitenden Filmen gilt jedoch für Temperaturen nicht zu nahe der kritischen $\sigma' \ll \sigma''$ und damit $R_s \ll X_s \ll Z_0$ (s. Abschnitt 3.3.2). Dies ausnützend und unter Verwendung der Näherungsformel $R_s \approx \omega^2 \mu_0^2 \lambda^3 \sigma' / 2$ läßt sich die Ortsabhängigkeit der dissipierten Leistung vereinfachen zu

$$W(z) = \omega \mu_0 \frac{R_s X_s}{R_s^2 + X_s^2} |H(z=0)|^2 \frac{\cosh^2((d-z)/\lambda)}{\sinh^2(d/\lambda)} \quad (\text{A.6})$$

mit der magnetischen Feldstärke an der Filmoberfläche $H(z=0) = 2E_0/Z_0$. Die an der Oberfläche (bei $z=0$) absorbierte mittlere Leistung pro Flächeneinheit folgt durch Integration nach der Ortskoordinate z von $z=0$ bis $z=d$:

$$P = \frac{1}{2} R_s |H(z=0)|^2 \left[\coth(d/\lambda) + \frac{d/\lambda}{\sinh^2(d/\lambda)} \right] \quad (\text{A.7})$$

Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit dem für einen den gesamten Halbraum $z > 0$ ausfüllenden Leiter erhaltenen (s. Gl. (3.5)) legt nahe, einen effektiven Oberflächenwiderstand $R_{s,\text{eff}}$ einzuführen:

$$R_{s,\text{eff}} = R_s \left[\coth(d/\lambda) + \frac{d/\lambda}{\sinh^2(d/\lambda)} \right] \quad (\text{A.8})$$

Analog läßt sich unter Annahme obiger Näherungen eine effektive Oberflächenreaktanz ableiten:

$$X_{s,\text{eff}} = X_s \coth(d/\lambda) \quad (\text{A.9})$$

B Leitfähigkeit eines s-Wellen-Supraleiters

Die transversale Leitfähigkeit $\sigma(q)$ eines homogenen, isotropen BCS-Supraleiters (isotrope Fermi-Fläche, isotrope Energielücke, schwache Kopplung, elastische Streuung der Quasiteilchen an statistisch verteilte Störstellen mit schwachem und im Ortsraum δ -funktionsartigem Potential) lautet für $\omega = 2\pi f \leq 2\Delta$ [41,122-125,129,288]³⁴

$$\begin{aligned} \sigma(q) = & \frac{\sigma_0}{\omega\tau} \frac{1}{2v_F q} \int_{\Delta-\omega}^{\Delta} d\Omega \tanh\left(\frac{\Omega+\omega}{2T}\right) \cdot \\ & \cdot \left[(1+\gamma^-(\Omega))g\left(\frac{q\ell}{1-i(\varepsilon_2-\varepsilon_1^-)\tau}\right) - (1-\gamma^-(\Omega))g\left(\frac{q\ell}{1+i(\varepsilon_2+\varepsilon_1^-)\tau}\right) \right] \\ & + \frac{\sigma_0}{\omega\tau} \frac{1}{2v_F q} \int_{\Delta}^{\infty} d\Omega \left[\tanh\left(\frac{\Omega+\omega}{2T}\right) - \tanh\left(\frac{\Omega}{2T}\right) \right] \cdot \\ & \cdot \left[(1+\gamma(\Omega))g\left(\frac{q\ell}{1-i(\varepsilon_2-\varepsilon_1)\tau}\right) - (1-\gamma(\Omega))g\left(\frac{q\ell}{1+i(\varepsilon_2+\varepsilon_1)\tau}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

mit

$$\varepsilon_1 = (\Omega^2 - \Delta^2)^{1/2}, \quad \varepsilon_1^- = -i(\Delta^2 - \Omega^2)^{1/2}, \quad (\text{B.2-3})$$

$$\varepsilon_2 = [(\Omega + \omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}, \quad \gamma^{(-)}(\Omega) = \frac{\Omega(\Omega + \omega) + \Delta^2}{\varepsilon_1^{(-)}\varepsilon_2}. \quad (\text{B.4-5})$$

Hierbei kennzeichnet σ_0 die Gleichstromleitfähigkeit im Normalzustand, v_F steht für die Fermi-Geschwindigkeit, $\ell = v_F\tau$ und τ sind die freie Weglänge bzw. Relaxationszeit der Quasiteilchen. Der entsprechende Ausdruck für $\omega \geq 2\Delta$ ist in [288] zu finden.

³⁴ Das Plancksche Wirkungsquantum $\hbar$ und die Boltzmann-Konstante k_B werden hier gleich Eins gesetzt.

C Leitfähigkeit eines d-Wellen-Supraleiters

Die transversale, lokale Leitfähigkeit $\sigma(q=0)$ eines $d_{x^2-y^2}$ -Supraleiters mit dem Ordnungsparameter

$$\Delta_{\vec{k}} = \Delta(T)(\tilde{k}_x^2 - \tilde{k}_y^2) = \Delta(T)(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = \Delta(T) \cos 2\varphi$$

lautet unter Voraussetzung einer zylindrischen Fermi-Fläche und unter Berücksichtigung elastischer Streuung der Quasiteilchen an statistisch verteilte Störstellen mit im Ortsraum δ -funktionsartigem Potential (s-Wellen-Streuung) beliebiger Stärke (t-Matrix-Approximation)³⁵ [115,136]

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{\sigma_0}{\omega\tau} \frac{1}{\pi} \left\{ \int_{-\omega/2}^{\infty} d\Omega \left[\tanh\left(\frac{\Omega+\omega}{2T}\right) - \tanh\left(\frac{\Omega}{2T}\right) \right] [M(\Omega+\omega+i\delta, \Omega-i\delta) - M(\Omega+\omega+i\delta, \Omega+i\delta)] \right. \\ \left. + 2i \int_{-\omega/2}^{\infty} d\Omega \tanh\left(\frac{\Omega+\omega}{2T}\right) \text{Im} M(\Omega+\omega+i\delta, \Omega+i\delta) \right\} \end{aligned} \quad (C.1)$$

mit

$$M(z_1, z_2) = i \int_0^\pi d\varphi \cos^2 \varphi \left(1 + \frac{\tilde{z}_1 \tilde{z}_2 + \Delta^2(T) \cos^2 2\varphi}{w(\tilde{z}_1)w(\tilde{z}_2)} \right) \left(\frac{1}{i w(\tilde{z}_1) + i w(\tilde{z}_2) - \varsigma} + \frac{1}{i w(\tilde{z}_1) + i w(\tilde{z}_2) + \varsigma} \right), \quad (C.2)$$

$$w(z) = \sqrt{\Delta^2(T) \cos^2 2\varphi - z^2}, \quad (C.3)$$

$$\varsigma = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{\cot \delta}{\cos^2 \delta + g^2(z_1) \sin^2 \delta} - \frac{\cot \delta}{\cos^2 \delta + g^2(z_2) \sin^2 \delta} \right), \quad (C.4)$$

$$g(z) = -i \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\varphi \frac{z}{\sqrt{\Delta^2(T) \cos^2 2\varphi - z^2}} \quad (C.5)$$

und

$$\tilde{z} = z + i \frac{1}{2\tau \cos^2 \delta + g^2(\tilde{z}) \sin^2 \delta} g(\tilde{z}). \quad (C.6)$$

Im Bornschen Limes (schwache Störstellenstreuung) verschwindet die Streuphasenverschiebung δ , so daß

³⁵ Das Plancksche Wirkungsquantum $\hbar$ und die Boltzmann-Konstante k_B werden hier gleich Eins gesetzt.

$$\varsigma = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{z} = z + i \frac{g(\tilde{z})}{2\tau} .$$

Im unitären Limes (starke Störstellenstreuung) geht die Streuphasenverschiebung δ gegen $\pi/2$, d. h.

$$\varsigma = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{z} = z + i \frac{1}{2\tau g(\tilde{z})} .$$

Inelastische Streuung läßt sich auf phänomenologische Weise in den obigen Ausdruck für die Leitfähigkeit einbeziehen, indem $\tilde{z}$ um eine inelastische Relaxationsrate $1/2\tau_{\text{inel}}$ erweitert wird [136]:

$$\tilde{z} = z + i \frac{g(\tilde{z})}{2\tau_{\text{el}}} + i \frac{1}{2\tau_{\text{inel}}} \quad (\text{Bornscher Limes}) , \quad (\text{C.7})$$

$$\tilde{z} = z + i \frac{1}{2\tau_{\text{el}} g(\tilde{z})} + i \frac{1}{2\tau_{\text{inel}}} \quad (\text{unitärer Limes}) . \quad (\text{C.8})$$

Dabei unterliegt die inelastische Relaxationszeit im Gegensatz zur elastischen nicht einer Renormierung.

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] M. Hein, *Microwave properties of high-temperature superconductors: surface impedance, circuits and systems*, in *Studies of High-Temperature Superconductors*, Bd. 18, Nova Science Publisher, 1995.
- [3] M. Rolfes, *Superconductors: the wireless industry comes of age*, Superconductor Industry **95**, 24 (1995).
- [4] *Special issue on the microwave and millimeter wave applications of high temperature superconductivity*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Bd. 44, Nr. 7, 1996.
- [5] N. Klein, A. Scholen, N. Tellmann, C. Zuccaro, K. W. Urban, *Properties and Applications of HTS-Shielded Dielectric Resonators: A State-of-the-Art Report*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **44**, 1369 (1996).
- [6] C. A. Flory, R. C. Taber, *High Performance Distributed Bragg Reflector Microwave Resonator*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr. **44**, 486 (1997).
- [7] K. Wakino, *Recent development of dielectric resonator materials and filters in Japan*, Ferroelectrics **91**, 69 (1989).
- [8] W. Wersing, *Microwave ceramics for resonators and filters*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, S. 715 ff., 1996.
- [9] I. Bunget, M. Popescu, *Physics of solid dielectrics*, in *Materials Science Monographs*, Bd. 19, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [10] M. Sparks, D. F. King, D. L. Mills, *Simple theory of microwave absorption in alkali halides*, Phys. Rev. B **26**, 6987 (1982).
- [11] K. R. Subbaswamy, D. L. Mills, *Theory of microwave absorption in wide-band-gap insulators: The role of thermal phonon lifetimes*, Phys. Rev. B **33**, 4213 (1986).
- [12] V. L. Gurevich, A. K. Tagantsev, *Intrinsic dielectric loss in crystals*, Adv. Phys. **40**, 719 (1991).
- [13] G. Link, *Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der mm-Wellen-Absorption in ionischen Einkristallen*, Dissertation, Uni. Karlsruhe, 1993.

- [14] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [15] E. Schlömann, *Dielectric Losses in Ionic Crystals with Disordered Charge Distributions*, Phys. Rev. **135**, 413 (1964).
- [16] D. A. Sagala, S. Nambu, *Microscopic Calculation of Dielectric Loss at Microwave Frequencies for Complex Perovskite $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **75**, 2573 (1992).
- [17] A. M. Portis, *Electrodynamics of high-temperature superconductors*, World Scientific, Singapore, 1992.
- [18] N. Klein, *Electrodynamic Properties of Oxide Superconductors*, Habilitationsschrift, 1997.
- [19] D. A. Bonn et al., *Microwave determination of the quasiparticle scattering time in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$* , Phys. Rev. B **47**, 11314 (1993).
- [20] P. J. Hirschfeld, W. O. Putikka, D. J. Scalapino, *Microwave Conductivity of d-Wave Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **71**, 3705 (1993).
- [21] D. J. Scalapino, *The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors*, Phys. Rep. **250**, 329 (1995).
- [22] M. A. Hein et al., *Conditions for and limitations of high power handling capabilities of planar $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ filters*, zur Veröffentlichung eingereicht bei J. Supercond. (1997).
- [23] M. Hein, W. Diete, M. Getta, S. Hensen, T. Kaiser, G. Müller, H. Piel, H. Schlick, *Fundamental Limits of the Linear Microwave Power Response of Epitaxial YBaCuO Films*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1264 (1997).
- [24] P. P. Nguyen, D. E. Oates, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Nonlinear surface impedance for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films: Measurements and a coupled-grain model*, Phys. Rev. B **48**, 6400 (1993).
- [25] J. Sheen, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross, *Microwave dielectric properties measurements of potential HTSC substrate materials*, Ferroelectrics **145**, 15 (1993).
- [26] Y. Kobayashi, T. Imai, H. Kayano, *Microwave measurement of temperature and current dependences of surface impedance for high- T_c superconductors*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **39**, 1530 (1991).
- [27] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Sanders College, Philadelphia, 1976.
- [28] J. Molla, A. Ibarra, R. Heidinger, E. R. Hodgson, *Electron-irradiated silicon: An optimized material for gyrotron windows*, J. Nucl. Mat. **218**, 108 (1995).

-
- [29] V. V. Parshin, R. Heidinger, B. A. Andreev, A. V. Gusev, V. B. Shmagin, *Silicon as an advanced window material for high power gyrotrons*, Int. J. of IR & MM Waves **16**, 863 (1995).
- [30] B. M. Garin, in *Proc. of Russian Conf. Dielectric-93*, St. Petersburg, 1993.
- [31] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, 1989.
- [32] R. A. Cowley, *Anharmonic crystals*, Rep. Progress Phys. **31**, 123 (1968).
- [33] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
- [34] P. Calvani et al., *Infrared optical properties of perovskite substrates for high- T_c superconducting films*, Physica C **181**, 289 (1991).
- [35] Z. M. Zhang, B. I. Choi, M. I. Flik, *Infrared refractive indices of LaAlO_3 , LaGaO_3 , and NdGaO_3* , J. Opt. Soc. Am. B **11**, 2252 (1994).
- [36] A. K. Tagantsev, J. Petzelt, N. Setter, *Relation between intrinsic microwave and submillimeter losses and permittivity in dielectrics*, Solid State Comm. **87**, 1117 (1993).
- [37] J. Petzelt, N. Setter, *Far infrared spectroscopy and origin of microwave losses in low-loss ceramics*, Ferroelectrics **150**, 89 (1993).
- [38] R. W. H. Stevenson (Hrsg.), *Phonons in perfect lattices and in lattices with point imperfections*, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1966.
- [39] J. R. Hardy, A. M. Karo, *Lattice Vibrations of Sodium Chloride: Experimental and Theoretical Heat Capacity Data*, Phil. Mag. **5**, 859 (1960).
- [40] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London, 1954.
- [41] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963.
- [42] A. A. Maradudin, A. E. Fein, *Scattering of Neutrons by an Anharmonic Crystal*, Phys. Rev. **128**, 2589 (1962).
- [43] R. A. Cowley, *Anharmonic Interactions*, in [38].
- [44] H. Bilz, W. Kress, *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [45] J. R. Hardy, A. M. Karo, *Theoretical study of the long-wavelength optical properties of NaCl , KCl , KBr , and KI* , Phys. Rev. B **26**, 3327 (1982).

- [46] D. H. Martin, *The study of the vibrations of crystal lattices by far-infrared spectroscopy*, Adv. Phys. **14**, 39 (1965).
- [47] F. Gervais, B. Piriou, *Anharmonicity in Several-Polar-Mode Crystals: Adjusting Phonon Self-Energy of LO and TO modes in Al_2O_3 and TiO_2 to Fit Infrared Reflectivity*, J. Phys. C: Solid State Physics **7**, 2374 (1974).
- [48] J. I. Berg, E. E. Bell, *Far-Infrared Optical Constants of KJ*, Phys. Rev. B **4**, 3572 (1971).
- [49] B. Meng et al., *Microwave absorption in insulating dielectric ionic crystals including the role of point defects*, Phys. Rev. B **53**, 12777 (1996).
- [50] R. Heidinger, *Dielectric measurements on sapphire for electron cyclotron wave systems*, J. Nucl. Mat. **212-215**, 1101 (1994).
- [51] V. B. Braginsky, V. S. Ilchenko, *Experimental observation of fundamental microwave absorption in high-quality dielectric crystals*, Phys. Lett. A **120**, 300 (1987).
- [52] G. A. Samara, *Low-temperature dielectric properties of candidate substrates for high-temperature superconductors: LaAlO_3 and ZrO_2 : 9.5 mol % Y_2O_3* , J. Appl. Phys. **68**, 4214 (1990).
- [53] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [54] A. D. B. Woods et al., Phys. Rev. **131**, 1025 (1963).
- [55] B. M. Garin, *One-phonon dielectric losses by excitation of sound*, Sov. Phys. Solid State **32**, 1917 (1991).
- [56] B. M. Garin, A. S. Kulikov, E. F. Ushatkin, *Nature of nonresonance electromagnetic losses in ferrites in the millimeter range*, Sov. Phys. Solid State **29**, 1393 (1987).
- [57] U. Strom, P. C. Taylor, *Temperature and frequency dependences of the far-infrared and microwave optical absorption in amorphous materials*, Phys. Rev. B **16**, 5512 (1977).
- [58] W. F. Brown, *Dielectrics*, in *Handbuch der Physik - Dielektrika*, Bd. XVII, Hrsg.: S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, 1956.
- [59] J. M. Stevels, *Local motions in vitreous systems*, J. Non-Cryst. Solids **40**, 69 (1980).
- [60] J. M. Stevels, J. Volger, *Further experimental investigations on the dielectric losses of quartz crystals in relation to their imperfections*, Philips Res. Rep. **17**, 283 (1962).
- [61] H. J. C. A. Quinten, W. J. Th. Van Gemert, J. M. Stevels, *Dielectric relaxation in vitreous borates at low temperatures*, J. Non-Cryst. Solids **29**, 333 (1978).

-
- [62] A. B. Lidiard, *Ionic Conductivity*, in *Handbuch der Physik - Elektrische Leitungsphänomene*, Bd. XX, Hrsg.: S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [63] J. Molla, R. Heidinger, A. Ibarra, *Alumina ceramics for heating systems*, J. Nucl. Mat. **212-215**, 1029 (1994).
- [64] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1969).
- [65] R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids*, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [66] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, *Anomalous Low-temperature Thermal Properties of Glasses and Spin Glasses*, Phil. Mag. **25**, 1 (1972).
- [67] J. Jäckle, *On the Ultrasonic Attenuation in Glasses at Low Temperatures*, Z. Physik **257**, 212 (1972).
- [68] N. Theodorakopoulos, J. Jäckle, *Low-frequency Raman scattering by defects in glasses*, Phys. Rev. B **14**, 2637 (1976).
- [69] M. Pollak, G. E. Pike, *ac Conductivity of Glasses*, Phys. Rev. Lett. **28**, 1449 (1972).
- [70] R. P. Reed, A. F. Clark (Hrsg.), *Materials at low temperatures*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1983.
- [71] H. B. G. Casimir, J. Ubbink, *Der Skineffekt, II. Der Skineffekt bei hohen Frequenzen*, Philips techn. Rdsch. **28**, 204 (1967).
- [72] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics*, Bd. 8: *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [73] R. A. Klemm, K. Scharnberg, D. Walker, C. T. Rieck, *Electromagnetic response of unconventional superconductors*, Z. Phys. B **72**, 139 (1988).
- [74] G. E. H. Reuter, E. H. Sondheimer, *The theory of the anomalous skin effect in metals*, Proc. Roy. Soc. A **195**, 336 (1948).
- [75] R. B. Dingle, *The anomalous skin effect and the reflectivity of metals I*, Physica XIX, 311 (1953).
- [76] R. G. Chambers, *Transport Properties: Surface and Size Effects*, in *The Physics of Metals, I. Electrons* (Hrsg.: J. M. Ziman), Cambridge University Press, Cambridge, 1969.
- [77] R. G. Chambers, *The anomalous skin effect*, Proc. Roy. Soc. A **215**, 481 (1952).
- [78] A. B. Pippard, *Metallic Conduction at High Frequencies and Low Temperatures*, in *Advances in Electronics and Electron Physics* (Hrsg.: L. Marton), Academic Press,

- Inc., New York, Bd. 6, S. 1, 1954.
- [79] S. P. Morgan, *Effect of Surface Roughness on Eddy Current Losses at Microwave Frequencies*, J. Appl. Phys. **20**, 352 (1949).
- [80] L. A. Falkovskii, *Skin Effect on a Rough Surface*, Sov. Phys. JETP **33**, 454 (1971).
- [81] E. O. Hammerstad, F. Bekkadal, *Microstrip Handbook*, ELAB Report, STF 44 A74169, Univ. Trondheim, Norwegen, S. 98 - 110, 1975.
- [82] R. K. Hoffmann, *Handbook of Microwave Integrated Circuits*, Artech House, Norwood, 1987.
- [83] Z. Wu, L. E. Davis, *Surface roughness effect on surface impedance of superconductors*, J. Appl. Phys. **76**, 3669 (1994).
- [84] C. Zuccaro, *Mikrowellenoberflächenimpedanz von Metallen und Hochtemperatursupraleitern: nichtlokale und nichtmomentane Effekte*, Diplomarbeit, Uni. Hamburg, 1995.
- [85] N. Klein, H. Chaloupka, G. Müller, S. Orbach, H. Piel, B. Roas, L. Schultz, U. Klein, M. Peiniger, *The effective microwave surface impedance of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ thin films*, J. Appl. Phys. **67**, 6940 (1990).
- [86] G. Rickayzen, *Green's Functions and Condensed Matter*, Academic Press, London, 1980.
- [87] H. London, *The high-frequency resistance of superconducting tin*, Proc. Roy. Soc. A **176**, 522 (1940).
- [88] A. B. Pippard, *An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor*, Proc. Roy. Soc. A **216**, 547 (1953).
- [89] J. P. Turneaure, J. Halbritter, H. A. Schwettman, *The Surface Impedance of Superconductors and Normal Conductors: The Mattis-Bardeen-Theory*, J. Supercond. **4**, 341 (1991).
- [90] S. M. Anlage, B. W. Langley, G. Deutscher, J. Halbritter, M. R. Beasley, *Measurements of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ superconducting thin films*, Phys. Rev. B **44**, 9764 (1991).
- [91] C. T. Rieck, K. Scharnberg, *Upper Critical Fields of Superconductors with Anisotropic Fermi Surfaces*, Physica B **163**, 670 (1980).
- [92] B. Raveau, C. Michel, M. Hervien, D. Groult, *Crystal chemistry of high- T_c superconducting copper oxides*, Springer Verlag, 1991.
- [93] V. Z. Kresin, H. Morawitz, S. A. Wolf, *Mechanism of conventional and high T_c*

superconductivity, Oxford University Press, New York, 1993.

- [94] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995.
- [95] A. Santoro, *Crystallography*, in *High Temperature Superconductivity* (Hrsg.: J. W. Lynn), Springer-Verlag, New York, 1990.
- [96] P. Zimmermann et al., *Muon-spin-rotation studies of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in the $YBa_2Cu_3O_7$ family and related compounds*, Phys. Rev. B **52**, 541 (1995).
- [97] G. J. Dolan, F. Holtzberg, C. Feild, T. R. Dinger, *Anisotropic vortex structure of $YBa_2Cu_3O_7$* , Phys. Rev. Lett. **62**, 2184 (1989).
- [98] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, J. Z. Liu, *Magnetic measurements of the upper critical field of $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ single crystals*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1908 (1989).
- [99] I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, T. Kawai, *Upper critical field and anisotropy of the high- T_c $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ phase*, Phys. Rev. B **45**, 7414 (1992).
- [100] Q. Li, M. Suenaga, T. Hikata, K. Sato, *Two-dimensional fluctuations in the magnetization of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$* , Phys. Rev. B **46**, 5857 (1992).
- [101] P. Monthoux, D. J. Scalapino, *Self-Consistent $d_{x^2-y^2}$ Pairing in a Two-Dimensional Hubbard Model*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1874 (1994).
- [102] K. Miyake, S. Schmitt-Rink, C. M. Varma, *Spin-fluctuation-mediated even-parity pairing in heavy-fermion superconductors*, Phys. Rev. B **34**, 6554 (1986).
- [103] H. B. G. Casimir, J. Ubbink, *Der Skineffekt, III. Der Skineffekt in Supraleitern*, Philips techn. Rdsch. **28**, 374 (1967).
- [104] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [105] F. und H. London, *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*, Proc. Roy. Soc. A **149**, 71 (1935).
- [106] C. J. Gorter, H. B. G. Casimir, *Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes*, Physik. Zeitschr. **35**, 963 (1934).
- [107] A. J. Berlinsky et al., *Two-fluid interpretation of the conductivity of clean BCS superconductors*, Phys. Rev. B **48**, 4074 (1993).
- [108] U. Dähne, Y. Goncharov, N. Klein, N. Tellmann, G. Kozlov, K. Urban, *Frequency*

- and temperature dependence of the millimeter wave conductivity of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films*, J. Supercond. **8**, 129 (1995).
- [109] T. Nagashima et al., *Temperature Dependence of Complex Conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films in the Millimeter-Wave Region*, in *Advances in Superconductivity VI* (Hrsg.: T. Fujita, Y. Shiohara), *Proc. of the 6th Int. Symp. on Supercond. (ISS '93)*, Springer-Verlag, Tokyo, 1994.
 - [110] H. London, *Production of Heat in Supraconductors by Alternating Currents*, Nature **133**, 497 (1934).
 - [111] U. Poppe et al., *Low-resistivity epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films with improved microstructure and reduced microwave losses*, J. Appl. Phys. **71**, 5572 (1992).
 - [112] S. J. Collocott, R. Driver, E. R. Vance, *Oxygen dependence of the linear term in the specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* , Phys. Rev. B **41**, 6329 (1990).
 - [113] C. T. Rieck, W. A. Little, J. Ruvalds, *Energy gap, susceptibility, and damping in superconducting cuprates*, Solid State Comm. **88**, 395 (1993).
 - [114] S. M. Quinlan, D. J. Scalapino, N. Bulut, *Superconducting quasiparticle lifetimes due to spin-fluctuation scattering*, Phys. Rev. B **49**, 1470 (1994).
 - [115] P. J. Hirschfeld, W. O. Putikka, D. J. Scalapino, *d-wave model for microwave response of high- T_c superconductors*, Phys. Rev. B **50**, 10250 (1994).
 - [116] J. Halbritter, *On Surface Resistance of Superconductors*, Z. Physik **266**, 209 (1974).
 - [117] A. Virosztek, J. Ruvalds, *Nested-Fermi-liquid theory*, Phys. Rev. B **42**, 4064 (1990).
 - [118] D. Pines, P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York, 1966.
 - [119] R. D. Parks (Hrsg.), *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
 - [120] B. Mühlshlegel, *Die thermodynamischen Funktionen des Supraleiters*, Z. Phys. **155**, 313 (1959).
 - [121] J. Halbritter, *Submillimeter Surface Impedance and Relaxation: A Case Study of Quasi-Two-Dimensional $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$* , J. Supercond. **5**, 171 (1992).
 - [122] D. C. Mattis, J. Bardeen, *Theory of the Anomalous Skin Effect in Normal and Superconducting Metals*, Phys. Rev. **111**, 412 (1958).
 - [123] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. M. Khalatnikov, *A Superconductor in a High Frequency Field*, Sov. Phys. JETP **35**, 182 (1959).
 - [124] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, *On the Theory of Superconducting Alloys, I. The Electrodynamics of Alloys at Absolute Zero*, Sov. Phys. JETP **35**, 1090 (1959).

-
- [125] S. B. Nam, *Theory of Electromagnetic Properties of Superconducting and Normal Systems. I*, Phys. Rev. B **156**, 470 (1967); *Theory of Electromagnetic Properties of Strong-Coupling and Impure Superconductors. II*, Phys. Rev. B **156**, 487 (1967).
- [126] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, New York, 1975.
- [127] O. Klein, *Comment on „Evidence for Rapid Suppression of Quasiparticle Scattering below T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ “*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1390 (1994).
- [128] F. Marsiglio, *Coherence effects in electromagnetic absorption in superconductors*, Phys. Rev. B **44**, 5373 (1991).
- [129] K. Scharnberg, *Effects of Finite Electron Mean Free Path on the Attenuation, Electromagnetic Generation, and Detection of Ultrasonic Shear Waves in Superconductors*, J. Low Temp. Phys. **30**, 229 (1978).
- [130] J.-J. Chang, D. J. Scalapino, *Electromagnetic response of layered superconductors*, Phys. Rev. B **40**, 4299 (1989).
- [131] C. Zuccaro, C. T. Rieck, K. Scharnberg, *Nonlocal Effects on the Microwave Surface Resistance of High- T_c Superconductors*, Physica C **235-240**, 1807 (1994).
- [132] M. R. Beasley, *Recent Progress in High- T_c Superconductivity: What Would Make a Difference?*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **5**, 141 (1995).
- [133] D. H. Wu et al., *Temperature Dependence of Penetration Depth and Surface Resistance of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **70**, 85 (1993).
- [134] M. Prohammer, J. P. Carbotte, *London penetration depth of d-wave superconductors*, Phys. Rev. B **43**, 5370 (1991).
- [135] P. J. Hirschfeld, N. Goldenfeld, *Effect of strong scattering on the low-temperature penetration depth of a d-wave superconductor*, Phys. Rev. B **48**, 4219 (1993).
- [136] S. Hensen, G. Müller, C. T. Rieck, K. Scharnberg, *In-plane surface impedance of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films: Comparison of experimental data taken at 87 GHz with d- and s-wave models of superconductivity*, zur Veröffentlichung eingereicht bei Phys. Rev. B.
- [137] P. Monthoux, D. Pines, *Spin-fluctuation-induced superconductivity and normal-state properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* , Phys. Rev. B **49**, 4261 (1994).
- [138] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, *Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities*, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [139] P. A. Lee, *Localized States in a d-Wave Superconductor*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1887 (1993).

- [140] L. S. Borkowski, P. J. Hirschfeld, *Distinguishing d-wave superconductors from highly anisotropic s-wave superconductors*, Phys. Rev. B **49**, 15404 (1994).
- [141] A. G. Sun, D. A. Gajewski, M. B. Maple, R. C. Dynes, *Observation of Josephson Pair Tunneling between a High- T_c Cuprate ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) and a Conventional Superconductor (Pb)*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2267 (1994).
- [142] Y. Tanaka, *Josephson Effect between s Wave and $d_{x^2-y^2}$ Wave Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3871 (1994).
- [143] A. I. Liechtenstein, I. I. Mazin, O. K. Andersen, *s-Wave Superconductivity from an Antiferromagnetic Spin-Fluctuation Model for Bilayer Materials*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2303 (1995).
- [144] I. I. Mazin, A. A. Golubov, A. D. Zaikin, *"Chain Scenario" for Josephson Tunneling with π Shift in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* , Phys. Rev. Lett. **75**, 2574 (1995).
- [145] R. Combescot, X. Leyronas, *Coupling between Planes and Chains in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: A Possible Solution for the Order Parameter Controversy*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3732 (1995).
- [146] C. O. Donovan, J. P. Carbotte, *s- and d-wave mixing in high- T_c superconductors*, Phys. Rev. B **52**, 16208 (1995).
- [147] V. Z. Kresin, S. A. Wolf, *Induced superconducting state and two-gap structure: Application to cuprate superconductors and conventional multilayers*, Phys. Rev. B **46**, 6458 (1992).
- [148] A. Andreone, V. Z. Kresin, S. A. Wolf, *Two-gap Superconductivity and Microwave Properties of YBCO*, J. Supercond. **5**, 339 (1992).
- [149] N. Klein, N. Tellmann, H. Schulz, K. Urban, S. A. Wolf, V. Z. Kresin, *Evidence of Two-Gap s-Wave Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ from Microwave Surface Impedance Measurements*, Phys. Rev. Lett. **71**, 3355 (1993).
- [150] A. A. Golubov, O. V. Dolgov, E. G. Maksimov, I. I. Mazin, S. V. Shulga, *Strong coupling effects in s-wave two band superconductors*, in *Proc. Conf. on Nonlinear Phenomena in HTS*, World Scientific, 1995.
- [151] S. D. Adrian, M. E. Reeves, S. A. Wolf, V. Z. Kresin, *Penetration depth in layered superconductors: Application to the cuprates and conventional multilayers*, Phys. Rev. B **51**, 1 (1995).
- [152] J. Halbritter, *Extrinsic or intrinsic conduction in cuprates: Anisotropy, weak, and strong links*, Phys. Rev. B **48**, 9735 (1993).
- [153] T. L. Hylton, A. Kapitulnik, M. R. Beasley, J. P. Carini, L. Drabeck, G. Grüner, *Weakly coupled grain model of high-frequency losses in high T_c superconducting thin*

- films*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1343 (1988).
- [154] T. L. Hylton, M. R. Beasley, *Effect of grain boundaries on magnetic field penetration in polycrystalline superconductors*, Phys. Rev. B **39**, 9042 (1989).
- [155] R. Gross, B. Mayer, *Transport processes and noise in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundary junctions*, Physica C **180**, 235 (1991).
- [156] K. K. Likharev, *Dynamics of Josephson Junctions and Circuits*, Gordon and Breach, New York, 1986.
- [157] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, A. Gupta, *Scaling behavior in electrical transport across grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors*, Phys. Rev. B **42**, 10735 (1990).
- [158] V. Ambegoakar, A. Baratoff, *Tunneling between superconductors*, Phys. Rev. Lett. **11**, 104 (1963).
- [159] G. Godel, *Hochfrequenzeigenschaften von schmelztexturiertem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ beschrieben durch ein Weak-Link-Modell*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1994.
- [160] L. M. Xie, J. Wosik, J. C. Wolfe, *Nonlinear microwave absorption in weak-link Josephson junctions*, Phys. Rev. B **54**, 15494 (1996).
- [161] J. C. Gallop, A. L. Cowie, L. F. Cohen, *Modelling the variation of microwave losses induced by DC and RF magnetic field*, in *Proc. EUCAS '97 Conf.*, Eindhoven, 1997.
- [162] J. Halbritter, *Granular superconductors and their intrinsic and extrinsic surface impedance*, J. Supercond. **8**, 691 (1995).
- [163] T. B. Samoilova, *Non-linear microwave effects in thin superconducting films*, Supercond. Sci. Technol. **8**, 259 (1995).
- [164] J. Halbritter, *Nonlinear Surface Impedance in "Low" and "High" T_c Superconductors*, J. Supercond. **10**, 91 (1997).
- [165] S. K. Yip, J. A. Sauls, *Nonlinear Meissner Effect in CuO Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2264 (1992).
- [166] D. Xu, S. K. Yip, J. A. Sauls, *Nonlinear Meissner effect in unconventional superconductors*, Phys. Rev. B **51**, 16233 (1995).
- [167] T. Dahm, D. J. Scalapino, *Theory of microwave intermodulation in a high- T_c superconducting microstrip resonator*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4248 (1996).
- [168] J. Halbritter, *The dependence of the surface impedance on the rf-field amplitude due to a finite thermal conductivity*, Externer Bericht 3/69-6, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1969.

- [169] H. Padamsee, *Calculations for breakdown induced by "large defects" in superconducting niobium cavities*, IEEE Trans. Magn. **19**, 1322 (1983).
- [170] K. R. Krafft, *An investigation of thermal transport in superconducting cavities made of high thermal conductivity niobium*, IEEE Trans. Magn. **19**, 1326 (1983).
- [171] G. Müller, *Superconducting Niobium in High RF Magnetic Fields*, in *Proc. of the Third Workshop on RF Superconductivity*, Argonne Nat. Lab., ANL-PHY-88-1, 1988.
- [172] G. Hampel et al., *High power failure of superconducting microwave filters: Investigation by means of thermal imaging*, Appl. Phys. Lett. **69**, 571 (1996).
- [173] T. Kaiser, C. Bauer, W. Diete, M. A. Hein, J. Kallscheuer, G. Müller, H. Piel, *Thermal and Magnetic Limitations of the Linear Surface Resistance of Epitaxial HTS Films in High Microwave Fields*, in *Proc. EUCAS '97 Conf.*, Eindhoven, 1997.
- [174] J. Wosik, L. M. Xie, J. H. Miller, S. A. Long, K. Nesteruk, *Thermally-Induced Non-linearities in the Surface Impedance of Superconducting YBCO Thin Films*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1470 (1997).
- [175] J. Wosik, L. M. Xie, K. Nesteruk, D. Li, J. H. Miller, S. A. Long, *Power Handling Capabilities of Superconducting YBCO Thin Films: Thermally Induced Nonlinearity Effects*, J. Supercond. **10**, 97 (1997).
- [176] C. Bauer, *Thermische und magnetische HF-Feldstärkebegrenzung in Hochtemperatursupraleiter-Filmen*, Externer Bericht WU D 97-11, Gesamthochschule Wuppertal, 1997.
- [177] G. Adam, O. Hittmair, *Wärmetheorie*, Vieweg, Braunschweig, 1992.
- [178] E. F. Nogotov, *Applications of Numerical Heat Transfer*, in *Series in Thermal and Fluids Engineering*, UNESCO/Hemisphere Publishing Corp./McGraw-Hill, Paris, 1978.
- [179] Press, Teukolsky, Vetterling, Flannery, *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press (1992).
- [180] S. J. Hagen, Z. Z. Wang, N. P. Ong, *Anisotropy of the thermal conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$* , Phys. Rev. B **40**, 9389 (1989).
- [181] C. Shao-Chun, Z. Dong-Ming, Z. Dian-Lin, *Anisotropic thermal conductivity of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystals: Anomaly in both in-plane and out-of-plane directions*, Phys. Rev. B **44**, 12571 (1991).
- [182] F. W. de Wette et al., *Lattice specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* , Phys. Rev. B **42**, 6707 (1990).

- [183] P. C. Michael, J. U. Trefny, B. Yarar, *Thermal transport properties of single crystal lanthanum aluminate*, J. Appl. Phys. **72**, 107 (1992).
- [184] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens (Hrsg.), *Thermal Conductivity - Nonmetallic Solids*, in *Thermophysical Properties of Matter*, IFI/Plenum, New York/Washington, 1970.
- [185] Y. S. Touloukian, E. H. Buyco (Hrsg.), *Specific Heat - Nonmetallic Solids*, in *Thermophysical Properties of Matter*, IFI/Plenum, New York/Washington, 1970.
- [186] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
- [187] M. Nahum, S. Verghese, P. L. Richards, K. Char, *Thermal boundary resistance for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films*, Appl. Phys. Lett. **59**, 2034 (1991).
- [188] F. Auracher, T. Van Duzer, *rf impedance of superconducting weak links*, J. Appl. Phys. **44**, 848 (1973).
- [189] D. E. Oates, P. P. Nguyen, Y. Habib, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, G. Koren, E. Polturak, *Microwave power dependence of $YBa_2Cu_3O_7$ thin-film Josephson edge junctions*, Appl. Phys. Lett. (1995).
- [190] J. S. Herd, D. E. Oates, J. Halbritter, *Identification and Modeling of Microwave Loss Mechanisms in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1299 (1997).
- [191] P. P. Nguyen, D. E. Oates, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. C. Anderson, *Microwave hysteretic losses in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and NbN thin films*, Phys. Rev. B **51**, 6686 (1995).
- [192] M. Winter, *Submillimeterwellen-Spektroskopie an dielektrischen Einkristallen*, Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1997.
- [193] S. Ramo, J. R. Whinnery, T. Van Duzer, *Fields and Waves in Communication Electronics*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [194] D. Kajfez, P. Guillon (Hrsg.), *Dielectric resonators*, Artech House, 1986.
- [195] D. Cros, P. Guillon, *Whispering Gallery Dielectric Resonator Modes for W-Band Devices*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **38**, 1667 (1990).
- [196] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, 1983.
- [197] N. Tellmann, *Dielektrische Resonatoren mit Hochtemperatur-Supraleiter Abschirmung zur Oszillatorstabilisierung*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3311, 1997.
- [198] N. Tellmann, N. Klein, U. Dähne, A. Scholen, H. Schulz, H. Chaloupka, *High-Q $LaAlO_3$ Dielectric Resonator Shielded by YBCO-Films*, IEEE Trans. Appl. Super-

cond. **4**, 143 (1994).

- [199] U.-S. Hong, *Zur Berechnung abgeschirmter dielektrischer Resonatoren*, Dissertation, RWTH Aachen, 1982.
- [200] M. Dehler et al., *Status and future of the 3D MAFIA group of codes*, IEEE Trans. Magn. **26**, 751 (1990).
- [201] M. Perpeet, W. Diete, M. A. Hein, S. Hensen, T. Kaiser, G. Müller, H. Piel, J. Pouryamout, *Microwave Properties of Nb₃Sn Films on Sapphire Substrates*, in *Proc. EUCAS '97 Conf.*, Eindhoven, 1997.
- [202] U. Dähne, *Sub-Millimeterwellen-Spektroskopie an Hochtemperatur-Supraleitern*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3174, 1995.
- [203] P. F. Goldsmith, *Infrared and Millimeter Waves*, Bd. 6, K. J. Button (Hrsg.), Academic Press, New York, 1982.
- [204] D. H. Martin, J. C. G. Lesurf, *Submillimeter-Wave-Optics*, Infrared Physics **18**, 405 (1978).
- [205] A. A. Volkov et al., *Electrodynamic properties of a superconducting film of Y-Ba-Cu-O in the submillimeter band*, Sov. Phys. JETP **68**, 148 (1989).
- [206] B. W. Hakki, P. D. Coleman, *A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **14**, 406 (1966).
- [207] I. Wolf, *Offene Mikrowellenresonatoren*, NTZ **6**, 299 (1971).
- [208] J. R. Birch et al., *An Intercomparison of Measurement Techniques for the Determination of the Dielectric Properties of Solids at Near Millimeter Wavelengths*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **42**, 956 (1994).
- [209] F. Königer, *Measurement System for the Precise Determination of Dielectric Properties in the mm-Wave Range Based on Hemispherical Open Resonators*, Frequenz **43**, 209 (1989).
- [210] M. C. Nuss, K. W. Goossen, *Investigation of High-Temperature Superconductors with Terahertz Bandwidth Electrical Pulses*, IEEE J. Quantum Electronics **25**, 2596 (1989).
- [211] Z. Y. Shen, C. Wilker, P. Pang, W. L. Holstein, D. Face, D. J. Kountz, *High-T_c superconducting-sapphire microwave resonator with extremely high Q-values up to 90 K*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **40**, 2424 (1992).
- [212] N. Klein, U. Dähne, U. Poppe, N. Tellmann, K. Urban, S. Orbach, S. Hensen, G. Müller, H. Piel, *Microwave surface resistance of epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} films at 18.7*

- GHz measured by a dielectric resonator technique*, J. Supercond. **5**, 195 (1992).
- [213] J. H. Oates, R. T. Shin, D. E. Oates, M. J. Tsuk, P. P. Nguyen, IEEE Trans. Appl. Supercond. **3**, 17 (1993).
- [214] D. E. Oates, P. P. Nguyen, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, C. W. Lam, S. M. Ali, *Measurements and Modeling of Linear and Nonlinear Effects in Striplines*, J. Supercond. **5**, 361 (1992).
- [215] N. Klein, G. Müller, H. Piel, B. Roas, L. Schultz, U. Klein, M. Peiniger, *Millimeter wave surface resistance of epitaxial grown $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films*, Appl. Phys. Lett. **54**, 757 (1989).
- [216] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, K. Zhang, *Precision measurements of the temperature dependence of λ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: strong evidence for nodes in the gap function*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3999 (1993).
- [217] A. Porch, M. J. Lancaster, R. G. Humphreys, *The coplanar resonator technique for determining the surface impedance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ thin films*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **43**, 306 (1995).
- [218] R. C. Taber, *A parallel plate resonator technique for microwave loss measurements on superconductors*, Rev. Sci. Instrum. **61**, 2200 (1990).
- [219] J. S. Martens et al., *Confocal resonator for measuring the surface resistance of high-temperature superconducting films*, Appl. Phys. Lett. **58**, 2543 (1991).
- [220] W. Diete et al., *New measurement techniques for the surface resistance and its power dependence of large-area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ films*, in Proc. Second European Conf. Appl. Supercond., Inst. Phys. Conf. Ser. **148**, 1107 (1995).
- [221] I. S. Ghosh, *Microwave losses of high temperature superconducting thin films induced by high magnetic fields*, Dissertation, Uni. London, 1995.
- [222] E. K. Hollmann, O. G. Vendik, A. G. Zaitsev, B. T. Melekh, *Substrates for high- T_c superconductor microwave integrated circuits*, Supercond. Sci. Technol. **7**, 609 (1994).
- [223] S. J. Penn, N. McN. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Schrapel, *Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1885 (1997).
- [224] R. C. Taber, C. A. Flory, *Microwave Oscillators Incorporating Cryogenic Sapphire Dielectric Resonators*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr. **42**, 111 (1995).
- [225] I. S. Ghosh, D. Schemion, N. Klein, *Low phase noise microwave oscillators using temperature compensated high- Q HTS shielded dielectric resonators*, in Proc.

EUCAS '97 Conf., Eindhoven, 1997.

- [226] H. Bialas, H. J. Stolz, *Lattice Dynamics of Sapphire (Corundum). I Phonon Dispersion by Inelastic Neutron Scattering*, Zeitschrift für Physik B **21**, 319 (1975).
- [227] W. Kappus, *Lattice Dynamics of Sapphire (Corundum). II Calculation of the Phonon Dispersion*, Zeitschrift für Physik B **21**, 325 (1975).
- [228] G. A. Samara, *Temperature and Pressure Dependence of the Dielectric Constants of the Thallous Halides*, Phys. Rev. **165**, 959 (1968).
- [229] G. A. Samara, *Temperature and pressure dependences of the dielectric properties of PbF_2 and the alkaline-earth fluorides*, Phys. Rev. B **13**, 4529 (1976).
- [230] F. Schmid, D. J. Viechnicki, *A New Approach to High Temperature Crystal Growth from the Melt*, Solid State Technology, September 1973.
- [231] G. Müller et al., *Double-sided $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ Films for Planar High-Power Filters*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1287 (1997).
- [232] S. Geller, V. B. Bala, *Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. II. Rare Earth Aluminates*, Acta Cryst. **9**, 1019 (1956).
- [233] K. A. Müller, W. Berlinger, F. Waldner, *Characteristic structural phase transition in perovskite-type compounds*, Phys. Rev. Lett. **21**, 814 (1968).
- [234] G. W. Berkstresser, A. J. Valentino, C. D. Brandle, *Growth of single crystals of lanthanum aluminate*, J. Cryst. Growth **109**, 467 (1991).
- [235] E. B. McDaniel, J. W. P. Hsu, *Nanometer scale optical studies of twin domains and defects in lanthanum aluminate crystals*, J. Appl. Phys. **80**, 1085 (1996).
- [236] T. Konaka, M. Sato, H. Asano, S. Kubo, *Relative Permittivity and Dielectric Loss Tangent of Substrate Materials for High- T_c Superconducting Film*, J. Supercond. **4**, 283 (1991).
- [237] J. Krupka, R. G. Geyer, M. Kuhn, J. H. Hinken, *Dielectric Properties of Single Crystals of Al_2O_3 , $LaAlO_3$, $NdGaO_3$, $SrTiO_3$, and MgO at Cryogenic Temperatures*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **42**, 1886 (1994).
- [238] K. Atobe, M. Nakagawa, *Production Rate and Thermal Stability of F-Centers in α - Al_2O_3 with Irradiation Temperature*, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. **17**, 229 (1987).
- [239] J. C. Brice, *Crystal Growth Processes*, Blackie, Glasgow, 1986.
- [240] G. W. Berkstresser, A. J. Valentino, C. D. Brandle, *Growth of single crystals of rare earth Gallates*, J. Cryst. Growth **109**, 457 (1991).

-
- [241] G. W. Berkstresser, A. J. Valentino, C. D. Brandle, *Congruent composition for growth of lanthanum aluminate*, J. Cryst. Growth **128**, 684 (1993).
- [242] Y.-C. Chang et al., *Color center and domain structure in single crystals of LaAlO₃*, J. Cryst. Growth **129**, 362 (1993).
- [243] Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, unveröffentlicht.
- [244] H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser, C. D. Brandle, *Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates*, J. Mater. Res. **5**, 183 (1990).
- [245] J. D. Axe, G. Shirane, K. A. Müller, *Zone-Boundary Instability in Cubic LaAlO₃*, Phys. Rev. **183**, 820 (1969).
- [246] D. Grischkowsky, S. Keiding, *THz time-domain spectroscopy of high T_c substrates*, Appl. Phys. Lett. **57**, 1055 (1990).
- [247] H. Asano et al., *Epitaxial Growth of EuBa₂Cu₃O_{7-y} Films on YAlO₃ Single Crystals*, Jap. J. Appl. Phys. **29**, L1452 (1990).
- [248] V. J. Fratello, C. D. Brandle, *Calculation of dielectric polarizabilities of perovskite substrate materials for high-temperature superconductors*, J. Mater. Res. **9**, 2554 (1994).
- [249] N. Klein, C. Zuccaro, U. Dähne, H. Schulz, N. Tellmann, R. Kutzner, A. G. Zaitsev, R. Wördenweber, *Dielectric properties of rutile and its use in high temperature superconducting resonators*, J. Appl. Phys. **78**, 6683 (1995).
- [250] N. Klein, C. Zuccaro, A. Scholen, *Mikrowellenresonator, Verfahren zur Herstellung eines solchen Resonators sowie Verfahren zur Kompensation des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz eines Mikrowellenresonators*, Patentanmeldung DE 195 43 179.0, Anmeldetag 20.11.1995.
- [251] R. S. Katiyar, *Dynamics of the rutile structure. I. Space group representations and the normal mode analysis*, J. Phys. C: Solid St. Phys. **3**, 1087 (1970).
- [252] J. G. Traylor et al., *Lattice Dynamics of Rutile*, Phys. Rev. B **3**, 3457 (1971).
- [253] F. Gervais, B. Piriou, *Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in TiO₂ (rutile)*, Phys. Rev. B **10**, 1642 (1974).
- [254] M. E. Tobar, J. Krupka, E. N. Ivanov, R. A. Woode, *Measurement of the complex permittivity of rutile between 10 to 300 Kelvin using whispering gallery modes*, unveröffentlicht.
- [255] P. Droste, EsCeTe, The Netherlands, unveröffentlicht.

- [256] S. C. Tidrow et al., *New substrates for HTSC microwave devices*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1766 (1997).
- [257] J. Petzelt, S. Kamba, G. V. Kozlov, A. A. Volkov, *Dielectric properties of microwave ceramics investigated by infrared and submillimetre spectroscopy*, eingereicht bei Ferroelectrics (1997).
- [258] S. J. Penn, N. McN. Alford, T. W. Button, *High Q Dielectric Resonators using $YBa_2Cu_3O_x$ Thick Films and Polycrystalline Dielectrics*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 3500 (1997).
- [259] Fa. Murata, unveröffentlicht.
- [260] N. McN. Alford, S. J. Penn, *Sintered alumina with low dielectric loss*, J. Appl. Phys. **80**, 5895 (1996).
- [261] Y. Kobayashi, M. Katoh, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **33**, 586 (1985).
- [262] A. Ibarra, R. Heidinger, J. Molla, *New potentials for high mechanical strength grades of polycrystalline alumina for EC waves windows*, J. Nucl. Mat. **191-194**, 530 (1992).
- [263] J. Molla, A. Ibarra, J. Margineda, J. M. Zamarro, A. Hernandez, IEEE Trans. Instrum. Meas. **42**, 817 (1993).
- [264] R. A. Woode, E. N. Ivanov, M. E. Tobar, D. G. Blair, Electron. Lett. **30**, 417 (1994).
- [265] R. Zurmühlen et al., *Dielectric spectroscopy of $Ba(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ complex perovskite ceramics: Correlations between ionic parameters and microwave dielectric properties. II. Studies below the phonon eigenfrequencies (10^2 - 10^{12} Hz)*, J. Appl. Phys. **77**, 5351 (1995).
- [266] C. Hoffmann, *Drucksintern keramischer Hochfrequenz-Dielektrika*, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 2: Fertigungstechnik, Nr. 454, 1997.
- [267] D. L. Rubin et al., *Observation of a narrow superconducting transition at 6 GHz in crystals of $YBa_2Cu_3O_7$* , Phys. Rev. B **38**, 6538 (1988).
- [268] K. Zhang et al., *Measurement of the ab Plane Anisotropy of Microwave Surface Impedance of Untwinned $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ Single Crystals*, Phys. Rev. Lett. **73**, 2484 (1994).
- [269] S. Orbach-Werbig, *Oberflächenimpedanz epitaktisch aufgewachsener $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ -Filme bei 87 GHz*, Externer Bericht WUB-DIS 94-9, Gesamthochschule Wuppertal, 1994.
- [270] W. Diete, M. Getta, M. Hein, T. Kaiser, G. Müller, H. Piel, H. Schlick, *Surface Resistance and Nonlinear Dynamic Microwave Losses of Epitaxial HTS Films*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1236 (1997).

- [271] F. Wang, R. Wördenweber, *Large-area epitaxial CeO₂ buffer layers on sapphire substrates for the growth of high quality YBa₂Cu₃O₇ films*, Thin Solid Films **227**, 200 (1993).
- [272] A. G. Zaitsev, R. Kutzner, R. Wördenweber, *Growth of high-quality YBa₂Cu₃O_{7-x} films on CeO₂ buffer of mixed (001)/(111) orientation on sapphire*, Appl. Phys. Lett. **67**, 2723 (1995).
- [273] A. G. Zaitsev, R. Wördenweber, G. Ockenfuß, R. Kutzner, T. Königs, C. Zuccaro, N. Klein, *Microwave Losses and Structural Properties of Large-Area YBa₂Cu₃O₇ Films on r-cut Sapphire Buffered with (001)/(111) oriented CeO₂*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1482 (1997).
- [274] E. I. de Obaldia et al., *Coexistence of Grains with Different Orthorhombicity in High Quality YBCO Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **65**, 3395 (1994).
- [275] B. F. Cole et al., *Large-area YBCO Thin Films on Sapphire for Microwave Applications*, Appl. Phys. Lett. **61**, 1727 (1992).
- [276] B. Chapman, *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [277] J. Geerk et al., Mat. Science Rep. **4**, 193 (1989).
- [278] J. C. Mage, Y. Lemaitre, unveröffentlicht.
- [279] U. Poppe et al., *Low-resistivity epitaxial YBa₂Cu₃O₇ thin films with improved microstructure and reduced microwave losses*, J. Appl. Phys. **71**, 5572 (1992).
- [280] Cryoelectra GmbH, unveröffentlicht.
- [281] U. Poppe, *Herstellung von Oxidschichten mit physikalischen Methoden: Sputtern, reaktives Aufdampfen, Laserablation*, in 26. IFF-Ferienkurs, Elektrokeramische Materialien, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1995.
- [282] P. Berberich, W. Assmann, W. Prusseit, B. Utz, H. Kinder, J. Alloys & Compounds **195**, 271 (1993).
- [283] C. Zuccaro, N. Klein, A. G. Zaitsev, R. Wördenweber, Y. Lemaitre, J. C. Mage, *Nonlinear microwave losses of large area YBCO thin films*, in Proc. EUCAS '97 Conf., Eindhoven, 1997.
- [284] S. Orbach et al., *Effect of oxygen deficiency and disorder on microwave losses of epitaxially grown YBa₂Cu₃O_{7-δ} films*, J. Alloys & Compounds **195**, 555 (1993).
- [285] D. A. Bonn, K. Zhang, R. Liang, D. J. Baar, D. C. Morgan, W. N. Hardy, *Oxygen Vacancies, Zinc Impurities, and the Intrinsic Microwave Loss of YBa₂Cu₃O_{7-δ}*, J. Supercond. **6**, 219 (1993).

- [286] H. Srikanth et al., *New features in the microwave response of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ crystals: Evidence for a multi-component order parameter*, eingereicht bei Phys. Rev. Lett. (1997).
- [287] S. Schornstein, I. S. Ghosh, N. Klein, *Dielectric dual-mode filter using a high temperature superconducting image plane*, in *Proc. EUCAS '97 Conf.*, Eindhoven, 1997.
- [288] G. Rickayzen, *Theory of Superconductivity*, Interscience, New York, 1965.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die durch ihre Anregungen und freundliche Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. W. Urban für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit an seinem Institut durchführen zu können, und für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang.

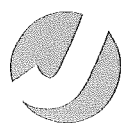
Für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. N. Klein. Mit Ratschlägen, Anregungen und unzähligen Diskussionen hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Den Mitarbeitern der Supraleitungsgruppe, Herrn Dr. Yu. Divin, W. Evers, Dr. M. Faley, Dr. I. S. Ghosh, K.-H. Graf, R. Hojczyk, Dr. U. Poppe, D. Schemion, A. Scholen, S. Schornstein, H. Schulz, Dr. N. Tellmann, M. Winter, und darüberhinaus allen Mitgliedern des Institutes für Mikrostrukturforschung danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme, äußerst kooperative Arbeitsklima.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Dr. A. Zaitsev und Herrn Dr. R. Wördenweber vom Institut für Schicht- und Ionentechnik für die enge Zusammenarbeit, die über das BMBF-Forschungsprojekt *Hotronik* hinausgegangen ist.

Für Diskussionen und die Bereitstellung zahlreicher Proben bedanke ich mich zum einen bei den Mitarbeitern des Forschungsprojektes *DiHiMiCo*, insbesondere bei den Herren Prof. Dr. N. McN. Alford (South Bank University London, UK), Dr. J. C. Mage sowie Y. Lemaitre (Thomson-CSF/LCR, Frankreich), und zum anderen den Herren Dr. G. W. Berkstresser (Lucent Technologies, Bell Labs, Murray Hill, USA), Prof. Dr. V. L. Gurevich (A. F. Ioffe Institut, St. Petersburg, Rußland), Dr. J. Halbritter, Dr. R. Heidinger (Forschungszentrum Karlsruhe), S. Hensen, T. Kaiser (Gesamthochschule Wuppertal), Dr. C. T. Rieck (Universität Hamburg).

Forschungszentrum Jülich



Jül-3631
Januar 1999
ISSN 0944-2952