

Lehrstuhl E23 für Technische Physik  
Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung  
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

# Grenzflächeneffekte zwischen Hochtemperatur-Supraleitern und Normalleitern

Mitja Schonecke

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender  
Prüfer der Dissertation

Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

1. Univ.-Prof. Dr. R. Gross
2. Priv.-Doz. Dr. M. S. Brandt

Die Dissertation wurde am 10.02.2004 bei der Technischen Universität  
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 11.05.2004  
angenommen.



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Modelle zu Supraleiter/Normalleiter-Kontakten</b>	<b>5</b>
2.1	Tunneln von Elektronen . . . . .	5
2.1.1	Einfache Tunnelstrukturen . . . . .	7
2.1.2	Aufspaltung im Magnetfeld . . . . .	9
2.2	Andreev-Reflexion . . . . .	10
2.3	Blonder-Tinkham-Klapwijk-Theorie . . . . .	13
2.4	Anisotroper Ordnungsparameter . . . . .	17
2.4.1	Gebundene Andreev-Zustände . . . . .	23
2.4.2	Lokale Zustandsdichte . . . . .	26
2.4.3	Gebrochene Zeitumkehrsymmetrie . . . . .	27
2.4.4	Einfluss von Magnetfeldern . . . . .	30

2.4.5	Oberflächenrauigkeit . . . . .	31
2.5	Anderson-Appelbaum-Modell . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Theoretische Modelle zu Supraleiter/Ferromagnet-Kontakten</b>	<b>35</b>
3.1	Ferromagneten und klassische Supraleiter . . . . .	35
3.1.1	BTK-Theorie und Spinpolarisation . . . . .	36
3.1.2	Proximity-Effekt mit Ferromagneten . . . . .	37
3.2	Ferromagneten und Hochtemperatur-Supraleiter . . . . .	40
3.3	Ferromagnetische Barriere . . . . .	43
3.3.1	Selbstkonsistente Berechnung des Paarpotenzials . . . . .	45
3.3.2	Gemischte Paarpotenziale . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Materialien</b>	<b>51</b>
4.1	Hochtemperatur-Supraleiter . . . . .	51
4.2	Dotierte Manganate . . . . .	53
4.3	Substrate . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Experimentelle Techniken</b>	<b>57</b>
5.1	Gepulste Laser-Deposition . . . . .	57
5.2	Reflection High Energy Electron Diffraction . . . . .	59
5.3	Optische Lithographie . . . . .	60
5.4	Ionenstrahlätzen . . . . .	61
5.5	Raster-Kraft-Mikroskop . . . . .	62

---

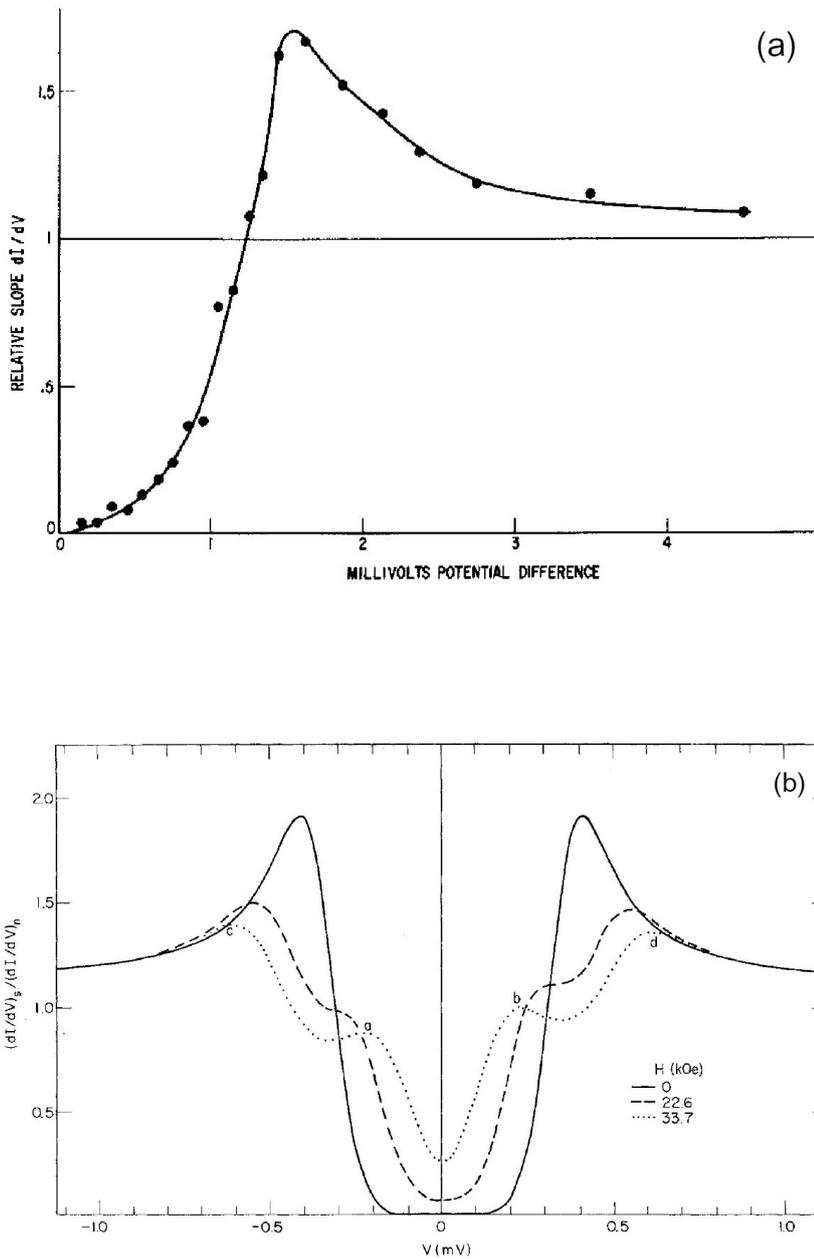
5.6	Elektrische Charakterisierung . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Rampentechnologie</b>	<b>67</b>
6.1	Rampenkontakte . . . . .	68
6.2	Herstellungsprozess . . . . .	70
6.3	Rampenherstellung . . . . .	73
6.3.1	Schattenbedampfung . . . . .	73
6.3.2	Chemisches Ätzen . . . . .	74
6.3.3	Ionenstrahlätzen . . . . .	74
6.3.4	Ätzen der Rampe . . . . .	76
6.3.5	Optimierung der Grenzfläche . . . . .	84
6.3.6	Manganat als Basiselektrode . . . . .	90
6.4	Barrierendeposition . . . . .	93
6.5	Struktur der Proben . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Transporteigenschaften von Supraleiter/Normalleiter-Kontakten</b>	<b>101</b>
7.1	Überblick . . . . .	101
7.1.1	Hintergrundleitfähigkeit . . . . .	104
7.1.2	Energielücke . . . . .	107
7.1.3	Null-Spannungs-Anomalien . . . . .	107
7.1.4	Zusammenfassung . . . . .	130
7.2	Allgemeine Kontakteigenschaften . . . . .	132
7.3	Normierung . . . . .	133

---

7.4	Supraleiter/Normalleiter-Kontakte . . . . .	135
7.4.1	Tunnelkontakte . . . . .	135
7.4.2	Andreev-Kontakte . . . . .	141
7.4.3	Kontakte mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Zwischenschicht . . . . .	148
<b>8</b>	<b>Transporteigenschaften von Supraleiter/Ferromagnet-Kontakten</b>	<b>155</b>
8.1	Überblick . . . . .	155
8.1.1	Erste Experimente . . . . .	155
8.1.2	Einfluss der Spinpolarisation auf den ZBCP . . . . .	157
8.1.3	Spin-Filter-Effekt . . . . .	160
8.1.4	Phasenkohärenter Transport . . . . .	162
8.1.5	Proximity-Effekt . . . . .	164
8.1.6	Zusammenfassung . . . . .	166
8.2	Supraleiter/Ferromagnet-Kontakte . . . . .	167
8.2.1	Tunnelkontakte . . . . .	167
8.2.2	Zusammenfassung . . . . .	174
8.2.3	Andreev-Kontakte . . . . .	174
8.2.4	Zusammenfassung . . . . .	187
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>189</b>
	<b>Teilpublikationen</b>	<b>209</b>

Das Zusammenspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus stellt sowohl auf mikroskopischer, als auch auf makroskopischer Skala interessante Herausforderungen an Wissenschaft und Technik. Ein Beispiel ist die Magnetresonanztomographie, die sich zu einem unentbehrlichen Diagnoseinstrument der modernen Medizin entwickelt hat, mit dem weltweit jährlich mehr als 60 Millionen Bilder zahlreicher Körperregionen, insbesondere des Gehirns, erzeugt werden. Für ihre innovativen Fortschritte bei der Entwicklung dieser Messmethode in den 70er-Jahren erhielten der Chemiker Paul Lauterbur und der Physiker Sir Peter Mansfield im Jahr 2003 den Nobelpreis für Medizin. Die Erzeugung der zur Ausrichtung der Kernmomente erforderlichen Magnetfelder geschieht heute mit Spulen aus supraleitendem Draht und stellt eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der Supraleitung dar. Dabei kommen ausschließlich Typ-II-Supraleiter zum Einsatz, die ab einem kritischen Magnetfeld den magnetischen Fluss nicht vollständig verdrängen, dabei aber im supraleitenden Zustand bleiben. Die Existenz dieser Supraleiter zweiter Art wurde bereits 1952 von Alexei A. Abrikosov vorhergesagt. Allerdings wurde die entsprechende Arbeit erst im Jahr 1957 veröffentlicht [1], da die Entdeckung nicht für sonderlich wichtig gehalten wurde [2]. Diese Arbeit stellt eine Erweiterung der Arbeiten von Vitaly L. Ginzburg und Lew D. Landau [3] dar, die das Phänomen der Supraleitung im Rahmen der von Landau 1937 publizierten Theorie der Phasenübergänge 2. Art [4] beschreibt. Mit dem Übergang in den supraleitenden Zustand ist eine spontane Brechung der Eichinvarianz verknüpft. Abrikosov und Ginzburg erhielten für ihre theoretischen Arbeiten zur Supraleitung zusammen mit Anthony J. Leggett im Jahr 2003 den Nobelpreis für Physik.

Ein wichtiges Instrument zur Erforschung der elektrischen Eigenschaften von Supraleitern ist die Tunnelspektroskopie, die 1960 von I. Giaver [5] erstmals an  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ -Kontakten angewendet wurde. Die numerische Ableitung einer gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 1.1(a) gezeigt. Nicol *et al.* [7] zeigten kurz darauf, dass diese „differenzielle Leitfähigkeit“ die Zustandsdichte des Supraleiters abbildet und mit den Vorhersagen der von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer [8] im Jahr 1957 veröffentlichten Theorie der Supraleitung übereinstimmt. Allerdings eignet sich die Untersuchung von Tunnelsystemen nicht nur zum Studium von Supraleitern. Es ist auch möglich, den Supraleiter zu nutzen, um die Natur der normalleitenden Elektrode zu studieren. Ein Beispiel ist die Bestimmung der Spinpolarisation von ferromagnetischen Metallen, wie sie von P. M. Tedrow und R. Meservey [6] im Jahr 1971 erstmals durchgeführt wurde. Sie nutzten den Einfluss eines Magnetfelds auf die Zustandsdichte einer



**Abbildung 1.1:** Tunnelexperimente an unterschiedlichen Materialsystemen. (a) Differenzielle Leitfähigkeit eines Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pb-Kontakts bei einer Temperatur von 1.6 K (aus [5]). In (b) ist die Bestimmung der Spinpolarisation von Nickel bei 0.4 K anhand der differentiellen Leitfähigkeit eines Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Kontakts bei verschiedenen Magnetfeldern dargestellt (aus [6]).

---

Aluminiumschicht, um den Wert der Spinpolarisation von Nickel zu bestimmen. Durch das Magnetfeld wird die Entartung der Zustandsdichten für Ladungsträger der beiden Spinrichtungen aufgehoben [9]. Liegt ein Überschuss einer Art von Ladungsträgern im Normalleiter vor, ist die Aufspaltung der Zustandsdichte asymmetrisch, woraus sich die Spinpolarisation ermitteln lässt. In Abbildung 1.1(b) ist das gemessene Tunnelspektrum dargestellt. Diese Messmethode wurde mittlerweile auf viele Ferromagneten angewendet [10].

Während bei Tunnelkontakten eine isolierende Barriere, also eine Region mit geringer Transparenz für Ladungsträger, den Stromtransport bestimmt, ist bei Punktkontakten genau das Gegenteil der Fall. Die Grenzfläche zwischen den Elektroden ist im Idealfall hochtransparent. Obwohl erste Messungen an Supraleitern bereits 1958 von H. Meisner [11] durchgeführt wurden, konnte erst im Rahmen der Theorie von G. E. Blonder, M. Tinkham und T. M. Klapwijk [12] im Jahr 1982 geklärt werden, dass auch aus Punktkontakt-Spektren Informationen über den Supraleiter gewonnen werden können.

Ein grundlegendes Verständnis der Eigenschaften von Grenzflächen zwischen Hochtemperatur-Supraleitern und anderen Materialien, wie zum Beispiel klassischen Metallen, stellt sowohl für die Grundlagenforschung, als auch für Anwendungen eine wichtige Aufgabe dar. Die oben beschriebenen Messmethoden lassen sich auch zur Erforschung dieser Thematik einsetzen. So liefern tunnelspektroskopische Untersuchungen an entsprechenden Heterostrukturen Informationen über die supraleitenden Eigenschaften. Eine wichtige Fragestellung in diesem Zusammenhang ist die Symmetrie des Ordnungsparameters des supraleitenden Zustands, da mit ihrer Kenntnis Rückschlüsse auf den Mechanismus der Supraleitung möglich sind. Tunnelspektren lassen Rückschlüsse auf eventuell vorhandene Phasensprünge im Ordnungsparameter zu. Auf der Seite der Anwendungen ist es wichtig, sich die Materialeigenschaften kontrolliert zunutze zu machen. Insbesondere bei der Entwicklung von Bauelementen, Tunnel- und Josephson-Kontakten in der Dünnschichttechnik ist dazu ein fundiertes Verständnis der an Grenzflächen auftretenden Effekte notwendig.

Die zentralen Fragestellungen dieser Doktorarbeit beschäftigen sich mit dem Transport durch Grenzflächen zwischen Hochtemperatur-Supraleitern und anderen Materialien. Dabei soll insbesondere untersucht werden, welchen Einfluss ein ferromagnetisches Material auf die Transporteigenschaften hat. Dies ist in rein metallischen Systemen mit klassischen Supraleitern bereits in zahlreichen Arbeiten sowohl theoretisch, als auch experimentell untersucht worden. Die experimentellen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Auf der Seite der Hochtemperatur-Supraleiter ist dieses Gebiet noch weitgehend unerforscht und auch unverstanden. Zur Untersuchung dieser Fragestellung ist eine gute, präparative Beherrschung der Grenzflächen notwendig, was insbesondere bei den Hochtemperatur-Supraleitern eine Herausforderung an die Dünnschichttechnologie ist. So liegt ein Schwerpunkt der Arbeit bei der Optimierung des Herstellungsprozesses für in Rampengeometrie präparierte Kontakte. Dieses Proben-Design bietet zahlreiche Vorteile gegenüber planaren Kontakten, was im Verlauf der Arbeit eingehend diskutiert wird. Insbesondere lassen sich prinzipiell viele verschiedene Materialsysteme untersuchen, die auch über das Studium von Grenzflächen hinausgehend interessant sind. Diese Flexibilität erfordert fortschrittliche Technologien zur Beherrschung der Grenzflächen zwischen den entsprechenden Materialien.



---

## Theoretische Modelle zu Supraleiter/Normalleiter-Kontakten

---

In diesem Kapitel sollen die in Kontakten aus Supraleitern, insbesondere den unkonventionellen<sup>1</sup> Hochtemperatur-Supraleitern, und nicht-magnetischen Normalleitern (S/N) auftretenden Phänomene erläutert werden. Der Einfluss ferromagnetischer Materialien wird in Kapitel 3 beschrieben. Zunächst wird kurz auf die Grundlagen des Tunneleffekts eingegangen, eine ausführliche Beschreibung bietet zum Beispiel Referenz [13]. Die Tunneltheorie beschreibt ausschließlich den Grenzfall mit geringer Transparenz der Barriere, beziehungsweise Grenzfläche. Anschließend wird eine auf Streumechanismen basierende Theorie zum Transport in S/N-Kontakten vorgestellt, mit der beliebige Transparenzen der Grenzflächen behandelt werden können. Ausgehend vom Fall der  $s$ -Wellensymmetrie wird die Theorie auf  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie erweitert. Dabei werden die Entstehung von gebundenen Andreev-Zuständen und der Einfluss von Magnetfeldern und Oberflächenrauigkeit diskutiert.

### 2.1 Tunneln von Elektronen

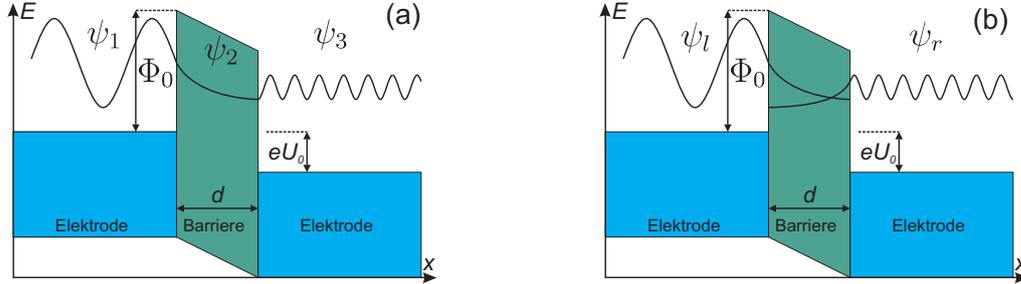
Sind zwei leitfähige Elektroden durch eine Potenzialbarriere getrennt, kann ein klassisches Teilchen diese nur überwinden, wenn seine kinetische Energie größer als die Barrierenhöhe ist. Die quantenmechanische Wellenfunktion  $\psi$  des Teilchens fällt hingegen innerhalb der Barriere exponentiell ab. Ist die Barriere hinreichend dünn, kommt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vor, dass das Teilchen sie durchdringen kann. Abbildung 2.1 zeigt schematisch diesen Tunnelprozess. Für die drei Gebiete lassen sich separate Lösungen der stationären Schrödingergleichung  $H\psi = E\psi$  finden

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= e^{ikx} + Ae^{-ikx} & \text{mit } k &= \sqrt{2mE/\hbar^2} \\
 \psi_2 &= Be^{-\kappa x} + Ce^{\kappa x} & \text{mit } \kappa &= \sqrt{2m(\Phi_0 - E)/\hbar^2} \\
 \psi_3 &= De^{ikx},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

mit der Barrierenhöhe  $\Phi_0$ . Die Energie  $E$  wird in dieser Formulierung bezüglich der Fermi-Energie gemessen. Die Parameter  $A$  bis  $D$  lassen sich durch die Wahl geeigneter Rand-

---

<sup>1</sup>Ein Supraleiter wird als unkonventionell bezeichnet, wenn durch den Übergang in den supraleitenden Zustand neben der Eichsymmetrie noch weitere Symmetrien gebrochen werden, zum Beispiel die Gittersymmetrie.



**Abbildung 2.1:** Tunnelstruktur mit den Wellenfunktionen  $\psi_i$ . (a) Einzelne Wellenfunktionen. (b) Überlagerte Wellenfunktionen (nach [13]).

bedingungen ermitteln, die Gesamtwellenfunktion  $\psi$  ergibt sich dann aus der Summe der drei Teilfunktionen. Durch den Parameter  $D$  ist der Transmissionskoeffizient  $T$ , als

$$T = |D|^2 = \left( \frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 e^{-2\kappa d} \quad (2.2)$$

definiert. Dies gilt für die Näherung  $\kappa d \gg 1$ . Für effektive Barrierenhöhen  $\Phi_0 - E$  im eV-Bereich liegt  $1/\kappa$  in der Größenordnung von  $1 \text{ \AA}$ . Deshalb fallen Unregelmäßigkeiten in der Barrierendicke und an der Grenzfläche auf dieser Längenskala bereits stark ins Gewicht.

Für kleine Transmissionskoeffizienten  $T \ll 1$  ist auch eine störungstheoretische Beschreibung des Tunnelns möglich, wie von Bardeen im Jahr 1961 vorgeschlagen wurde [14]. Wie Abbildung 2.1(b) zeigt, werden hierbei die Wellenfunktionen in den Elektroden als unabhängige, stehende Wellen  $\psi_l$  und  $\psi_r$  betrachtet, die jeweils in der Barriere exponentiell abfallen. Durch Überlappung in der Barriere kommt es zu einer schwachen Kopplung, die durch einen kleinen Störungsterm  $H_T$  beschrieben wird:

$$H = H_l + H_r + H_T. \quad (2.3)$$

Nach Fermis Goldener Regel ergibt sich die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen den Zuständen zu

$$w_{l \rightarrow r} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_r | H_T | \psi_l \rangle|^2 \rho(E_r) \delta(E_r - E_l). \quad (2.4)$$

Dabei ist  $|\langle \psi_r | H_T | \psi_l \rangle|^2 \equiv |\mathcal{M}_{l \rightarrow r}|^2$  das Tunnelmatrixelement und  $\rho(E_r)$  die Dichte der Zustände in der rechten Elektrode, in die das Elektron tunnelt. Hier ist deutlich der direkte Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte und den eingangs erwähnten Tunnelmessungen von Giaever [5] an Tunnelstrukturen mit einer supraleitenden Elektrode zu sehen. Für andere Strukturen ist dies aber nicht zwangsläufig gültig, da sich bei expliziter Berechnung des Tunnelmatrixelements

$$\mathcal{M}_{l \rightarrow r} = \int dx \psi_r^* H_T \psi_l \quad (2.5)$$

ergibt, dass dieses nicht mehr trivial mit der Zustandsdichte zusammenhängt.  $\mathcal{M}$  kann durch Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung  $H\psi = i\hbar \partial\psi/\partial t$  gewonnen werden.

### 2.1.1 Einfache Tunnelstrukturen

Am Beispiel von planaren Normalleiter-Isolator-Normalleiter- und Normalleiter-Isolator-Supraleiter-Kontakten (N/I/N bzw. N/I/S) sollen kurz die zu erwartenden Tunnelkennlinien diskutiert werden. Der Tunnelstrom von Elektrode 1 nach 2 ( $I_{1\rightarrow 2}$ ) ist proportional zur Anzahl der besetzten Zustände in Elektrode 1, proportional zur Anzahl der unbesetzten Zustände in Elektrode 2 und proportional dem Betragsquadrat des Tunnelmatrixelements  $|\mathcal{M}|^2$ . Für  $I_{2\rightarrow 1}$  gilt das in umgekehrter Form. Eine positive Spannung  $U$  soll im Folgenden die zweite Elektrode homogen um die Energie  $eU$  absenken. Im Fall elastischer Tunnelprozesse ergibt sich für die Tunnelströme:

$$I_{1\rightarrow 2} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE |\mathcal{M}(E)|^2 N_1(E - eU) f_T(E - eU) N_2(E) [1 - f_T(E)] \quad (2.6)$$

$$I_{2\rightarrow 1} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE |\mathcal{M}(E)|^2 N_2(E) f_T(E) N_1(E - eU) [1 - f_T(E - eU)], \quad (2.7)$$

mit der Fermi-Verteilung bei der Temperatur  $T$ :

$$f_T(E) = \frac{1}{e^{E/k_B T} + 1}.$$

$N_1$  und  $N_2$  sind die Zustandsdichten der beiden Elektroden,  $E$  die auf das Fermi-Niveau der jeweiligen Elektrode bezogene Energie. Für den Gesamtstrom ergibt sich durch Subtraktion:

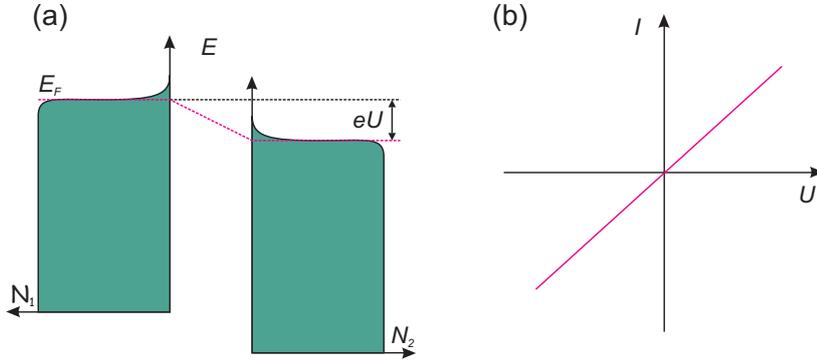
$$I \equiv I_{1\rightarrow 2} - I_{2\rightarrow 1} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE |\mathcal{M}(E)|^2 N_1(E - eU) N_2(E) [f_T(E - eU) - f_T(E)]. \quad (2.8)$$

Im einfachsten Fall eines N/I/N-Kontakts kann die Zustandsdichten in der Nähe von  $E_F$  als konstant und das Tunnelmatrixelement als energieunabhängig angenommen werden, für kleine Energien im Vergleich zur Barrierenhöhe ergibt sich aus Gleichung (2.8)

$$I \propto N_1 N_2 |\mathcal{M}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE [f_T(E - eU) - f_T(E)]. \quad (2.9)$$

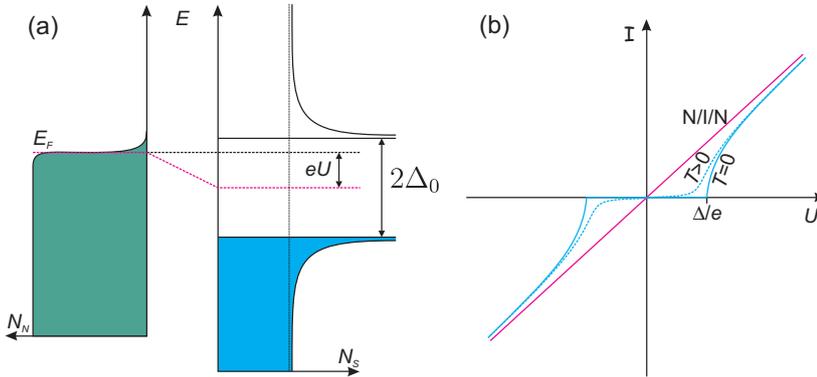
Im Fall  $T = 0$  und kleiner Spannungen  $U$  resultiert daraus eine ohmsche, also lineare Kennlinie, wie Abbildung 2.2(b) zeigt. Der für diese Arbeit wichtigere Fall ist der N/I/S-Kontakt. Für die supraleitende Elektrode ist in Formel (2.8) die BCS-Zustandsdichte

$$N_s(E) = \begin{cases} N_N(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} & \text{für } |E| \geq \Delta_0 \\ 0 & \text{für } |E| < \Delta_0 \end{cases} \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.2:** N/I/N-Kontakt, (a) zeigt das Energieschema, in (b) ist die Strom-Spannungs-Kennlinie schematisch dargestellt.

einzusetzen<sup>1</sup>. Für  $T = 0$  kann erst ein Strom fließen, wenn  $eU \geq \Delta_0$  ist. Für  $eU \gg \Delta_0$  nähert sich die Kennlinie der eines NIN-Kontakts an, wie in Abbildung 2.3(b) dargestellt ist. Bei  $T > 0$  kann schon bei kleineren Spannungen als  $U = \Delta_0/e$  ein thermisch aktivierter



**Abbildung 2.3:** N/I/S-Kontakt, (a) Energieschema, (b) Strom-Spannungs-Kennlinie.

Tunnelstrom fließen. Für den Gesamtstrom nach (2.8) ergibt sich

$$I \propto N_n |\mathcal{M}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE N_s(E) [f_T(E - eU) - f_T(E)]. \quad (2.11)$$

Die differentielle Leitfähigkeit ergibt sich durch Faltung der Zustandsdichte mit der Ableitung der Fermi-Funktion nach  $U$  zu

$$G_{NIS} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE N_s(E) \frac{\partial}{\partial U} f_T(E - eU). \quad (2.12)$$

<sup>1</sup>Eine Einführung in die BCS-Theorie der Supraleitung wird in [15, 16] gegeben.

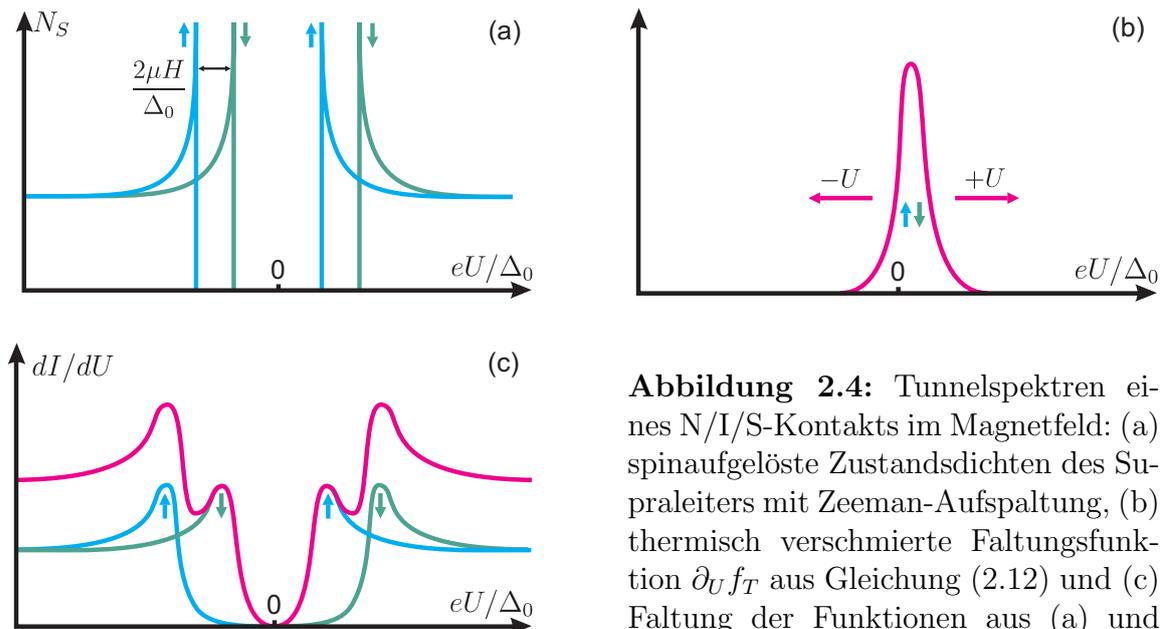
Die Funktion  $\partial_U f_T(E - eU)$  hat bei  $E = eU$  ein Maximum, welches für  $T \rightarrow 0$  zur  $\delta$ -Funktion wird. Dann hat das Leitwertspektrum den gleichen funktionalen Verlauf wie die Zustandsdichte des Supraleiters [5].

### 2.1.2 Aufspaltung im Magnetfeld

Im äußeren Magnetfeld ergibt sich eine Zeeman-Aufspaltung der Peaks in der Zustandsdichte von N/I/S-Tunnelkontakten. Dies wurde 1970 von Meservey *et al.* [9] nachgewiesen. Durch das Magnetfeld wird die energetische Entartung der Spin-Niveaus aufgehoben und  $\uparrow$  ( $\downarrow$ )-Zustände um den Wert  $\mu H$  abgesenkt (angehoben). Die Faltung der zwei daraus resultierenden Zustandsdichten für die beiden Spinkanäle, ergibt das Tunnelspektrum, wie Abbildung 2.4 schematisch darstellt. Die Aufspaltung wächst linear mit steigendem Feld gemäß

$$\delta E_{\text{Zeeman}} = e\delta U = 2\mu_B H, \quad (2.13)$$

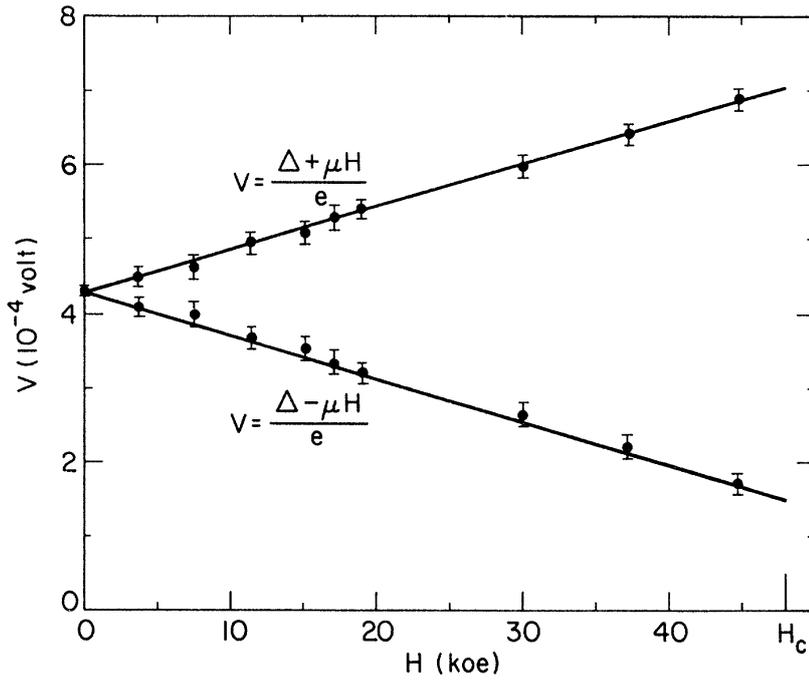
wie in Abbildung 2.5 dargestellt ist.  $\mu_B$  ist dabei das Bohrsche Magneton und  $\delta U$  die im Tunnelspektrum gemessene Aufspaltung. Diese Aufspaltung ist nur unter zwei wesentlichen Voraussetzungen messbar. Zum einen dürfen die durch das Magnetfeld induzierten Abschirmströme in der supraleitenden Schicht nicht zur Zerstörung von Cooper-Paaren führen, was durch kleine Schichtdicken realisierbar ist. Zweitens muss die Lebensdauer der Spin-Zustände lang genug sein. In reinen Materialien ist der begrenzende Faktor die Spin-Bahn-Streuung, die bei Elementen mit kleiner Ordnungszahl  $Z$ , wie zum Beispiel Al, einen wesentlich geringeren Einfluss hat, als für große  $Z$ . Für die Leitfähigkeit ergibt



**Abbildung 2.4:** Tunnelspektren eines N/I/S-Kontakts im Magnetfeld: (a) spinaufgelöste Zustandsdichten des Supraleiters mit Zeeman-Aufspaltung, (b) thermisch verschmierte Faltungsfunktion  $\partial_U f_T$  aus Gleichung (2.12) und (c) Faltung der Funktionen aus (a) und (b).

sich analog zu (2.12)

$$G_{NIS} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE N_s(E + \mu H) \frac{\partial}{\partial U} f_T(E - eU) + \int_{-\infty}^{\infty} dE N_s(E - \mu H) \frac{\partial}{\partial U} f_T(E - eU). \quad (2.14)$$



**Abbildung 2.5:** Spannungswerte der Peaks aus Abbildung 2.4 bei Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld (aus [9]).

## 2.2 Andreev-Reflexion

Im Jahr 1964 untersuchte A. F. Andreev die thermische Leitfähigkeit von Supraleitern [17]. Sein Interesse galt der ungewöhnlich geringen Leitfähigkeit in der Shubnikov-Phase im Vergleich zur Meißner-Phase [18, 19]. Für den Temperaturbereich, in dem die Elektronen den Hauptanteil am thermischen Transport tragen, gab es bis dahin noch keine befriedigende Erklärung für das beobachtete Verhalten. Es wurde vermutet, dass ein starker Streumechanismus an den Grenzflächen zwischen normal- und supraleitender Phase den hohen, zusätzlichen thermischen Widerstand verursacht [20, 21]. Andreev entwickelte ein Modell, in dem Elektronen an den Grenzflächen zwischen supraleitender und normalleitender Phase als Löcher retro-reflektiert werden, das heißt, die Löcher haben die entgegengesetzte Gruppengeschwindigkeit wie die einfallenden Elektronen und verfolgen deren Trajektorie zurück. Damit hatte er einen der grundlegenden Transportmechanismen in

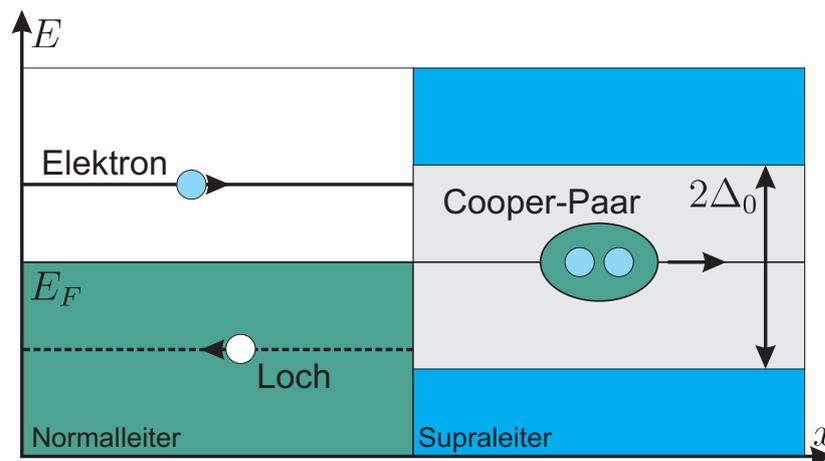


Abbildung 2.6: Andreev-Reflexion an einer S/N-Grenzfläche.

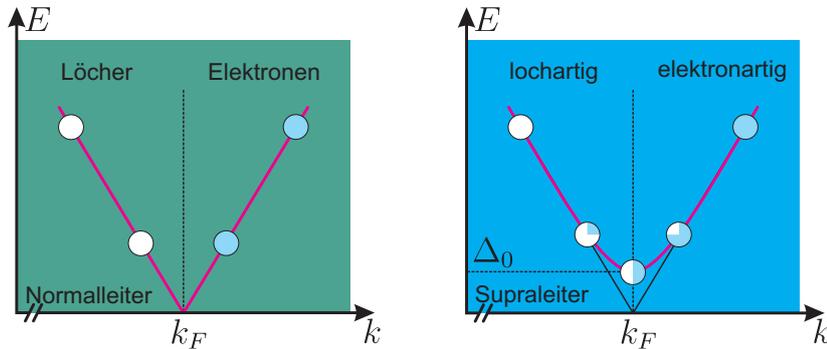
Supraleitern beschrieben. Viele Eigenschaften des Transportes an Grenzflächen in Hybridstrukturen können hiermit erklärt werden.

Zur Erläuterung der Andreev-Reflexion ist es zweckmäßig, den Transport an einer Grenzfläche zwischen einem Normalleiter und einem Supraleiter zu betrachten. Für ein aus dem Normalleiter auf die Grenzfläche zulaufendes Teilchen gibt es zwei mögliche Energiebereiche:

- Ein Elektron mit  $E > \Delta_0$  kann normal reflektiert oder als Quasiteilchen transmittiert werden.
- Innerhalb der Energielücke des Supraleiters gibt es keine freien Zustände zu besetzen. Folglich gibt es für ein Elektron mit  $E \leq \Delta_0$  die Möglichkeit der normalen oder der Andreev-Reflexion. Im letzteren Fall bildet das Elektron ein Cooper-Paar mit einem zweiten Elektron, das genau den entgegengesetzten Wellenvektor besitzt. Dadurch entsteht im Normalleiter ein Loch, das den Weg des einfallenden Elektrons zurückverfolgt. Dies ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

Andreev-Reflexion kann immer dann auftreten, wenn sich das Paarpotenzial ändert, also insbesondere an einer S/N-Grenzfläche. Bei einer semiklassischen Beschreibung wird im Allgemeinen ein stufenförmiges Paarpotenzial zur Beschreibung der Andreev-Reflexion angenommen. An realen Oberflächen hingegen tritt der so genannte Proximity-Effekt auf. Dabei fällt der Ordnungsparameter nicht abrupt an der Grenzfläche zum Normalleiter auf Null sondern nimmt exponentiell auf der Skala der Kohärenzlänge  $\xi$  ab. Zur Berechnung des Paarpotenzials ist in diesem Fall eine selbstkonsistente Berechnung erforderlich, wobei zunächst die Schrödinger-Gleichung mit einem Ansatz für das Paarpotenzial gelöst wird. Der Ansatz wird durch die erhaltene Lösung modifiziert und die Schrödinger-Gleichung erneut gelöst. Dieser iterative Prozess wird solange wiederholt, bis sich keine Änderungen im Paarpotenzial mehr ergeben.

Zum Verständnis der Andreev-Reflexion ist es wichtig zu beachten, dass durch ein



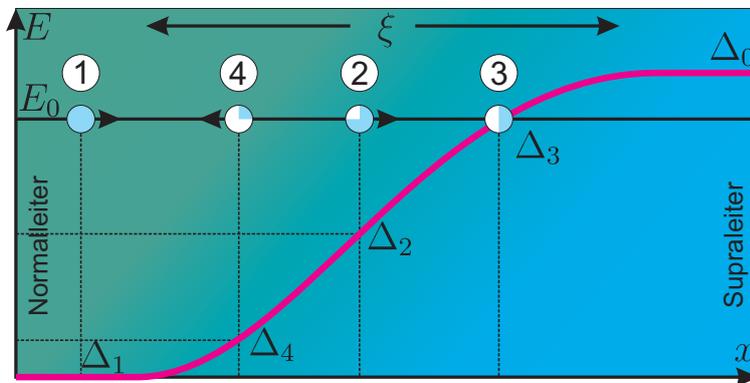
**Abbildung 2.7:** Anregungsspektrum in einem Normal- beziehungsweise Supraleiter. Die Energien der Löcher im Normalleiter sind im positiven Halbraum aufgetragen.

endliches Paarpotenzial in der Nähe der Fermi-Kante, also für  $k \cong k_F$ , keine reinen Elektronen oder Löcher mehr existieren, sondern nur noch Mischzustände dieser Anregungen, wie Abbildung 2.7 im Vergleich zu einem Normalleiter zeigt. Die Anregungen ändern sich von rein lochartig für  $k \ll k_F$  nach rein elektronartig für  $k \gg k_F$ . Dies wird durch die aus der BCS-Theorie stammende Dispersionsrelation für Anregungen im Supraleiter

$$E_k = \sqrt{\Delta_0^2 + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F\right)^2} = \sqrt{\Delta_0^2 + \xi_k^2} \quad (2.15)$$

beschrieben, die explizit vom Paarpotenzial abhängt.

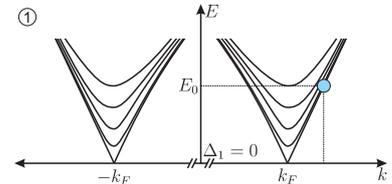
Nähert sich ein Elektron aus dem Normalleiter mit  $k \cong k_F$  und  $E < \Delta_0$  dem Supraleiter, so ist es dem sich ändernden Paarpotenzial ausgesetzt, wodurch sich ständig die Dispersionsrelation ändert. Die Situation ist schematisch am Beispiel eines S/N-Kontakts in Abbildung 2.8 dargestellt. Das Paarpotenzial steigt auf der Länge  $\xi$  von Null im Normalleiter bis zum Wert  $\Delta_0$  im Supraleiter an. Für die dargestellten Positionen 1 bis 4



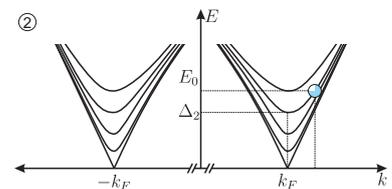
**Abbildung 2.8:** Andreev-Reflexion als Streuung an einem stetig wachsenden Paarpotenzial in einem S/N-Kontakt.

soll nun die Umwandlung des Elektrons in ein Loch anhand der Dispersionsrelation (2.15) erläutert werden. Die in der Abbildung eingezeichneten Zweige der Dispersionsrelation gehören jeweils zu dem Paarpotenzial an den Positionen 1 bis 4.

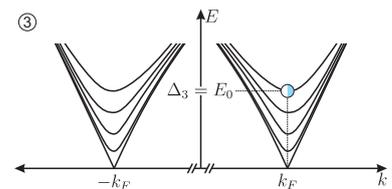
(1) Das ankommende Elektron mit der Energie  $E_0$  und dem Impuls  $\hbar k = \hbar(k_F + \Delta k)$  befindet sich auf dem normalleitenden Zweig der Dispersionsrelation, da im Normalleiter das Paarpotenzial verschwindet.



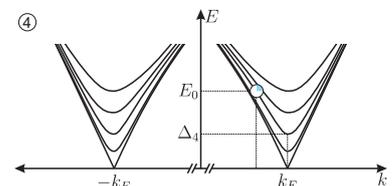
(2) Beginnt das Paarpotenzial zu wachsen, wechselt der Zweig der Dispersionsrelation. Sowohl der Wellenvektor  $k$ , als auch die Gruppengeschwindigkeit  $v_g = \partial E/\hbar\partial k$  sind kleiner als zuvor.



(3) Sobald  $\Delta(x) = E_0$  gilt, befindet sich das Teilchen im Minimum der zugehörigen Dispersionsrelation. Dabei sind die Amplituden für loch- und elektronartige Anregungen gerade gleich groß. Die Gruppengeschwindigkeit wechselt das Vorzeichen.



(4) Das reflektierte Loch kehrt in den Normalleiter zurück, der Impuls beträgt jetzt  $\hbar(k_F - \Delta k)$ . Der Impuls ist folglich, im Gegensatz zur Energie, nicht erhalten geblieben.



Unter dem Einfluss eines stetig anwachsenden Paarpotenzials wird ein Elektron während der Andreev-Reflexion kontinuierlich in ein Loch umgewandelt und umgekehrt. Damit Ladung und Impuls erhalten bleiben, muss sich im Supraleiter ein Cooper-Paar mit Ladung  $2e$  und Impuls  $2\Delta k$  bilden. Folglich entsteht durch die Andreev-Reflexion ein zusätzlicher Leitungskanal im Ladungstransport. Eine theoretische Beschreibung aller möglichen Streuprozesse an S/N-Grenzflächen inklusive der Andreev-Reflexion liefert die Theorie von Blonder, Tinkham und Klapwijk, deren Grundzüge im Folgenden beschrieben werden.

## 2.3 Blonder-Tinkham-Klapwijk-Theorie

Seit über vierzig Jahren werden zahlreiche Formalismen zur Beschreibung von auf Festkörpern basierenden Tunnelstrukturen entwickelt. Die Methode des Transfer-Hamilton-Operators basiert auf zeitabhängiger Störungstheorie, die zur Analyse in Abschnitt 2.1 verwendet wurde. In dem 1982 von Blonder, Tinkham und Klapwijk (BTK) vorgestellten Modell [12, 22] werden die Leitfähigkeitsspektren durch Reflexionsamplituden der an Grenzflächen möglichen Prozesse (siehe Abbildung 2.9 auf Seite 15) berechnet. Insbeson-

dere ist es mit BTK möglich, Kontakte mit beliebiger Transparenz zu beschreiben.

Die folgenden Abschnitte geben eine Einführung in die theoretische Behandlung von Tunneleffekten in Supraleitern, basierend auf der BTK-Theorie. Bei der theoretischen Beschreibung von S/N-Kontakten wird das Paarpotenzial im einfachsten Fall als Stufenfunktion mit konstanter Amplitude im Supraleiter definiert. Zur Untersuchung reiner Tunnelkontakte mit unendlich hoher Barriere ist diese Näherung ausreichend, da die Andreev-Reflexion, und damit auch der Proximity-Effekt, durch die Barriere unterbunden wird. Für Grenzflächen hoher Transparenz ist es, wie bereits erwähnt, notwendig, das Paarpotenzial selbstkonsistent zu berechnen.

Für die folgende Einführung in die BTK-Theorie wird zunächst ein eindimensionales Modell mit stufenförmigen Paarpotenzial angenommen. Die Quasiteilchenzustände werden in einer zweikomponentigen Wellenfunktion (Spinor) zusammengefasst:

$$\Psi(x) = \begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Dabei beschreiben  $u$  und  $v$  elektron- und lochartige Quasiteilchen. Sie haben physikalisch dieselbe Bedeutung wie die Kohärenzfaktoren der BCS-Theorie, sind in dieser Beschreibung allerdings ortsabhängig.

Berechnen lassen sich die Spinoren durch Lösen der um den Einfluss des Paarpotenzials erweiterten Schrödinger-Gleichung

$$\begin{pmatrix} H_0(x) & \Delta(x) \\ \Delta^*(x) & -H_0(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

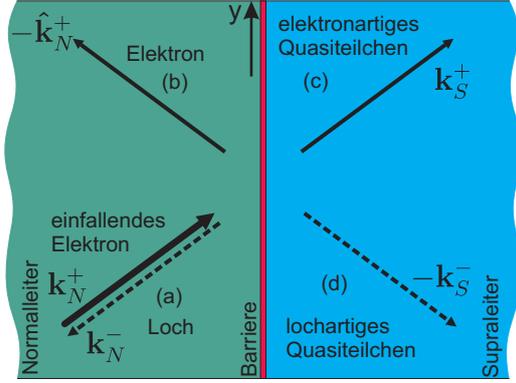
mit dem Hamilton-Operator

$$H_0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - E_F + V(x). \quad (2.18)$$

Dabei ist  $E_F$  die Fermi-Energie,  $V(x) = \delta(x)H$  ein deltaförmige Barrierenpotenzial und  $\Delta(x) = \Delta_0 e^{i\varphi} \Theta(x)$  das stufenförmige Paarpotenzial mit einer Phase  $\varphi$ .  $H$  beschreibt die Eigenschaften der Barriere, im einfachsten Fall ihre Höhe. Für  $\Delta(x) = 0$  entkoppeln die Gleichungen und die elektron- und lochartigen Anregungen werden unabhängig voneinander. Die Gleichungen (2.17) wurden 1963 von de Gennes *et al.* [23] vorgestellt. Sie werden im Folgenden als Bogoliubov-de Gennes-Gleichungen (BdG) bezeichnet.

Im Allgemeinen gibt es vier mögliche Streuprozesse für ein Elektron an einer S/N-Grenzfläche, wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt ist. Im Folgenden bezeichnet  $\mathbf{k}_N^+$  das einfallende Elektron,  $-\hat{\mathbf{k}}_N^+$  das normal reflektierte Elektron und  $\mathbf{k}_N^-$  das Andreev-reflektierte Loch im Normalleiter, sowie  $\mathbf{k}_S^+$  das elektronartige und  $-\mathbf{k}_S^-$  das lochartige Quasiteilchen im Supraleiter. Die beiden Transmissionsprozesse (c) und (d) sind bei  $T = 0$  nur für  $E > \Delta_0$  möglich. Dann kann zwischen elektron- und lochartigen Anregungen unterschieden werden, wenngleich es immer noch Beimischungen der jeweils anderen Teilchenart gibt. Für die Wellenfunktion  $\Psi$  in der normalleitenden Elektrode ( $x < 0$ ) ergibt sich durch Lösen der BdG-Gleichungen:

$$\Psi_N(x) = \begin{pmatrix} u_N(x) \\ v_N(x) \end{pmatrix} = e^{ik_N^+ x} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_0(E) e^{ik_N^- x} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + b_0(E) e^{-ik_N^+ x} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$



- (a) Retro-Reflexion als Loch (Andreev-Reflexion)
- (b) Normale Reflexion als Elektron
- (c) Transmission als elektronartiges Quasiteilchen
- (d) Transmission als lochartiges Quasiteilchen

**Abbildung 2.9:** Mögliche Streuprozesse an einer S/N-Grenzfläche.

Analog folgt die Lösung für die supraleitende Elektrode ( $x > 0$ ):

$$\Psi_S(x) = \begin{pmatrix} u_S(x) \\ v_S(x) \end{pmatrix} = c_0(E) e^{ik_S^+ x} \begin{pmatrix} g \\ h e^{-i\varphi} \end{pmatrix} + d_0(E) e^{-ik_S^- x} \begin{pmatrix} h \\ g e^{-i\varphi} \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

mit

$$g = \sqrt{\frac{E + \Omega}{2E}}, \quad h = \sqrt{\frac{E - \Omega}{2E}}, \quad \text{und} \quad \Omega = \sqrt{E^2 - |\Delta_0|^2}.$$

Für die Wellenvektoren gilt:

$$\hbar k_N^\pm = \sqrt{2m(E_F \pm E)} \quad \text{und} \quad \hbar k_S^\pm = \sqrt{2m(E_F \pm \Omega)}. \quad (2.21)$$

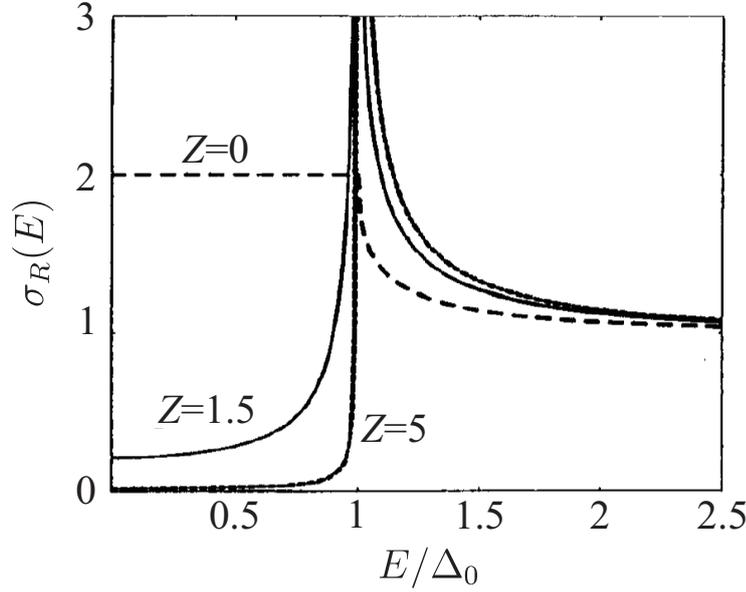
Die Streukoeffizienten  $a_0(E)$  bis  $d_0(E)$  beschreiben die Prozesse (a) bis (d) und können unter geeigneten Randbedingungen

$$\Psi_S(x) \Big|_{x=0_+} = \Psi_N(x) \Big|_{x=0_-}, \quad \frac{d\Psi_S(x)}{dx} \Big|_{x=0_+} - \frac{d\Psi_N(x)}{dx} \Big|_{x=0_-} = \frac{2mH}{\hbar^2} \Psi_S(x) \Big|_{x=0_+} \quad (2.22)$$

durch Lösung der BdG-Gleichungen zu

$$\begin{aligned} a_0(E) &= \frac{1}{D} g h e^{-i\varphi}, \\ b_0(E) &= \frac{1}{D} Z(i + Z)(h^2 - g^2), \\ c_0(E) &= \frac{1}{D} (1 - iZ)g, \\ d_0(E) &= \frac{1}{D} iZh \end{aligned} \quad (2.23)$$

mit  $Z = mH/(\hbar^2 k_F)$  und  $D = (1 + Z^2)g^2 - Z^2 h^2$  bestimmt werden [24]. Zur Vereinfachung wurde  $E_F \gg E, |\Delta_0|$  angenommen, so dass die Wellenvektoren  $k_N^\pm$  und  $k_S^\pm$  durch



**Abbildung 2.10:** Leitfähigkeitsspektren für verschiedene Werte von  $Z$  (aus [24]).

$k_F$  genähert werden können. Der dimensionslose Parameter  $Z$  erlangt damit durch seine Beschreibung der Barriere eine zentrale Bedeutung. Der Fall  $Z = 0$  beschreibt eine perfekt transmittive Grenzfläche, der Fall  $Z = \infty$  hingegen einen reinen Tunnelkontakt mit unendlich hoher Barriere. Für verschiedene Werte von  $Z$  ergibt sich also ein sehr unterschiedliches Transportverhalten.

Aus den Reflexionskoeffizienten lässt sich die Leitfähigkeit der Tunnelstruktur unter Berücksichtigung der Ladungserhaltung in Einheiten von  $e^2/h$  zu

$$\sigma_S(E) = 1 + |a_0(E)|^2 - |b_0(E)|^2 \quad (2.24)$$

berechnen<sup>1</sup>. Der Koeffizient  $a_0$  beschreibt den Prozess der Andreev-Reflexion, bei dem durch die Bildung eines Cooper-Paars pro einfallendem Elektron ein weiteres Elektron transportiert wird. Durch  $b_0$  wird die normale Reflexion beschrieben, dieser Anteil geht dem Transport verloren. Mit der Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand  $\sigma_N$  wird die normierte Leitfähigkeit als

$$\sigma_R = \frac{\sigma_S}{\sigma_N} \quad (2.25)$$

definiert. Unter Verwendung der Koeffizienten  $a_0 - d_0$  aus Gleichung (2.23) ergibt sich

$$\sigma_R = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma|^4}{|1 - (\sigma_N - 1) \Gamma^2|^2}, \quad (2.26)$$

$$\text{mit } \sigma_N = \frac{1}{1 + Z^2}, \quad Z = \frac{mH}{\hbar^2 k_F}, \quad \Gamma = \frac{|\Delta_0|}{E + \Omega}, \quad \Omega = \sqrt{E^2 - \Delta_0^2}.$$

<sup>1</sup>Details hierzu in [22] und [25].

Daraus lassen sich für verschiedene Barrierenparameter  $Z$  die zu erwartenden Leitfähigkeitsspektren berechnen, wie Abbildung 2.10 zeigt. Für den Fall perfekter Transparenz gilt  $Z = 0$  und alle einfallenden Elektronen mit  $E < |\Delta_0|$  werden vollständig Andreev-reflektiert, es gilt also  $|a_0|^2 = 1$  und  $|b_0|^2 = 0$ . Die Leitfähigkeit ist nach Gleichung (2.26) innerhalb der Energielücke genau doppelt so hoch wie außerhalb. Mit steigendem  $Z$  sinkt die Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke stark ab, da die Andreev-Reflexion unterdrückt wird. Gleichzeitig bildet sich ein Peak bei  $E = |\Delta_0|$ , der mit steigendem  $Z$  an Größe gewinnt. Im Tunnelfall gilt  $Z \rightarrow \infty$  und das Leitfähigkeitsspektrum bildet genau die BCS-Zustandsdichte des Supraleiters ab. Dieses Ergebnis ergibt sich auch mit der Methode des Transfer-Hamilton-Operators, im Tunnelfall sind die Beschreibungen äquivalent [26]. Selbstkonsistente Rechnungen zu S/N-Kontakten sind in [27, 28] beschrieben.

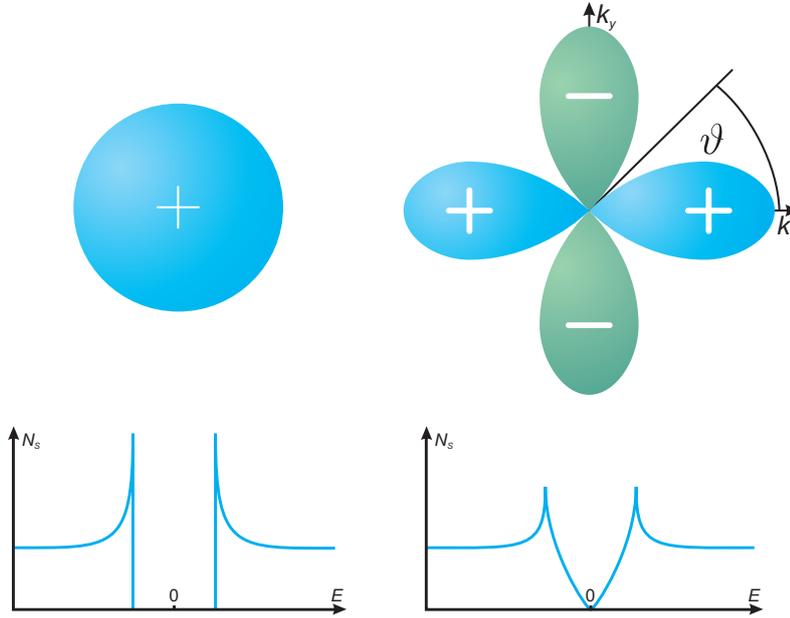
## 2.4 Anisotroper Ordnungsparameter

Das Konzept des Ordnungsparameters zur Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung wurde 1950 von Ginzburg und Landau zur Beschreibung des supraleitenden Zustands angewendet [3]. Der komplexe Ordnungsparameter  $\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi(\mathbf{r})}$  beschreibt die makroskopischen Eigenschaften des supraleitenden Kondensats, wobei  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$  dessen Dichte  $n_s(\mathbf{r})$  angibt. Durch Minimierung der freien Energie ergeben sich die Ginzburg-Landau-Differentialgleichungen, aus denen sich der Ordnungsparameter ermitteln lässt. Diese Gleichungen können auch aus der BCS-Theorie [8] gewonnen werden, wobei der Ordnungsparameter in diesem Zusammenhang als Wellenfunktion der Cooper-Paare interpretiert werden kann. Außerdem gilt:

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 \propto \Delta(\mathbf{r})^2. \quad (2.27)$$

Die Symmetrie des Ordnungsparameters spielt eine wichtige Rolle bei der Klärung des Mechanismus der Supraleitung in den Kupraten [29]. Im Zusammenhang mit Tunnelstrukturen wurden bisher nur klassische Supraleiter betrachtet, wie zum Beispiel Blei oder Aluminium. Der Ordnungsparameter hat bei den klassischen Supraleitern, wie zum Beispiel Niob, Blei oder Aluminium, die Form einer isotropen  $s$ -Welle, besitzt also keine Richtungsabhängigkeit im Impulsraum. Insofern ist die Tunnelspektroskopie in diesem Fall eine rein amplitudensensitive Messmethode. Dies ist im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter aufgrund der Existenz eines anisotropen Ordnungsparameters nicht der Fall. Hier kann die Tunnelspektroskopie auch Informationen über die Phase des Ordnungsparameters liefern.

Wie mittlerweile in vielen Experimenten bestätigt wurde, besitzt der Ordnungsparameter zumindest im Fall der lochdotierten Hochtemperatur-Supraleiter  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie. Ein Überblick ist in [29] gegeben. Die Existenz subdominanter Beimischungen anderer  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrien oder  $s$ -Wellensymmetrie, wie zum Beispiel  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ , beziehungsweise  $d_{x^2-y^2} + is$ , ist noch umstritten. In Abschnitt 2.4.3 wird darauf noch genauer eingegangen, zunächst wird jedoch nur reine  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie betrachtet. Zur Bestimmung der Symmetrie gibt es zahlreiche Messmethoden, die sich in



**Abbildung 2.11:** Ordnungsparameter und Zustandsdichten. Links:  $s$ -Welle, rechts:  $d_{x^2-y^2}$ -Welle.

zwei Kategorien einteilen lassen: amplitudensensitiv und phasensensitiv. Die zur ersten Kategorie gehörenden Messmethoden, wie zum Beispiel winkelaufgelöste Photoemission, Raman-Streuung und Eindringtiefe-Messungen, können Hinweise auf Nullstellen des Ordnungsparameters geben. Mit den phasensensitiven Methoden, wie Tunnelspektroskopie, Trikristall-Magnetometrie oder SQUID-Interferometrie, ist es möglich, einen eventuell vorhandenen Vorzeichenwechsel im Ordnungsparameter zu entdecken. Insofern ist es wichtig, Ergebnisse beider Arten von Messmethoden zur Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters eines Systems anzuwenden. Wie sich zeigen wird, kann die Tunnelspektroskopie im Fall anisotroper Ordnungsparameter Informationen über dessen Amplitude und Phase liefern.

Die Richtungsabhängigkeit des  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Paarpotenzials im  $k$ -Raum ist unter der Annahme einer zylindrischen Fermi-Fläche durch

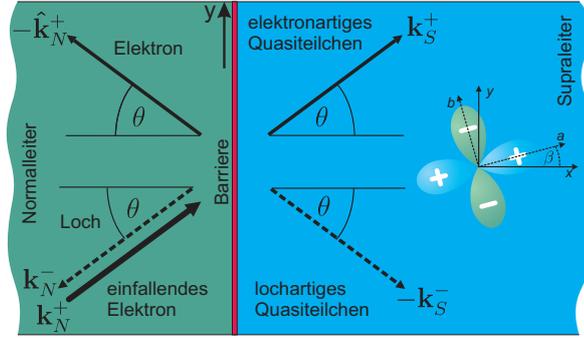
$$\Delta(\vartheta) = \Delta_0 \cos(2\vartheta) \quad (2.28)$$

gegeben. Dabei ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen der  $k_x$ -Achse des Supraleiters und der Projektion von  $\mathbf{k}$  auf die  $xy$ -Ebene. Die winkelaufgelöste Zustandsdichte ist durch

$$N_S(E, \vartheta) = \text{Re} \left( \frac{E - i\Gamma}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - |\Delta(\vartheta)|^2}} \right) \quad (2.29)$$

gegeben. Dabei ist  $\Gamma = \hbar/2\tau$  der so genannte Dynes-Parameter, der die endliche Lebensdauer  $\tau$  der Quasiteilchenzustände berücksichtigt und so die in den Tunnelmessungen stets

verbreiterten Singularitäten bei der Energielücke beschreibt [30]. Eine Integration über  $\vartheta$  ergibt  $N_S(E)$ . Abbildung 2.11 zeigt schematisch einen  $s$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter und die zugehörigen Zustandsdichten. Im Fall eines Ordnungsparameters mit  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie sind aufgrund der Knoten in den Richtungen  $\vartheta = \pm\pi/4, \pm3\pi/4$  Anregungen beliebig kleiner Energie möglich (nodale Quasiteilchen). Daraus resultiert die V-förmige Struktur innerhalb der Energielücke. In Tunnelexperimenten wird aber bei Hochtemperatur-Supraleitern nicht die Zustandsdichte nach Gleichung (2.29) abgebildet, sondern die lokale Zustandsdichte an der Grenzfläche. Diese kann deutlich von der Zustandsdichte im Inneren der Probe abweichen. Insbesondere die Bildung gebundener Oberflächenzustände hat drastische Auswirkungen auf den Leitwert der Kontakte (siehe Abschnitt 2.4.1). Aufgrund der Anisotropie des Ordnungsparameters ist bei den Betrachtungen die Orientierung der Ober- beziehungsweise Grenzfläche zu beachten.



**Abbildung 2.12:** Mögliche Streuprozesse an einer S/N-Grenzfläche. Der Ordnungsparameter des Supraleiters hat hier  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie.

Das bisher eindimensionale Modell wird nun auf zwei Dimensionen erweitert, die Formulierung ist an [24, 31] angelehnt. Analog zur vorherigen Betrachtung werden die in der BTK-Theorie definierten Streuamplituden (2.23) verwendet. Wie Abbildung 2.12 verdeutlicht, ist es in diesem Fall allerdings notwendig, die Winkelabhängigkeit des Streuprozesses berücksichtigen. Unter der Annahme einer deltaförmigen Barriere müssen Einfallswinkel  $\theta$  zwischen  $-\pi/2$  und  $\pi/2$  berücksichtigt werden<sup>1</sup>. Wieder bezeichnet  $\mathbf{k}_N^+$  das einfallende Elektron,  $-\hat{\mathbf{k}}_N^+$  das normal reflektierte Elektron und  $\mathbf{k}_N^-$  das Andreev-reflektierte Loch im Normalleiter, sowie  $\mathbf{k}_S^+$  das elektronartige und  $-\mathbf{k}_S^-$  das lochartige Quasiteilchen im Supraleiter. Aufgrund der Anisotropie des Ordnungsparameters bewegen sich die transmittierten Quasiteilchen in unterschiedlichen effektiven Paarpotenzialen  $\Delta_+ \equiv \Delta(\gamma_+)$  und  $\Delta_- \equiv \Delta(-\gamma_-)$ , mit  $\gamma_{\pm} = \mathbf{k}_S^{\pm}/|\mathbf{k}_S^{\pm}|$ . Dies ist der entscheidende Unterschied zum Fall eines isotropen  $s$ -Wellen-Supraleiters, in dem der Ordnungsparameter für alle  $\mathbf{k}$  die gleiche

<sup>1</sup>Hat die Barriere hingegen eine endliche Dicke  $d$ , sehen die Elektronen in Abhängigkeit ihres Einfallswinkels  $\theta$  eine effektive Dicke von  $d_{\text{eff}} = d/\cos\theta$ . Die Tunnelwahrscheinlichkeit reduziert sich also für Elektronen mit großem Einfallswinkel, da sie durch eine deutlich dickere Barriere tunneln müssen als Elektronen mit kleinem Einfallswinkel. Mit zunehmender Barriendicke wird der Winkelbereich für die Transmission immer kleiner.

Amplitude hat. Für die Wellenfunktionen ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Psi_N(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_N^+\mathbf{r}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a(E, \theta) e^{i\mathbf{k}_N^-\mathbf{r}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + b(E, \theta) e^{-i\hat{\mathbf{k}}_N^+\mathbf{r}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \Psi_S(\mathbf{r}) &= c(E, \theta) e^{i\mathbf{k}_S^+\mathbf{r}} \begin{pmatrix} g_+ \\ e^{-i\phi_+} h_+ \end{pmatrix} + d(E, \theta) e^{-i\mathbf{k}_S^-\mathbf{r}} \begin{pmatrix} h_- \\ e^{-i\phi_-} g_- \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (2.30)$$

$$g_{\pm} = \sqrt{(E + \Omega_{\pm})/2E}, \quad h_{\pm} = \sqrt{(E - \Omega_{\pm})/2E}, \quad \Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta_{\pm}|^2}.$$

Die Phasen  $\phi_{\pm}$  der effektiven Paarpotenziale sind durch  $\exp(i\phi_{\pm}) \equiv \Delta_{\pm}/|\Delta_{\pm}|$  definiert. Unter der Annahme, dass das System translationsinvariant bezüglich der  $y$ -Richtung ist, sind die  $y$ -Komponenten aller am Streuprozess beteiligten  $k$ -Vektoren gleich groß, das heißt, der Betrag des Impulses in dieser Richtung ist erhalten. Wird weiter angenommen, dass  $E_F \gg E$ ,  $|\Delta_{\pm}(\mathbf{k})|$  gilt, können die Beträge der  $k$ -Vektoren durch  $k_F$  genähert werden:

$$\begin{aligned}\hbar k_N^{\pm} &= \sqrt{2m(E_F \pm E)} \approx \hbar k_F, \\ \hbar k_S^{\pm} &= \sqrt{2m(E_F \pm \Omega_{\pm})} \approx \hbar k_F, \\ \hbar \hat{k}_N^+ &= \sqrt{2m(E_F + E)} \approx \hbar k_F.\end{aligned}$$

Dann sind die Winkel aller beteiligten Trajektorien gleich, wie auch in Abbildung 2.12 zu sehen ist. Daraus ergibt sich die Retro-Reflektivität der Andreev-Reflexion, die erzeugten Löcher laufen genau auf der Trajektorie des einfallenden Elektrons zurück. Die Berechnung der Koeffizienten  $a$  bis  $d$  erfolgt nun analog zum Fall des isotropen Ordnungsparameters durch Lösen der BdG-Gleichungen unter den Randbedingungen:

$$\Psi_S(\mathbf{r}) \Big|_{x=0_+} = \Psi_N(\mathbf{r}) \Big|_{x=0_-}, \quad \frac{d\Psi_S(\mathbf{r})}{dx} \Big|_{x=0_+} - \frac{d\Psi_N(\mathbf{r})}{dx} \Big|_{x=0_-} = \frac{2mH}{\hbar^2} \Psi_S(\mathbf{r}) \Big|_{x=0_+}. \quad (2.31)$$

Für die Koeffizienten ergibt sich:

$$\begin{aligned}a(E, \theta) &= \frac{1}{D'} e^{-i\phi_+} g_- h_+, \\ b(E, \theta) &= \frac{1}{D'} Z(i + Z)[h_+ h_- e^{i\phi_- - i\phi_+} - g_+ g_-], \\ c(E, \theta) &= \frac{1}{D'} (1 - iZ) g_-, \\ d(E, \theta) &= \frac{1}{D'} iZ h_+ e^{i\phi_- - i\phi_+}\end{aligned}\quad (2.32)$$

$$\text{mit } D' = (1 + Z^2)g_+ g_- - Z^2 h_+ h_- e^{i\phi_- - i\phi_+} \quad \text{und} \quad Z = \frac{mH}{\hbar^2 k_F \cos \theta}.$$

Ebenso wie beim isotropen Ordnungsparameter verschwindet der Koeffizient  $b(E, \theta)$  im Fall ohne Barriere, also für  $Z = 0$ . Es findet dann keine normale Reflexion an der Grenzfläche statt, einfallende Elektronen mit  $E < |\Delta(\mathbf{k})|$  werden vollständig Andreev-reflektiert.

Die Leitfähigkeit eines Kontakts ist analog zum  $s$ -Wellen-Supraleiter durch

$$\hat{\sigma}_S(E, \theta_N) = 1 + |a_0(E, \theta_N)|^2 - |b_0(E, \theta_N)|^2 \quad (2.33)$$

gegeben. Im Unterschied zu dem in Abbildung 2.12 gezeigten Streuprozess sollen ab hier der Einfallswinkel und Ausfallswinkel nicht mehr als gleich angenommen, sondern der allgemeine Fall betrachtet werden, dass ein Elektron unter einem Winkel  $\theta_N$  auf die Grenzfläche fällt und ein sich im Supraleiter ausbreitendes Quasiteilchen den Winkel  $\theta_S$  mit der Normalen der Grenzfläche einschließt. Außerdem wird ein Unterschied der Fermi-Wellenvektoren in den beiden Elektroden ( $k_{FN} \neq k_{FS}$ ) zugelassen<sup>1</sup>. Es werden weiterhin nur Zustände in der Nähe der Fermi-Energie betrachtet, weshalb alle Wellenvektoren durch die entsprechenden Fermi-Vektoren genähert werden können. Einsetzen der Koeffizienten (2.32) und Normierung auf die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand  $\sigma_N$  ergibt:

$$\hat{\sigma}_R(E, \theta_N) = \frac{\sigma_S(E, \theta_N)}{\sigma_N} = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- \exp(i\phi_- - i\phi_+)|^2}. \quad (2.34)$$

Dabei ist  $\Gamma_{\pm} = E - \Omega_{\pm} / |\Delta_{\pm}|$  und  $\Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta_{\pm}|^2}$ . Die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand ist durch

$$\sigma_N = \frac{4\kappa_r}{(1 + \kappa_r)^2 + 4Z^2}, \quad (2.35)$$

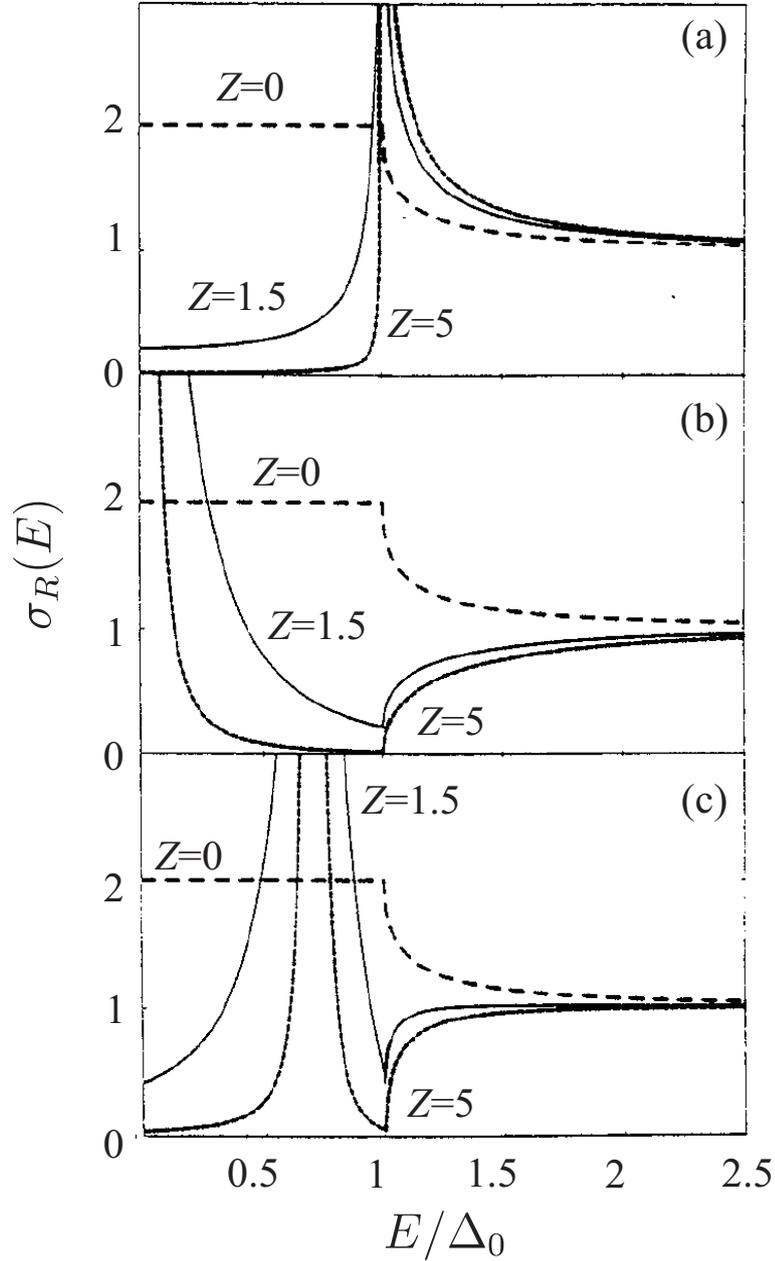
mit

$$\kappa_r = \frac{k_{FS} \cos \theta_S}{k_{FN} \cos \theta_N}$$

gegeben. Die explizite Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den Phasen  $\phi_+$  und  $\phi_-$  der effektiven Ordnungsparameter zeigt die Phasensensitivität der Tunnelspektroskopie, die natürlich im Fall der  $s$ -Wellen-Supraleiter keine Rolle spielt. Dies ist auch in Abbildung 2.13 zu sehen, die Leitfähigkeitsspektren mit verschiedenen Parametersätzen zeigt. Im Fall (a) sind beide Ordnungsparameter gleich, weshalb sich das gleiche Verhalten wie bei  $s$ -Wellen-Supraleitern in Abbildung 2.10 auf Seite 16 ergibt, für den Tunnelfall ist ein Peak bei  $E = |\Delta_0|$  zu beobachten. Für die Fälle (b) und (c) tritt ein Peak bei anderen Energien im Spektrum auf. Bei einem Phasenunterschied von  $\pi$  in Fall (b) ergibt sich ein Peak bei  $E = 0$ , im Fall von  $\pi/2$  bei  $E = \sqrt{2}\Delta_0/2$ . Das Auftreten dieser Leitfähigkeitspeaks, insbesondere bei  $E = 0$ , ist ein wichtiges Merkmal von Tunnelkontakten mit Hochtemperatur-Supraleitern und wird im folgenden Abschnitt eingehend diskutiert. Für eine zweidimensionale N/I/S-Struktur ist zur Berechnung der Gesamtleitfähigkeit noch über alle möglichen Einfallswinkel  $\theta$  zu integrieren:

$$\sigma_T(E) = \frac{1}{R_N} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta_N \cos \theta_N \hat{\sigma}_R(E, \theta_N) \sigma_N, \quad (2.36)$$

<sup>1</sup>Der Streuprozess ist dann mit der aus der Optik bekannten Brechung eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlicher Dichte vergleichbar.



**Abbildung 2.13:** Leitfähigkeitsspektren für (a)  $\Delta_+ = \Delta_- = \Delta_0$ , (b)  $\Delta_+ = -\Delta_- = \Delta_0$  und (c)  $\Delta_+ \exp(i\pi/2) = \Delta_- = \Delta_0$  mit verschiedenen  $Z$ -Werten. Weicht die Phasendifferenz von Null ab, entstehen Peaks bei anderen Energien als  $E = |\Delta_0|$ . Der Fall (b) mit  $\phi_- - \phi_+ = \pi$  entspricht gerade der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie (aus [24]).

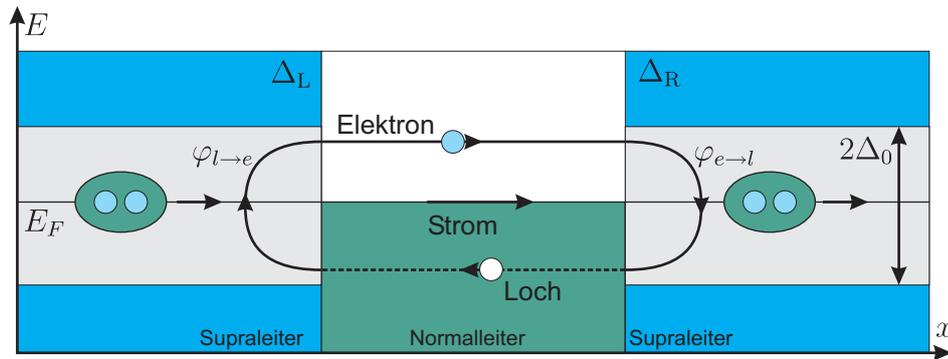
wobei

$$R_N = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta_N \cos \theta_N \sigma_N \quad (2.37)$$

ist. Es sei angemerkt, dass auch die Anisotropie der Amplitude des Ordnungsparameters einen großen Einfluss auf die Form des Spektrums hat. Sie äußert sich, ähnlich wie die thermische Verrundung, in einer Verbreiterung der Peak-Strukturen [24].

### 2.4.1 Gebundene Andreev-Zustände

Eine wichtige Eigenschaft von Grenz- und Oberflächen von Hochtemperatur-Supraleitern ist die Bildung gebundener Quasiteilchenzustände bei der Fermi-Energie. Da die Andreev-Reflexion zur Bildung dieser Zustände führt hat sich die Bezeichnung „gebundene Andreev-Zustände“ (ABS<sup>1</sup>) durchgesetzt. Ihre Auswirkung auf die Transporteigenschaften von Hochtemperatur-Supraleiter-Kontakten soll im Folgenden beschrieben werden. Die gebundenen Zustände entstehen unter bestimmten Voraussetzungen an der Oberfläche von  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleitern, weshalb sie auch als Oberflächenzustände bezeichnet werden.



**Abbildung 2.14:** Entstehung von gebundenen Quasiteilchenzustände in einem S/N/S-Kontakt.

Zur Einführung sei die S/N/S-Struktur aus Abbildung 2.14 betrachtet. Bei dieser Geometrie ist die Bildung von ABS auch im Fall von isotropen Ordnungsparametern  $\Delta_L$  beziehungsweise  $\Delta_R$  in beiden Elektroden möglich. Für den Barrierenparameter wird  $Z = 0$ , also perfekte Transparenz angenommen. Ein in der normalleitenden Region nach rechts laufendes Elektron mit  $|E| < \Delta_L, \Delta_R$  wird am rechten Supraleiter Andreev-reflektiert und erzeugt so ein Cooper-Paar. Das reflektierte Loch wird seinerseits am linken Supraleiter Andreev-reflektiert und rekombiniert mit einem Elektron eines Cooper-Paares. Das verbleibende Elektron wird emittiert und wiederum am rechten Supraleiter Andreev-reflektiert. Es werden also Cooper-Paare von links nach rechts transportiert, der umge-

<sup>1</sup>engl. Andreev Bound States.

kehrte Fall ist ebenso möglich<sup>1</sup>. Bei beiden Reflexionsprozessen erfahren die Ladungsträger eine Phasenverschiebung, die sich aus dem Reflexionskoeffizienten  $a_0(E)$  aus Gleichung (2.23) mit  $Z = 0$  berechnen lässt:

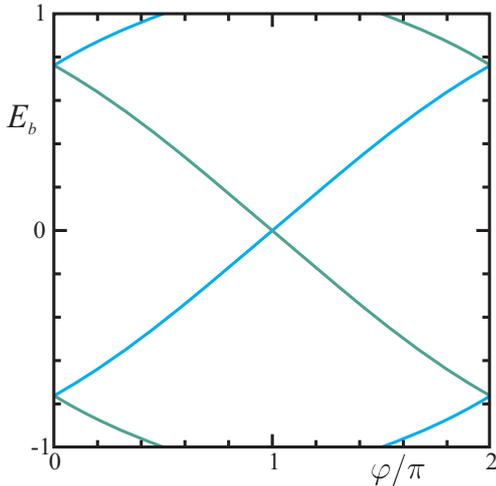
$$\varphi_{e \rightarrow l} = -\arctan\left(\frac{\sqrt{|\Delta_R|^2 - E^2}}{E}\right) - \varphi_R \quad \text{rechter Supraleiter,} \quad (2.38)$$

$$\varphi_{l \rightarrow e} = -\arctan\left(\frac{\sqrt{|\Delta_L|^2 - E^2}}{E}\right) + \varphi_L \quad \text{linker Supraleiter.} \quad (2.39)$$

Dabei sind  $\varphi_L$  und  $\varphi_R$  die Phasen der Ordnungsparameter in den beiden Elektroden. Ist die gesamte Phasenverschiebung entlang eines Zyklus gerade ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ , entsteht ein gebundener Zustand. Dies ist zum Beispiel mit dem Bohrschen Atommodell vergleichbar, in dem gebundene Zustände gerade die möglichen Umlaufbahnen für Elektronen als stehende Wellen um den Atomkern bestimmen. Die Energien  $E_b$  der Zustände lassen sich aus der Bedingung [33]:

$$-\arctan\left(\frac{\sqrt{|\Delta_R|^2 - E_b^2}}{E_b}\right) - \arctan\left(\frac{\sqrt{|\Delta_L|^2 - E_b^2}}{E_b}\right) \pm \varphi + 2\theta_d(E_b) = 2j\pi. \quad (2.40)$$

berechnen. Dabei ist  $j$  eine ganze Zahl,  $\varphi = \varphi_L - \varphi_R$  die Phasendifferenz der Supraleiter und  $\theta_d(E) = d_N E / (\hbar v_F)$  die Phasenverschiebung im Normalleiter mit Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  und Dicke  $d_N$ . Das Vorzeichen der Phasendifferenz ist für im



**Abbildung 2.15:** Energien der ABS in Abhängigkeit der Phasendifferenz  $\varphi$  (nach [33]).

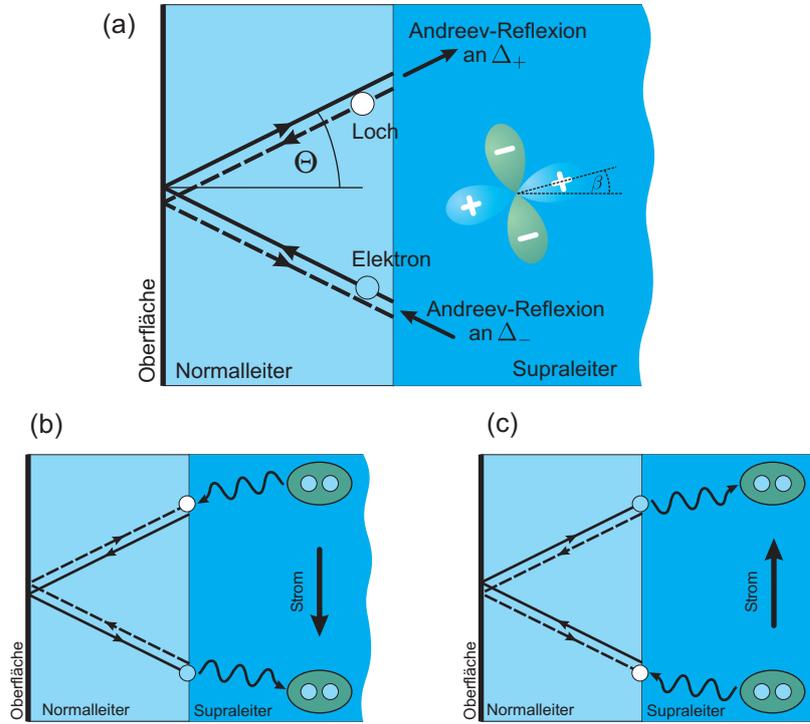
Die Dicke der normalleitenden Schicht  $d_N$  ist unerheblich, da die Phasenverschiebung im Normalleiter bei  $E_b = 0$  für alle  $d_N$  verschwindet.

Normalleiter nach rechts beziehungsweise links laufende Elektronen unterschiedlich. Für Elektroden mit  $s$ -Wellensymmetrie gilt  $\Delta_R = \Delta_L = \Delta_0$ . Folglich vereinfacht sich Gleichung (2.40) zu

$$\frac{\sqrt{|\Delta_0|^2 - E_b^2}}{E_b} = \tan\left(\theta_d(E_b) \pm \frac{\varphi}{2}\right). \quad (2.41)$$

Entspricht die Dicke des Normalleiters gerade einer BCS-Kohärenzlänge, also  $d_N = \hbar v_F / \Delta_0$ , ergeben sich die in Abbildung 2.15 dargestellten Energien für die gebundenen Zustände. Es sind Energien für beide Stromrichtungen dargestellt. Energetische Entartung der Prozesse liegt nur vor, wenn  $\varphi$  ein ganzzahliges Vielfaches von  $\pi$  ist. Zu beachten ist die Tatsache, dass dies gerade für  $E_b = 0$  immer der Fall ist. Die gebundenen Zustände liegen folglich bei Energie Null.

<sup>1</sup>Bei dem in Abbildung 2.14 dargestellten Fall wird ein Josephson-Strom transportiert [32].



**Abbildung 2.16:** (a) Entstehung eines gebundenen Andreev-Zustands an einer Grenzfläche zwischen einem Normalleiter und einem  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter, (b) und (c) Stromtransport durch den Zustand aus (a).

Im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter liegt nun ein anisotroper Ordnungsparameter vor, wodurch es an einer Grenzfläche zwischen Supraleiter und Normalleiter zur Bildung von ABS kommen kann. Die normalleitende Schicht soll die Dicke  $d_T$  haben, der Supraleiter unendlich dick sein. In Abbildung 2.16 ist die Situation für das Beispiel eines  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiters gezeigt. Ausschlaggebend für die Ausbildung von ABS sind der Einfallswinkel  $\theta$  der Elektronen und die Orientierung der Grenzfläche, die im Modell durch den Winkel  $\beta$  bestimmt ist (vgl. Abb. 2.12). Das im Normalleiter laufende Elektron wird am Supraleiter Andreev-reflektiert und läuft als Loch den Weg zurück (in Abbildung 2.16(a) oben dargestellt). An der Oberfläche kommt es zu einer normalen Reflexion, dann wiederum zur Andreev-Reflexion am Supraleiter (in Abbildung 2.16(a) unten dargestellt). Finden die beiden Andreev-Reflexionen unter dem Einfluss verschiedener Paarpotenziale statt ( $\Delta_+ \neq \Delta_-$ ), kommt es zur Bildung von ABS.

Analog zum Fall des S/N/S-Kontakts ist es möglich, eine Bedingung für die Energien der Quasiteilchenzustände zu formulieren. Hier wird die exponentielle Schreibweise gewählt:

$$1 - \exp\left(\frac{4id_T E_b}{\hbar v_F \cos \theta}\right) \cdot \Gamma_+ \Big|_{E=E_b} \cdot \Gamma_- \Big|_{E=E_b} \cdot \exp[\pm i(\phi_- - \phi_+)] = 0. \quad (2.42)$$

Dabei ist

$$\Gamma_{\pm} = \frac{h_{\pm}}{g_{\pm}} = \frac{|\Delta_{\pm}|}{E + \Omega_{\pm}} = \frac{E - \Omega_{\pm}}{|\Delta_{\pm}|}, \quad \Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta_{\pm}|^2} \quad \text{mit} \quad |E_b| < |\Delta_{\pm}|. \quad (2.43)$$

Im betrachteten Fall der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie soll die Grenzfläche um einen Winkel  $\beta$  gegenüber der  $a$ -Achse des Systems verkippt sein. Die beiden Paarpotenziale lauten dann für ein Elektron, das unter einem Winkel  $\theta$  auf die Grenzfläche trifft:

$$\begin{aligned} \Delta_+ &= \Delta_0 \cos[2(\theta - \beta)] \\ \Delta_- &= \Delta_0 \cos[2(\pi - \theta - \beta)] = \Delta_0 \cos[2(\theta + \beta)]. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Im Fall  $\beta = 0$  (Grenzfläche  $\parallel$  [100]) gilt  $\Delta_+ = \Delta_-$  für alle Winkel  $\theta$ , weshalb kein Unterschied zu den Zuständen in den oben diskutierten  $s$ -Wellen-Supraleitern besteht. Gilt jedoch  $\beta \neq 0$ , so haben die beteiligten Paarpotenziale verschiedene Vorzeichen, falls  $\pm\pi/4 - |\beta| < \theta < \pm\pi/4 + |\beta|$  zutrifft. Gleichung (2.42) ist für  $E_b = 0$  unabhängig von der Dicke des Normalleiters  $d_T$  erfüllt, so dass auch hier bei verschwindender Dicke der gebundene Zustand ebenfalls möglich ist. Dann vereinfacht sich Gleichung (2.42) zu:

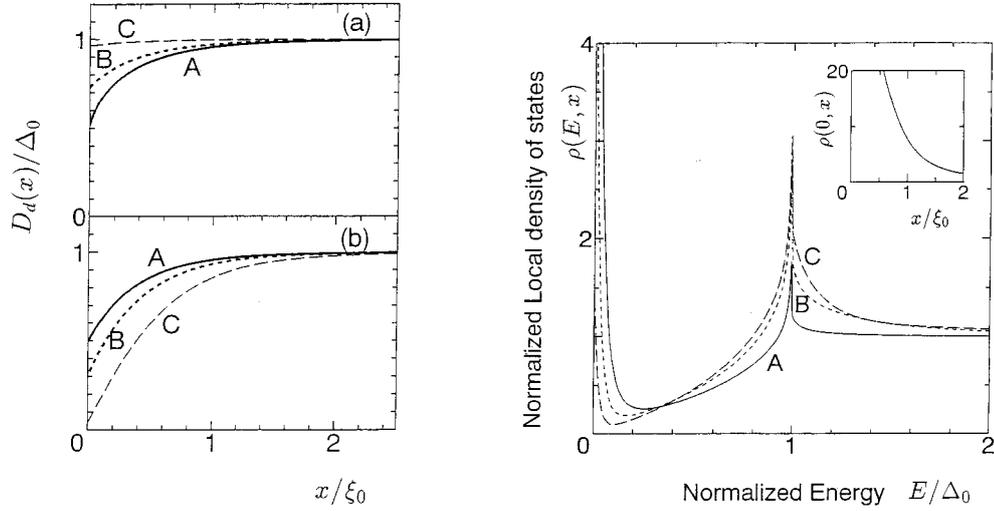
$$\Gamma_+ \Big|_{E=E_b} \Gamma_- \Big|_{E=E_b} \exp[\pm i(\phi_- - \phi_+)] = 1. \quad (2.45)$$

Falls diese Gleichung erfüllt ist, verschwindet der Nenner im Ausdruck für die Leitfähigkeit in Gleichung (2.34), wenn  $\sigma_N = 0$  gilt, also insbesondere für  $Z \rightarrow \infty$ . Daraus resultiert ein lokales Maximum in der Leitfähigkeit, welches für  $E = 0$  im folgenden als „Zero Bias Conductance Peak“ (ZBCP) bezeichnet wird.

Bereits im Jahr 1994 hat C.-R. Hu die ABS, von ihm als „Midgap States“ bezeichnet, in [34] beschrieben und als Ursache des ZBCP erkannt, der in Leitfähigkeitsspektren häufig beobachtet wurde. Zu diesem Zeitpunkt war die Symmetrie des Ordnungsparameters in lochdotierten Hochtemperatur-Supraleitern noch völlig unklar. Hu hatte eine neue Signatur des Vorzeichenwechsels der  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie gefunden. Noch im gleichen Jahr beschäftigten sich Yang und Hu [35] mit dem Einfluss von Störungen auf die Midgap States. Sie fanden heraus, dass Abweichungen der Oberfläche von der [110]-Fläche lediglich eine Abnahme des spektralen Gewichts der Zustände verursachten, aber kein unmittelbares Verschwinden. Den gleichen Effekt haben orthorhombische Verzerrungen der im Idealfall perfekt tetragonalen Gitterstruktur.

## 2.4.2 Lokale Zustandsdichte

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde der Ordnungsparameter im Supraleiter als räumlich konstant angenommen. Schon lange vor Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter war bekannt, dass ein  $p$ -Wellen-Ordnungsparameter an einer Oberfläche unterdrückt wird [36,37]. Dies trifft auch auf den Fall der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie zu. Die lokale Zustandsdichte an der Oberfläche lässt sich zum Beispiel mit quasiklassischen Greenschen Funktionen selbstkonsistent berechnen [27, 31, 38, 39]. Details sollen hier nicht diskutiert



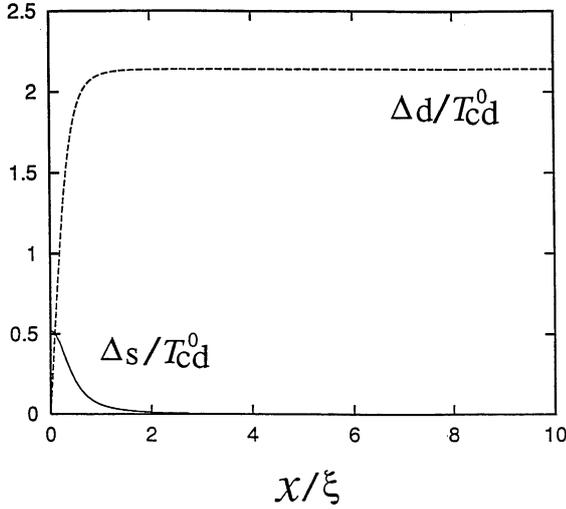
**Abbildung 2.17:** Links: Räumliche Variation des Paarpotenzials  $D_d(x)$  an einer (a) (100)-Oberfläche ( $\beta = 0$ ) und (b) (110)-Oberfläche ( $\beta = \pi/4$ ). Dabei ist für A:  $Z = 0$ , B:  $Z = 0.5$  und C:  $Z = 2.5$ . Rechts: Lokale Zustandsdichte für  $\beta = \pi/4$  und  $Z = 2.5$  an den Stellen A:  $x = 0$  (Grenzfläche), B:  $x = \xi_0$  und C:  $x = 2\xi_0$ . Der Einsatz zeigt die räumliche Abhängigkeit des ZBCP (aus [24]).

werden, einige Ergebnisse seien jedoch genannt. Für den Fall reiner  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie ergeben sich in Abhängigkeit des Barrierenparameters  $Z$  die in Abbildung 2.17 dargestellten Zustandsdichten und räumlichen Abhängigkeiten des Ordnungsparameters.

Für eine [100]-Oberfläche, also  $\beta = 0$ , verringert sich die Unterdrückung des Paarpotenzials mit zunehmender Barrierenhöhe. An einer [110]-Oberfläche ist das umgekehrt, für große Werte von  $Z$  ist das Paarpotenzial vollständig unterdrückt. Die Zustandsdichte nahe der Oberfläche zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei  $E = 0$ , das mit zunehmendem Abstand deutlich an spektralem Gewicht verliert. Der Peak bei  $E = \Delta_0$  wird hingegen größer, die Zustandsdichte nähert ihren Verlauf dem einer massiven Probe an. Die Unterdrückung des Ordnungsparameters gibt eventuell vorhandenen anderen Paarungsmechanismen die Möglichkeit, in der Grenzflächenregion in Erscheinung zu treten. Die wichtigen Konsequenzen dieses Szenarios für die Zustandsdichte und die Tunnelspektren sollen im Folgenden diskutiert werden.

### 2.4.3 Gebrochene Zeitumkehrsymmetrie

Theoretischen Vorhersagen zufolge ermöglicht die Unterdrückung des  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Ordnungsparameters nahe der Oberfläche eine Beimischung subdominanter Paarwechselwirkungen anderer Symmetrien [40–45]. Dabei kann es sich um eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung handeln, wie sie zum Beispiel in  $s$ -Wellen-Supraleitern existiert. Im Inneren der Probe ist die zweite Paarwechselwirkung unterdrückt, der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellenmechanismus dominiert die Paarbildung, wie Abbildung 2.18 zeigt. Außerdem



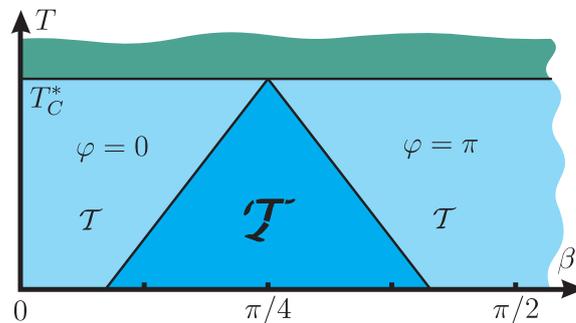
**Abbildung 2.18:** Ortsabhängigkeit der beiden koexistierenden Ordnungsparameter vom Abstand  $x$  von der Grenzfläche.  $x$  wird dabei in Einheiten der Kohärenzlänge  $\xi$  des Supraleiters gemessen.  $\Delta_d$  bezeichnet dabei den  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen- und  $\Delta_s$  den  $s$ -Wellen-Ordnungsparameter.  $T_{cd}^0$  ist die Sprungtemperatur des  $d_{x^2-y^2}$ -Wellenanteils (aus [40].)

ist die kritische Temperatur  $T_C^*$  der subdominanten Wechselwirkung kleiner als die der  $d_{x^2-y^2}$ -Welle. In den meisten Veröffentlichungen zu diesem Thema werden als Beispiele für Beimischungen imaginäre  $s$ - oder  $d_{xy}$ -Symmetrien diskutiert, also  $d_{x^2-y^2} + is$  beziehungsweise  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ . Dabei treten an der Oberfläche spontane Ströme auf [44], durch die eventuell vorhandenen ABS eine Doppler-Verschiebung erfahren. Dies beeinflusst die gemessenen Tunnelspektren [45].

Die zwei koexistierenden Ordnungsparameter haben untereinander eine Phasenverschiebung  $\varphi$ . Beträgt diese gerade 0 oder  $\pi$ , ist die Zeitumkehrsymmetrie  $\mathcal{T}$  erhalten, da in diesen Fällen nach der ersten Josephson-Gleichung

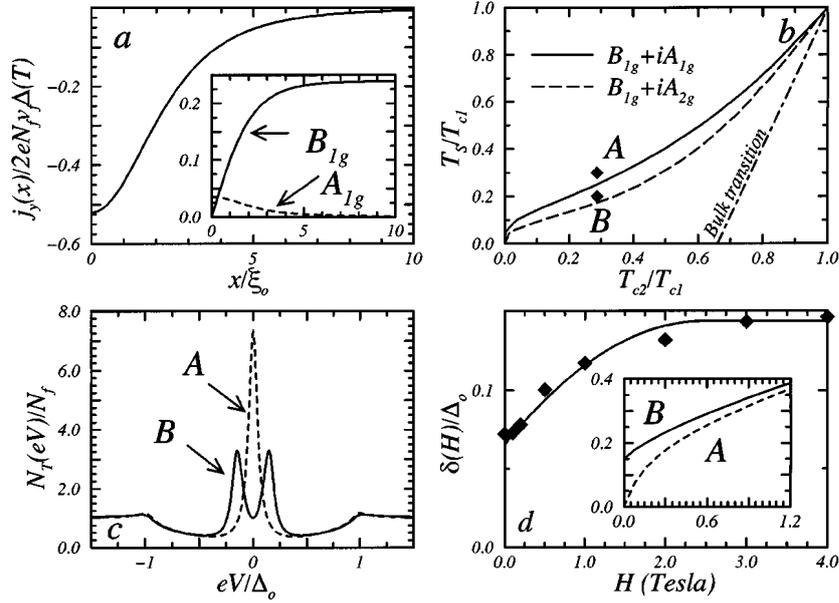
$$I = I_0 \sin \varphi \quad (2.46)$$

kein Strom fließt. Gilt jedoch  $0 < \varphi < \pi$ , bildet sich ein spontaner Strom an der Oberfläche des Supraleiters, woraus eine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie (BTRS<sup>1</sup>) resultiert. In



**Abbildung 2.19:** Schematisches Phasendiagramm der Temperaturabhängigkeit des Winkelbereichs, in dem ein BTRS-Zustand vorliegt (nach [46]).

<sup>1</sup>engl. Broken Time Reversal Symmetry



**Abbildung 2.20:** (a) Stromdichte der spontanen Oberflächen-Ströme in Einheiten der kritischen Stromdichte. Der Einsatz zeigt die konkurrierenden Ordnungsparameter an der Oberfläche, (b) Phasendiagramm für Koexistenz zwischen  $d_{x^2-y^2}$  und  $s$  ( $B_{1g} + iA_{1g}$ ) beziehungsweise  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$  ( $B_{1g} + iA_{2g}$ ), (c) Tunnelspektren an den Punkten A und B im Phasendiagramm und (d) Entwicklung der Aufspaltung im externen Magnetfeld für  $T \ll T_C^*$ . Der Einsatz zeigt die Magnetfeldabhängigkeit an den Punkten A und B im Phasendiagramm. Dabei entsprechen  $A_{1g}$  und  $B_{1g}$  der  $s$ - beziehungsweise  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie in anderer Notation. (aus [45]).

[46] haben Kuboki *et al.* den Proximity-Effekt zwischen einem  $s$ - und einem  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter in Abhängigkeit der Verkippung des  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Ordnungsparameters  $\beta$  untersucht. Da sich die Paarwechselwirkungen der beiden Elektroden in der Grenzflächenregion durch den Proximity-Effekt überlappen, ist die Situation äquivalent zu einem  $d_{x^2-y^2}$ -Supraleiter mit Beimischung einer  $s$ -Komponente an der Oberfläche. In einem Bereich um den Winkel  $\beta = \pi/4$  gilt gerade  $0 < \varphi < \pi$ , es fließt ein Suprastrom der die Zeitumkehrsymmetrie bricht. Der Winkelbereich, in dem dies zutrifft, ist temperaturabhängig, da die Amplitude des Ordnungsparameters mit fallender Temperatur wächst. Abbildung 2.19 zeigt ein Phasendiagramm für den Winkelbereich der Orientierungen  $\beta$ , in dem die Zeitumkehrsymmetrie gebrochen ist.

Fogelström *et al.* [45] haben den Einfluss von BTRS-Zuständen auf den ZBCP berechnet. Die beiden ABS für Stromtransport in den zwei möglichen Richtungen (vgl. Abbildung 2.16(b) und (c)) sind durch den Oberflächen-Strom, der durch die Phasendifferenz zwischen den konkurrierenden Ordnungsparametern entsteht, zu endlichen Energien Dopplerverschoben. Der ZBCP spaltet folglich in zwei Anteile auf. Ein zusätzliches, externes Magnetfeld verstärkt die Oberflächenströme und somit auch die Aufspaltung des

ZBCP. Abbildung 2.20 zeigt in (a) die Stromdichte der spontanen Oberflächenströme in Einheiten der kritischen Stromdichte des Supraleiters. (b) zeigt das Phasendiagramm für zwei mögliche Zustände von koexistierenden Paarwechselwirkungen, (c) die Tunnelspektren an den Punkten  $A$  und  $B$ . Das Spektrum im Mischzustand zeigt eine Aufspaltung des ZBCP. Teilbild (d) zeigt die Entwicklung der Aufspaltung unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfelds. Dabei ist als kritisches Feld  $H_C^* = 2.5$  T gesetzt worden. Oberhalb dieses Felds ist der subdominante Ordnungsparameter unterdrückt und die Aufspaltung sättigt. Der Einsatz in (d) zeigt einen Vergleich der Aufspaltungen an den Punkten  $A$  und  $B$  im Phasendiagramm 2.20(b). Im reinen  $d_{x^2-y^2}$ -Zustand bei Punkt  $A$  ist keine Aufspaltung im Nullfeld vorhanden [45].

#### 2.4.4 Einfluss von Magnetfeldern

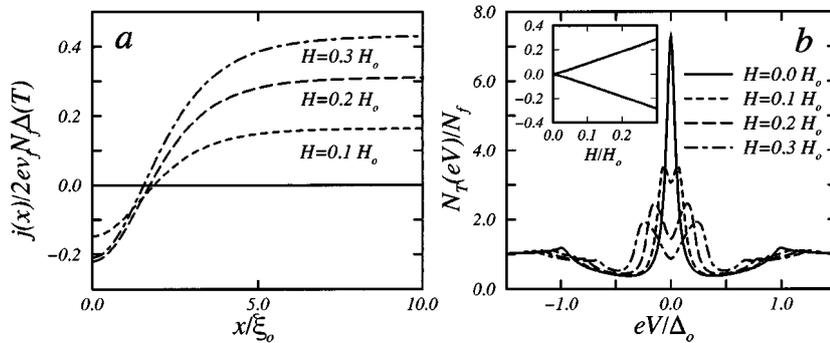
Den gleichen Effekt wie eine Mischung mehrerer Paarpotenziale hat auch ein externes Magnetfeld auf die ABS. Es erzeugt einen Strom an der Oberfläche im Bereich der Eindringtiefe  $\lambda$ , der zur Aufspaltung der Andreev-Zustände führt, also zur Aufspaltung des ZBCP. Fogelström *et al.* haben in [45] ein Modell für dieses Szenario vorgeschlagen, das hier kurz erläutert werden soll. Der Impuls des Kondensats wird durch das Magnetfeld um das Vektorpotenzial  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  zu

$$\mathbf{p}_S = \frac{\hbar}{2} \nabla \varphi - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

modifiziert. Dabei ist  $\varphi$  die Phase des supraleitenden Zustands. Es ergibt sich eine Doppler-Verschiebung der Quasiteilchenzustände der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_F$

$$\delta_D = \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{p}_S. \quad (2.48)$$

Anregungen, die sich in Richtung der Abschirmströme bewegen, erfahren einen Energiegewinn, während die entgegengesetzt fließenden Quasiteilchen zu geringeren Energien verschoben werden. Abbildung 2.21 zeigt in (a) die Stromdichte in Abhängigkeit des



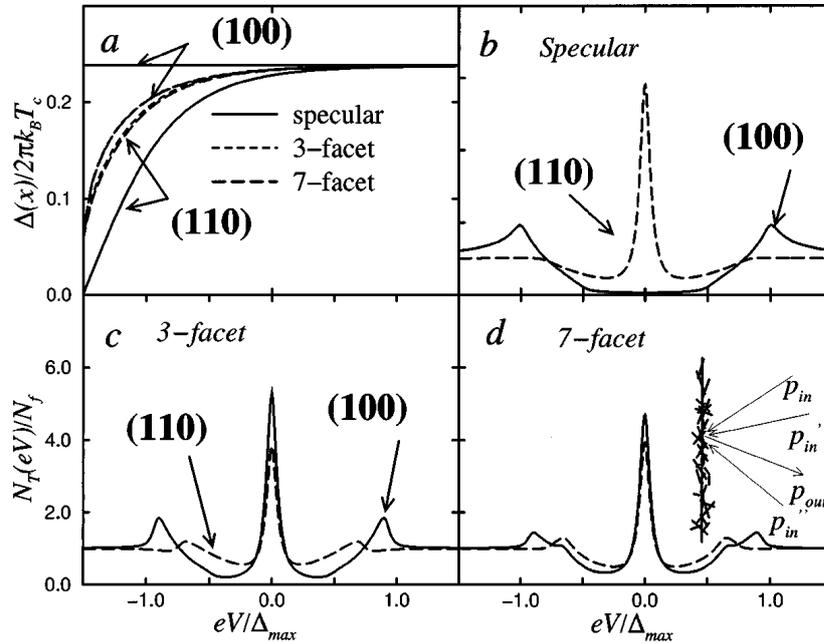
**Abbildung 2.21:** (a) Stromdichte an der Oberfläche bei verschiedenen Magnetfeldern, (b) Zustandsdichten für  $T = 0.3 T_C$ , im Einsatz die Aufspaltung des ZBCP (aus [45]).

Abstands zur Oberfläche für verschiedene Magnetfelder, in (b) die zugehörigen Zustandsdichten. Die Ergebnisse basieren auf einer selbstkonsistenten Bestimmung der Größen. Im Bereich  $\xi \ll x \ll \lambda$  wird der Strom durch das Paarkondensat getragen, er entspricht dem Abschirmstrom nach London  $j \simeq (c/4\pi)H/\lambda$ . In der Oberflächenregion  $x \leq \xi$  findet der Transport durch ABS statt, der resultierende Strom fließt entgegengesetzt zum London-Strom (Anti-Meissner-Effekt). Die Aufspaltung des ZBCP wächst bei kleinen Feldern linear mit steigendem Magnetfeld, wie der Einsatz in Abbildung 2.21(b) zeigt.

### 2.4.5 Oberflächenrauigkeit

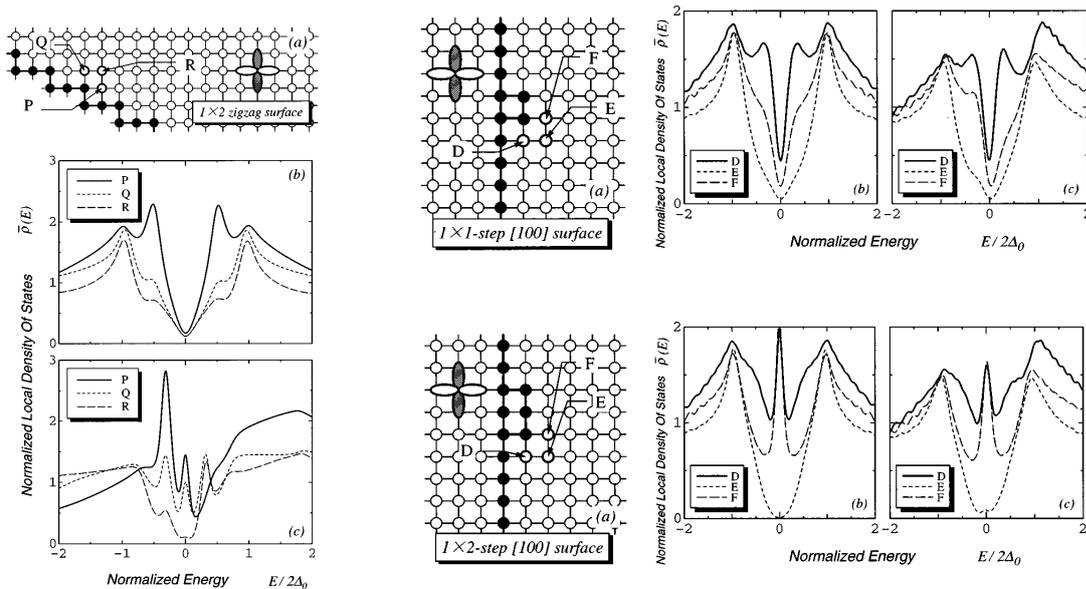
In der vorangegangenen Diskussion wurde die Grenz- beziehungsweise Oberfläche immer als perfekt angenommen, was selbstverständlich in realen Systemen nicht der Fall ist. Es gibt Ansätze, mit denen die bestehende Theorie um eine realistischere Darstellung der Oberfläche erweitert werden kann.

Als ein wichtiges Merkmal einer realen Oberfläche wird der Einfluss von Rauigkeit diskutiert. An einer rauen Oberfläche ist die Impulskomponente in der Ebene bei einem Streuprozess nicht mehr konstant, die Reflexion ist also nicht spiegelnd. Da die Kohärenzlänge in Hochtemperatur-Supraleitern nahe der Größenordnung der Gitterkonstanten in diesen Materialien liegt, haben Rauigkeiten dieser Dimension bereits einen Ein-



**Abbildung 2.22:** (a)  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter an Oberflächen verschiedener Orientierung und Rauigkeit. (b) Tunnelspektrum einer atomar glatten Oberfläche. Bei (100)-Orientierung tritt kein ZBCP auf. (c), (d) An facettierten Oberflächen werden sowohl bei (100)-, als auch bei (110)-Orientierung ZBCP beobachtet (aus [45]).

fluss auf die Quasiteilchenzustände. Fogelström *et al.* haben in [45] Tunnelcharakteristika einer rauhen mit einer atomar glatten Oberfläche verglichen. Die Rauigkeit wurde dabei als Verteilung mikroskopischer, gegenüber der Oberfläche missorientierter Facetten modelliert. Während ein  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Ordnungsparameter an einer glatten (110)-Oberfläche stark unterdrückt ist, ist diese Unterdrückung an einer facettierten Oberfläche gleicher Orientierung reduziert. Eine glatte (100)-Oberfläche hingegen hat keinen paarbrechenden Einfluss, der Ordnungsparameter wird nicht unterdrückt. Dies ist in Abbildung 2.22(a) für zwei unterschiedliche Rauigkeiten dargestellt. Anders stellt sich die Situation an der rauhen Oberfläche dar. Hier findet eine Unterdrückung statt, deren Stärke mit der an einer rauhen (110)-Oberfläche vergleichbar ist. Durch die Rauigkeit werden die beobachteten Effekte folglich nahezu unabhängig von der Orientierung der Grenzfläche. Dies wird auch bei der Betrachtung der Tunnelspektren von entsprechenden Oberflächen in Abbildung 2.22(c) und (d) deutlich, wo an nominell (100)-orientierten, rauhen Oberflächen ZBCP auftreten können, was bei der atomar glatten Oberfläche in Abbildung 2.22(b) nicht der Fall ist.



**Abbildung 2.23:** (a) Raue Oberflächen unterschiedlicher Orientierungen mit (b) und (c) lokalen Zustandsdichten an jeweils drei Punkten im Gitter zu zwei verschiedenen Dichten der Ladungsträger (aus [47]).

Ein Modell, das konkrete Gitterkonfigurationen an der Oberfläche berücksichtigt [47], bietet für den Fall der Hochtemperatur-Supraleiter Vorteile gegenüber einem quasiklassischen Ansatz, in dem ein stochastischer Streuprozess an der Oberfläche betrachtet wird [48]. Tanuma *et al.* [47] verwenden ein erweitertes Hubbard-Modell, im dem die Oberfläche durch Störstellen dargestellt wird. Dazu werden auf den entsprechenden Gitterplätzen starke Potenziale platziert. Eine definiert gewählte Anordnung dieser Störstellen stellt eine spezifische Oberfläche dar. Für ebene Oberflächen liefert das Modell die aus der quasiklassischen Theorie bekannten lokalen Zustandsdichten, die im Fall einer (110)-Oberfläche einen ZBCP zeigen. In Abbildung 2.23 sind einige Beispiele für raue Ober-

flächen mit den zugehörigen lokalen Zustandsdichten dargestellt. Der starke Einfluss der Beschaffenheit der Oberfläche auf die Zustandsdichte, und damit auch auf die Tunnelspektren, wird dabei deutlich. Besonders erwähnt werden sollen die Fälle der nominell (110)-orientierten Oberfläche, die keinen ZBCP zeigt (links), während eine (100)-Oberfläche dies aufgrund einer  $1 \times 2$ -Stufe tut (rechts unten). Die  $1 \times 1$ -Stufe im Bild darüber erzeugt eine völlig andere lokale Zustandsdichte, obwohl sich die beiden Stufen-Defekte naiv betrachtet sehr ähnlich sind. Ebenfalls wird in den Spektren der Einfluss der Ladungsträgerdichte deutlich, der im linken unteren, beziehungsweise den jeweils rechten Spektren dargestellt ist.

## 2.5 Anderson-Appelbaum-Modell

In den 60er Jahren wurden in zahlreichen Experimenten die Eigenschaften verschiedener Tunnelsysteme untersucht. Dabei traten häufig Anomalien bei  $U = 0$  auf, die sich sowohl in einem Minimum, als auch einem Maximum in der Leitfähigkeit äußerten. Beobachtet wurden sie in verschiedenen Materialsystemen, so zum Beispiel III-V-Halbleiter-Dioden [49–51] und N/I/N-Kontakten [52, 53]. Ein Modell zur Beschreibung der Anomalien wurde 1966 von Anderson [54] und Appelbaum [55] vorgeschlagen. Es beschreibt resonante Streuung an magnetischen Verunreinigungen in der Barriere, die beobachteten Effekte geben folglich keine Hinweise auf die physikalischen Eigenschaften der Elektroden. Der Leitwert setzt sich für kleine Spannungen aus drei Beiträgen zusammen

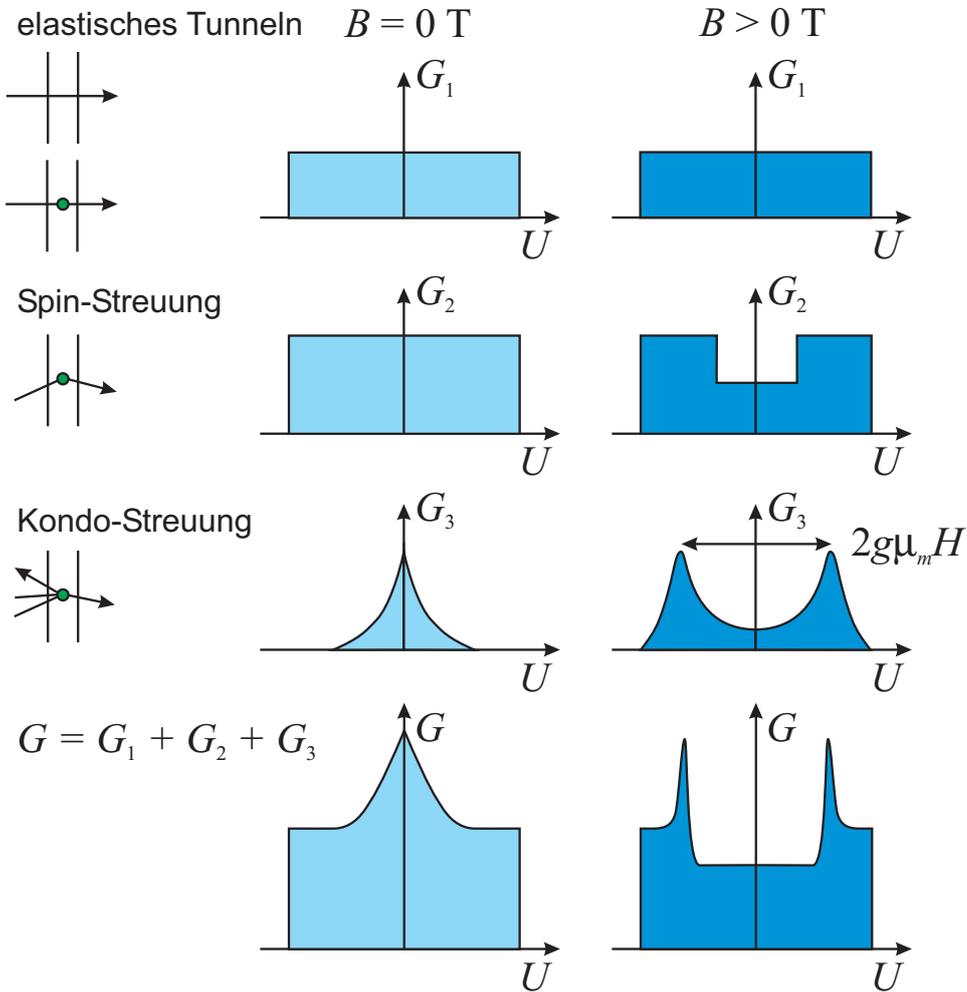
$$G = G_1 + G_2 + G_3, \quad (2.49)$$

die im Folgenden kurz erläutert und in Abbildung 2.24 schematisch dargestellt werden. Dabei ist vor allem die Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld von Interesse:

$G_1$  beschreibt direktes Tunneln und elastisches Tunneln über einen lokalisierten Zwischenzustand. Dieser Beitrag ergibt eine von der angelegten Spannung unabhängige Leitfähigkeit. Da keine Spin-Wechselwirkung stattfindet, ist der Beitrag im äußeren Magnetfeld ebenfalls konstant bezüglich der angelegten Spannung.

$G_2$  bringt zusätzlich Spin-Umklapp-Streuung in den Tunnelprozess ein. Ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfelds ergibt sich ebenfalls ein spannungsunabhängiger Beitrag zur Leitfähigkeit des Kontakts. Im äußeren Magnetfeld ergibt sich jedoch aus der Wechselwirkung der Spins von tunnelndem Teilchen und lokalisiertem Zustand eine Lücke in der Leitfähigkeit. Die Zeeman-Aufspaltung  $\delta = g\mu_B B$  der Energieniveaus des lokalisierten Zustands ermöglicht Umklapp-Streuung nur, falls  $|eU| > \delta$  gilt. Die Breite der zu erwartenden Lücke um  $U = 0$  beträgt folglich  $2\delta$ .

$G_3$  beschreibt den Einfluss von Kondo-Streuung [56]. Magnetische Verunreinigungen können ein Elektron durch ihr Austauschfeld auch zurückstreuen. Kommt es dabei zu Interferenz zwischen transmittierten und rückgestreuten Elektronen, öffnet sich



**Abbildung 2.24:** Leitfähigkeitskanäle im Anderson-Appelbaum-Modell.

ein zusätzlicher Leitungskanal, der zu einem logarithmischen Peak bei  $U = 0$  in der Leitfähigkeit führt:

$$G_3 \propto \ln \left( \frac{E_c}{|eU| + nk_B T} \right). \quad (2.50)$$

Dabei ist  $E_c$  eine obere Energiegrenze,  $T$  die Temperatur und  $n = 1.35$  [57]. Ein Magnetfeld spaltet diesen Peak in zwei Peaks im Abstand  $2\delta$  auf.

Das Anderson-Appelbaum-Modell wurde bis Mitte der neunziger Jahre zur Erklärung der in unterschiedlichen Systemen mit Hochtemperatur-Supraleitern beobachteten ZBCP herangezogen [57]. Die im Magnetfeld beobachteten Aufspaltungen des ZBCP konnten aber im Fall von HTSL nicht mit dem Modell in Einklang gebracht werden.

---

## Theoretische Modelle zu Supraleiter/Ferromagnet-Kontakten

---

Im vorangegangenen Kapitel wurden die theoretischen Grundlagen des Transports über Grenzflächen in Strukturen aus Hochtemperatur-Supraleitern und Normalleitern diskutiert. Es stellt sich nun die Frage, welchen Effekt das Ersetzen der vorher nicht-magnetischen, normalleitenden Elektrode durch einen Ferromagneten hat. Der Einfluss von Spinpolarisation und Austausch-Wechselwirkung auf die Transporteigenschaften soll im Folgenden diskutiert werden. Naiv betrachtet sind Ferromagnetismus und Supraleitung komplementäre Phänomene, da sie versuchen, die Spins der Elektronen auf unterschiedliche Weise auszurichten. Dies gilt natürlich nur im Fall eines Singulett-Paarungsmechanismus im Supraleiter, der zwei Elektronen mit antiparallelem Spin zu einem Cooper-Paar verbindet. Eine ausreichend starke Austausch-Wechselwirkung verhindert die Paarbildung, folglich können Supraleiter nicht zugleich ferromagnetisch sein. In der Betrachtung von Tunnelprozessen muss nun im Gegensatz zu Kapitel 2 der Spin der Quasiteilchen berücksichtigt werden, ebenso das Austauschfeld im Ferromagneten beziehungsweise der Barriere und die Spinpolarisation. Auch hier ergeben sich für Supraleiter mit  $s$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie des Ordnungsparameters unterschiedliche Effekte, die in diesem Kapitel mit Schwerpunkt auf dem Fall der  $d_{x^2-y^2}$ -Welle diskutiert werden sollen.

### 3.1 Ferromagneten und klassische Supraleiter

Die Tunnelspektroskopie an S/I/F-Kontakten mit klassischen Supraleitern kann zur Ermittlung der Spinpolarisation des ferromagnetischen Materials verwendet werden. Seit der Einführung dieser Methode im Jahr 1971 von Tedrow *et al.* [6], wurden zahlreiche ferromagnetische Metalle mit Tunnelkontakten aus Aluminium untersucht [10]. Die Spinpolarisation eines Ferromagneten ist definiert als

$$P \equiv \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = 2a - 1. \quad (3.1)$$

Dabei sind  $N_{\uparrow}$  und  $N_{\downarrow}$  die Zustandsdichten der Spin-Up- und -Down-Elektronen und  $a = N_{\uparrow}/(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$  der Anteil der  $\uparrow$ -Elektronen an der Fermi-Kante. Es ergibt sich unter Vernachlässigung von Spin-Flip-Tunnelprozessen und der Annahme, dass der Supraleiter

für beide Spinrichtungen identische Zustandsdichten hat,

$$G_{SF} \propto a \int_{-\infty}^{\infty} dE N_s(E + \mu_B H) \frac{\partial}{\partial U} f_T(E - eU) + (1 - a) \int_{-\infty}^{\infty} dE N_s(E - \mu_B H) \frac{\partial}{\partial U} f_T(E - eU) \quad (3.2)$$

für die Leitfähigkeit des Kontakts. Der Term  $\mu_B H$  berücksichtigt analog zu Abschnitt 2.1.2 die Zeeman-Aufspaltung der Zustandsdichte im Supraleiter. Aus den gemessenen Tunnelspektren lässt sich die Spinpolarisation ermitteln, die Analyse der Spektren ist in [10] erläutert.

### 3.1.1 BTK-Theorie und Spinpolarisation

Die bisherigen Betrachtungen zu reinen Tunnelkontakten haben nur für hohe Barrieren, also  $Z \gg 1$  Gültigkeit. Bei hoher Transparenz hingegen ist wieder die Andreev-Reflexion zu berücksichtigen. Es ist leicht einzusehen, dass eine Spinpolarisation von 100% die Andreev-Reflexion vollständig unterdrückt. So kann ein einfallendes Elektron mit  $\uparrow$  kein freies Elektron mit  $\downarrow$  bei der Fermi-Energie finden, um ein Cooper-Paar zu bilden. Es sind keine Minoritätsladungsträger im Ferromagneten vorhanden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch einen Vergleich zwischen der Situation mit  $P = 0$  und  $P = 100\%$ . Für  $P = 0$  erhöht sich die Leitfähigkeit aufgrund der Andreev-Reflexion innerhalb der Energielücke um einen Faktor 2. Bei  $P = 100\%$  hingegen sinkt sie wegen der unterdrückten Andreev-Reflexion auf 0.

Basierend auf der BTK-Theorie (vgl. 2.3) haben de Jong *et al.* in [59] den Einfluss von Andreev-Streuung auf die Leitfähigkeit von S/F-Punktkontakten behandelt. Unter Vernachlässigung von Spin-Flip-Streuung zerfällt die BdG-Gleichung 2.17 in zwei unabhängige Anteile der beiden Spinkanäle  $(u_\uparrow(x), v_\downarrow(x))$  und  $(u_\downarrow(x), v_\uparrow(x))$ :

$$\begin{pmatrix} H_0(x) - \chi h(x) & \Delta(x) \\ \Delta^*(x) & -(H_0(x) + \chi h(x)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_s(x) \\ v_{\bar{s}}(x) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u_s(x) \\ v_{\bar{s}}(x) \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

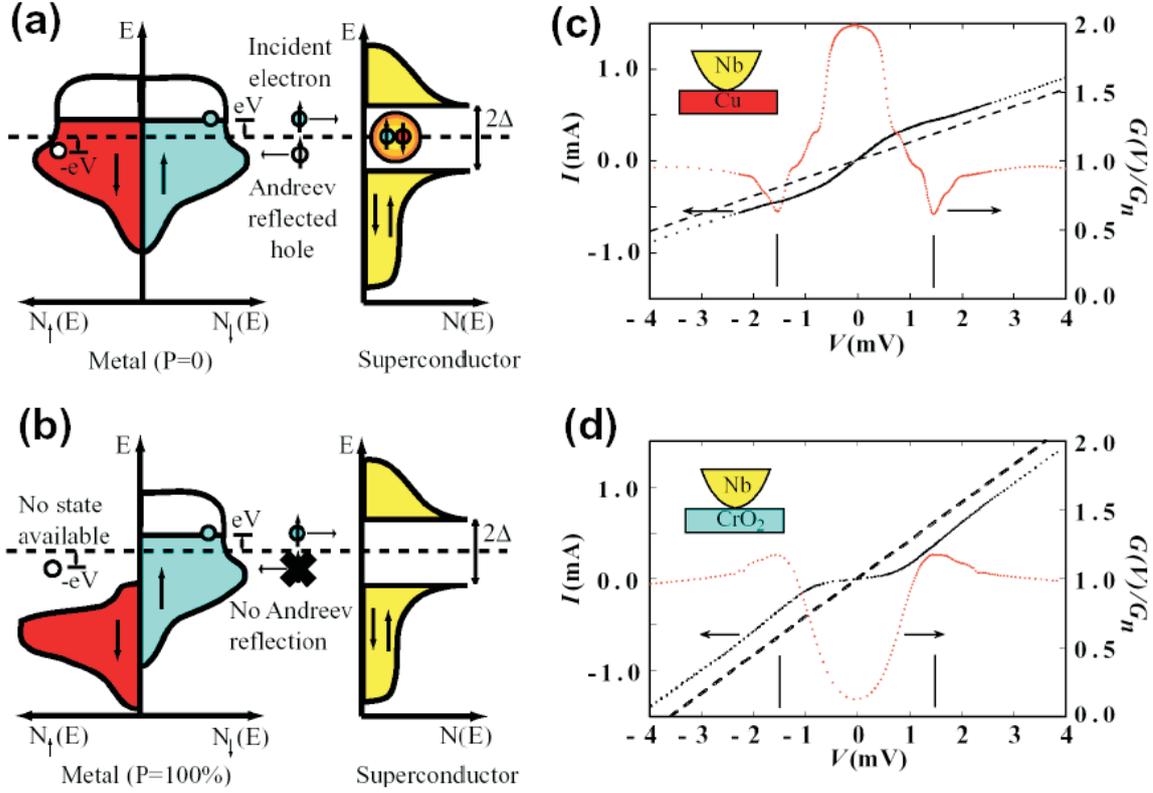
Dabei ist  $h(x)$  die Austausch-Energie im Ferromagneten. Für die Spinkanäle  $s = \uparrow$ , beziehungsweise  $\downarrow$  gilt  $\chi = +1$ , beziehungsweise  $\chi = -1$ .  $\bar{s}$  bezeichnet den zu  $s$  entgegengesetzten Spin. Für das Paarpotenzial gilt  $\Delta(x) = \Delta_0 \Theta(x)$ , analog für die Austauschenergie  $h(x) = h_0 \Theta(-x)$  mit der Stufenfunktion  $\Theta$ . Für den Hamilton-Operator gilt, wie schon in Abschnitt 2.3

$$H_0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - E_F + V(x) \quad (3.4)$$

mit dem  $\delta$ -förmigen Potenzial  $V(x) = H\delta(x)$ . Dabei wird angenommen, dass die Fermi-Energie  $E_F$  in beiden Elektroden gleich groß ist.

Semiklassische Überlegungen ergeben nach der Landauer-Formel für F/N-Punktkontakte bei  $T = 0$

$$\sigma_{NF} = \frac{e}{h^2} (n_\downarrow + n_\uparrow) \quad (3.5)$$



**Abbildung 3.1:** Andreev-Reflexion an (a) einer S/N-Grenzfläche, (b) an einer S/F-Grenzfläche. In (c) und (d) sind die jeweils zugehörigen Kennlinien und Leitfähigkeitsspektren gezeigt (aus [58]).

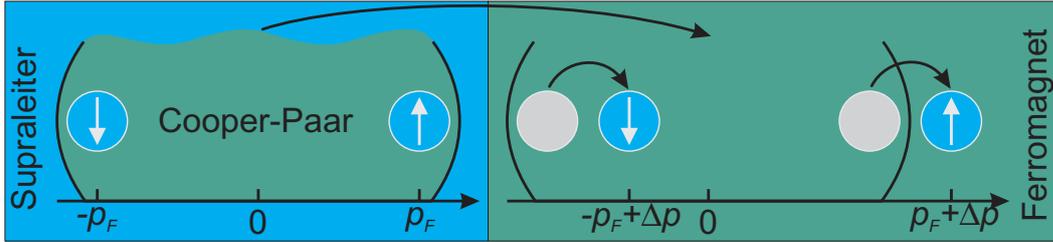
für die Leitfähigkeit.  $n_{\downarrow(\uparrow)}$  ist dabei die Anzahl der Spinkanäle der jeweiligen Ausrichtung mit  $n_{\downarrow} > n_{\uparrow}$ . Im supraleitenden Zustand werden alle Elektronen aus  $n_{\downarrow}$  vollständig Andreev-reflektiert, ergeben also einen Beitrag von  $2e$  pro einfallendem Elektron. Aus  $n_{\uparrow}$  kann wegen der kleineren Zustandsdichte für  $\downarrow$ -Elektronen allerdings nur ein Anteil von  $n_{\downarrow}/n_{\uparrow}$  Andreev-reflektiert werden. Dann ergibt sich für die Leitfähigkeit

$$\sigma_{SF} = 4 \frac{e}{h^2} n_{\downarrow}. \quad (3.6)$$

### 3.1.2 Proximity-Effekt mit Ferromagneten

Bevor die Quasiteilchenzustände in Systemen mit Hochtemperatur-Supraleitern diskutiert werden, soll noch eine kurze Einführung in den anomalen Proximity-Effekt in S/F-Strukturen gegeben werden. Larkin und Ovchinnikov [60], sowie unabhängig davon Fulde und Ferrel [61] haben gezeigt, dass Cooper-Paare existieren können, auch wenn die Entartung der Energieniveaus an der Fermi-Energie, zum Beispiel durch ein Austauschfeld, aufgehoben ist (LOFF-Zustand). Die Situation ist intensiv an Bilagen aus supraleitenden und magnetischen Schichten, sowie künstlichen Überstrukturen, theoretisch [62–67]

und experimentell [68–76] untersucht worden. Eine aktuelle Übersicht ist in [77] gegeben. Ein anschauliches Bild des Einflusses einer Austauschwechselwirkung auf den Proximity-Effekt haben Demler *et al.* 1997 vorgestellt [71]. Die Energie der Elektronen eines Cooper-Paares wird beim Eindringen in den Ferromagneten durch das Austauschfeld verändert. Das Elektron mit zum Feld parallelem Spin erfährt eine Absenkung der Energie um  $h_0$ ,



**Abbildung 3.2:** Cooper-Paar beim Transfer in einen Ferromagneten, mit  $\Delta p = h_0/v_F$  (nach [71]).

das mit antiparallelem Spin eine Erhöhung um denselben Betrag, wie Abbildung 3.2 schematisch darstellt. Zur Erhaltung der Gesamtenergie müssen beide Elektronen ihre Energie entsprechend

$$\left| \frac{p'^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} \right| = h_0 \quad (3.7)$$

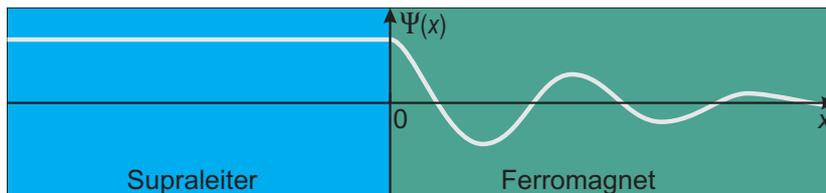
ändern. Dabei sind  $p$  und  $p'$  die Impulse eines Elektrons vor und nach dem Transfer in den Ferromagneten. Dadurch erhält das Cooper-Paar einen Impuls der Größe

$$Q = \frac{2h_0}{v_F}, \quad (3.8)$$

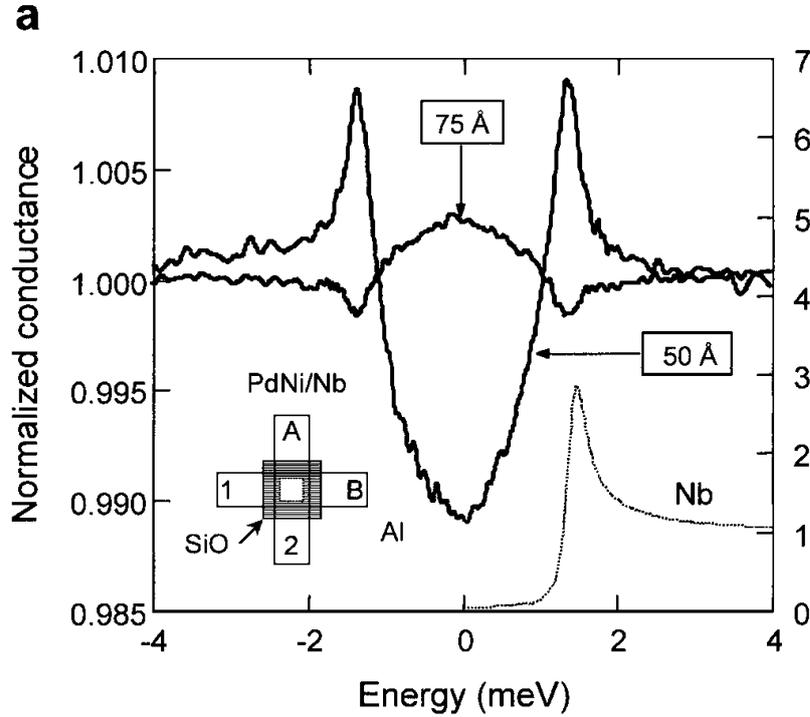
wobei  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit in der ferromagnetischen Elektrode ist. Das Paarpotenzial wird dadurch gemäß

$$\Psi(x) = \Psi_P(x) e^{\frac{iQx}{\hbar}} \quad (3.9)$$

modifiziert. Dabei ist  $\Psi_P$  das durch den Proximity-Effekt abklingende Paarpotenzial und  $x$  parallel zur Normalen der Grenzfläche. Entsprechendes gilt für ein Cooper-Paar mit umgekehrten Richtungen der Elektronenspins, es erhält den Impuls  $-Q$  und das Paarpotenzial



**Abbildung 3.3:** Proximity-Effekt an einer S/F-Grenzfläche: Oszillation des Ordnungsparameters.



**Abbildung 3.4:** Die Leitfähigkeitsspektren von zwei Al/AIO<sub>3</sub>/PdNi/Nb-Tunnelkontakten mit unterschiedlicher Dicke der PdNi-Schicht zeigen die im Ferromagneten induzierte supraleitende Zustandsdichte im Vergleich zu der einer Nb-Schicht (aus [74]).

den Faktor  $\exp(-iQx/\hbar)$ . Werden nun beide Cooper-Paare zu einem Spin-Singulett zusammengefasst ergibt sich für das Paarpotenzial

$$\Psi_F(x) = \frac{1}{2}\Psi_P(x) \left( e^{\frac{iQx}{\hbar}} + e^{-\frac{iQx}{\hbar}} \right) \quad (3.10)$$

$$= \Psi_P(x) \cos(Qx/\hbar). \quad (3.11)$$

Wie Abbildung 3.3 zeigt, gibt es zusätzlich zur abnehmenden Amplitude eine durch den  $\cos$ -Term beschriebene, räumliche Oszillation in der magnetischen Elektrode auf der Längenskala der Kohärenzlänge im Ferromagneten  $\xi_F$  [74]. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die induzierte Zustandsdichte im Ferromagneten, wie Abbildung 3.4 am Beispiel zweier Al/AIO<sub>3</sub>/PdNi/Nb-Tunnelkontakte mit unterschiedlicher Dicke der PdNi-Schicht zeigt [74]. Im „0“-Zustand (50 Å), das heißt für  $\Psi > 0$ , ergibt sich eine BCS-Zustandsdichte mit Kohärenz-Peaks bei  $|E| = \Delta_0$ . Falls  $\Psi < 0$  gilt („ $\pi$ “-Zustand, 75 Å) erscheint die Zustandsdichte an der Leitwert= 1-Achse gespiegelt. Zum Vergleich ist rechts unten die Zustandsdichte des Nb-Films gezeigt.

In Mehrfach-Schichten aus zwei supraleitenden Elektroden mit einer ferromagnetischen Zwischenschicht (S/F/S) lassen sich mit dem Proximity-Effekt durch geeignete Wahl der Dicke der Barriere verschiedene Phasendifferenzen zwischen den Supraleitern realisieren.

Im Fall einer Josephson-Kopplung zwischen den Elektroden ist für die Phasendifferenzen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \pi$  der Strom gemäß der ersten Josephson-Gleichung

$$I = I_0 \sin \varphi \quad (3.12)$$

gerade Null. Eine Phasendifferenz zwischen 0 und  $\pi$  erzeugt einen Strom von Cooper-Paaren, für Phasendifferenzen zwischen  $\pi$  und  $2\pi$  fließt er in entgegengesetzter Richtung („positiver“ und „negativer“ Josephson-Strom). Es lässt sich zeigen, dass in einem S/F/S-Kontakt entsprechender Dicke durch den Wechsel des Vorzeichen des Paarpotenzials innerhalb der Barriere die Energie des Grundzustands gerade für  $\varphi = \pi$  minimal wird [78]. Dieser so genannte „ $\pi$ “-Kontakt wurde in [79] erstmals theoretisch beschrieben, allerdings für einen Josephson-Kontakt mit magnetischen Verunreinigungen in der Barriere. S/F/S-Strukturen werden in [77, 80] detailliert diskutiert.

### 3.2 Ferromagneten und Hochtemperatur-Supraleiter

Zur Behandlung von Kontakten mit Hochtemperatur-Supraleitern ist wie in Kapitel 2 die Anisotropie des Ordnungsparameters zu berücksichtigen. Zhu *et al.* haben in [81] die Theorie von de Jong *et al.* [59] (vgl. Abschnitt 3.1) dementsprechend erweitert. Wie zuvor wird für die Austauschenergie  $h(x) = h_0 \Theta(-x)$  mit der Stufenfunktion  $\Theta$  angenommen, der Hamilton-Operator und das Barrieren-Potenzial sind ebenso wie oben definiert. Für das Paarpotenzial ist die Winkelabhängigkeit im  $k$ -Raum zu berücksichtigen. Es wird  $\Delta(x, \mathbf{k}) = \Delta(\mathbf{k}) \Theta(x)$  angenommen. In Abbildung 3.5 wird der Streuprozess schematisch dargestellt. An einer idealen Grenzfläche ist die Translationsinvarianz bezüglich der  $y$ -Richtung erhalten, gleiches gilt für die  $y$ -Komponente der Wellenvektoren

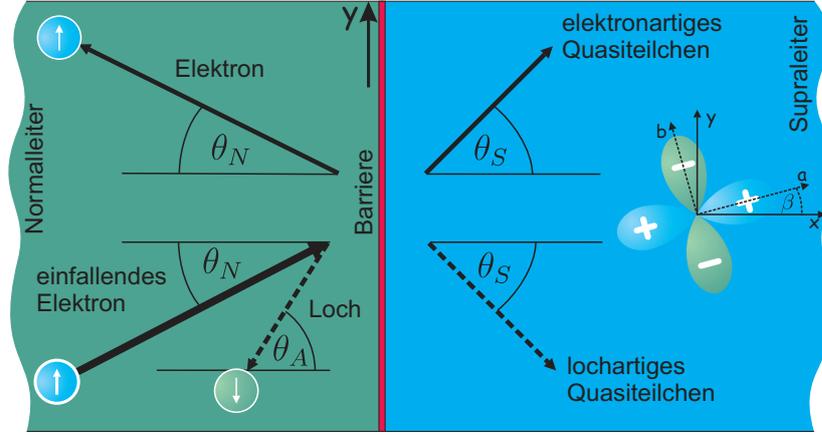
$$k_{N,s} \sin \theta_N = k_{N,\bar{s}} \sin \theta_A = k_S \sin \theta_S. \quad (3.13)$$

Dabei ist  $s = \uparrow$  beziehungsweise  $\downarrow$ ,  $\bar{s}$  der entsprechend umgekehrte Spin.  $k_{N,s}$  ist der Betrag des Wellenvektors des einfallenden, beziehungsweise normal reflektierten Elektrons und  $k_{N,\bar{s}}$  der des Andreev-reflektierten Lochs,  $k_S$  beschreibt die entsprechenden Quasiteilchen. Ein Austauschfeld hebt die Entartung der Spin-Bänder auf, so dass  $k_{N,s} \neq k_{N,\bar{s}}$  gilt. Aus Gleichung (3.13) folgt dann  $\theta_N \neq \theta_A$ . Dies ist ein fundamentaler Unterschied zur Situation ohne Austauschfeld, die Retro-Reflektivität des Andreev-Prozesses ist gebrochen.

In der weiteren Diskussion soll zunächst  $\theta \equiv \theta_N = \theta_S$  gelten. Für elektron- und lochartige Quasiteilchen existieren wieder zwei effektive Paarpotenziale

$$\Delta_{\pm} = \Delta_0 \cos(2\theta \mp \beta). \quad (3.14)$$

Dabei können sowohl Amplitude, als auch Phase des Paarpotenzials verschieden sein. Für  $\beta = \theta = \pi/4$  ergibt sich eine Phasendifferenz von  $\pi$  zwischen den Potenzialen, für  $\beta = \theta = 0$  beträgt sie Null. Letzterer Fall ist äquivalent zu einem Ordnungsparameter mit  $s$ -Wellensymmetrie.



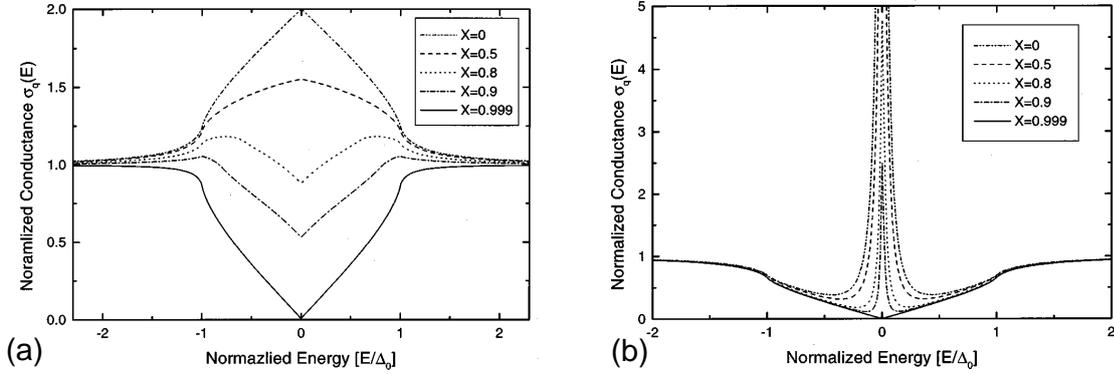
**Abbildung 3.5:** Streuprozesse an einer F/I/S-Grenzfläche. Wegen der Austausch-Wechselwirkung ist die Andreev-Streuung nicht mehr retro-reflektiv.

Unter der Annahme gleicher Fermi-Energien in den Elektroden ergeben sich durch Lösen der BdG-Gleichung analog zu Abschnitt 2.4 die Streuamplituden für die vier beteiligten Prozesse, die hier nicht angegeben werden sollen [81]. Für die Leitfähigkeit der Spin-Kanäle ergibt sich:

$$\sigma_s = \frac{e^2}{h} \left( 1 + \frac{k_{N,\bar{s}}}{k_{N,s}} |a_{\bar{s}s}|^2 - |b_{ss}|^2 \right). \quad (3.15)$$

Dabei ist  $a_{\bar{s}s}$  der Koeffizient der Andreev-Reflexion,  $b_{ss}$  beschreibt die normale Reflexion. Der Quotient vor  $a_{\bar{s}s}$  zeigt, dass einfallendes Elektron und Andreev-reflektiertes Loch unterschiedlichen, in diesem Fall nicht mehr entarteten Spin-Bändern angehören. Die gesamte Leitfähigkeit ist die Summe der Spin-Kanäle  $\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}$ . Zu erwähnen ist noch, dass in [81] der Verlust der Retro-Reflektivität des Andreev-Prozesses, der aus Gleichung (3.13) folgt, nicht berücksichtigt wurde.

In [82] haben Kashiwaya *et al.* die Theorie erweitert und die Leitfähigkeit für Ladungs- und Spin-Transportkanäle,  $\hat{\sigma}_{Q,s}(E, \theta_N)$  beziehungsweise  $\hat{\sigma}_{S,s}(E, \theta_N)$ , separat berechnet.  $\hat{\sigma}_{Q,s}$  ist durch den Transfer von Ladung,  $\hat{\sigma}_{S,s}$  durch das Ungleichgewicht der Spins zwischen den Elektroden beim Transport von Quasiteilchen definiert. Für  $h_0 = 0$  verschwindet der Spin-Strom, während sich der Ladungstransport wie in Kapitel 2 verhält. Im Folgenden soll nun  $\theta_N \neq \theta_S$  gelten, die zu den entsprechenden Streuprozessen gehörenden Wellenvektoren haben folglich verschiedene Beträge. Insbesondere werden in [82] die nach Gleichung (3.13) ungleichen Winkel für einfallende und Andreev-reflektierte Teilchen berücksichtigt. Für verschiedene Winkelbereiche des Einfallswinkels ergeben sich unterschiedliche Streukoeffizienten. Details sollen hier nicht wiedergegeben werden, da zur Berechnung der Gesamtleitfähigkeit ohnehin über alle Winkel integriert wird. Für die Leitfähigkeiten ergibt



**Abbildung 3.6:** Tunnelspektren des Ladungs-Stroms in Abhängigkeit von  $X \equiv h_0/E_F$  für (a)  $\beta = 0$  und  $Z = 0$ , (b)  $\beta = \pi/4$  und  $Z = 5$  (aus [82]).

sich

$$\hat{\sigma}_{Q,s}(E, \theta_N) = \text{Re} \left[ 1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} |a_{\bar{s}s}(E, \theta_N)|^2 - |b_{ss}(E, \theta_N)|^2 \right], \quad (3.16)$$

$$\hat{\sigma}_{S,s}(E, \theta_N) = \text{Re} \left[ 1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} |a_{\bar{s}s}(E, \theta_N)|^2 - |b_{ss}(E, \theta_N)|^2 \right]. \quad (3.17)$$

Dabei ist der Vorfaktor des Andreev-Koeffizienten  $a$  als

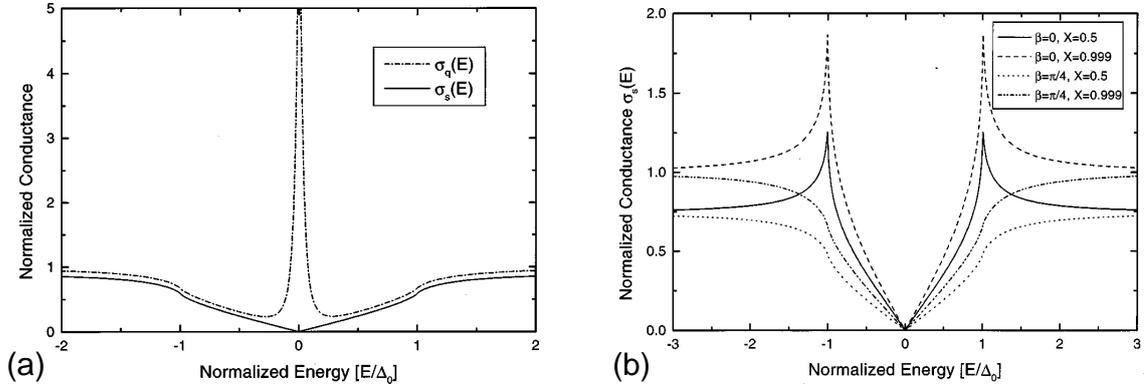
$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{k_{N,\bar{s}} \cos \theta_A}{k_{N,s} \cos \theta_N} \quad (3.18)$$

definiert. Die Gesamtleitfähigkeiten setzen sich auch hier aus den Anteilen der beiden Spinrichtungen, jeweils integriert über  $\theta_N$  und normiert auf die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand der supraleitenden Elektrode, zusammen. Im Modell wurde außerdem auf die Einschränkung der identischen Fermi-Energie in den Elektroden verzichtet, die Berechnung konkreter Spektren wurde aber wieder unter dieser Annahme gemacht. Für das Paarpotenzial gilt:

$$\Delta_{\pm} = \Delta_0 \cos(2\theta_S \mp \beta). \quad (3.19)$$

In [82] wurde zusätzlich die Möglichkeit einer ferromagnetischen Barriere integriert. Mit dem Modell wurden der Einfluss einer endlichen Spinpolarisation in der ferromagnetischen Elektrode und der Effekt eines Spin-Filters durch eine ferromagnetische Barriere untersucht [83]. Abbildung 3.6 zeigt normierte Leitfähigkeitsspektren des Ladungs-Stroms mit verschiedenen Barrierenparametern  $Z$  für verschiedene Werte der Spinpolarisation  $X \equiv h_0/E_F$ . Für den Fall verschwindender Spinpolarisation in 3.6(a) wird das Ergebnis aus [84] reproduziert, wo Tunnelspektren für S/N-Kontakte berechnet wurden. Mit zunehmender Spinpolarisation wird der Andreev-Prozess unterdrückt, weshalb die Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke abnimmt<sup>1</sup>. Abbildung 3.6(b) zeigt die deutliche Unterdrückung

<sup>1</sup>Hier ist zu beachten, dass die über alle Winkel integrierte Leitfähigkeit aufgetragen ist und die



**Abbildung 3.7:** (a) Tunnelspektren des Ladungs- und Spin-Stroms für  $X = 0.7$ ,  $\beta = \pi/4$  und  $Z = 5$ , (b) Spin-Strom in Abhängigkeit von  $\beta$  und  $X$  für  $Z = 5$  (aus [82]).

des ZBCP mit zunehmender Spinpolarisation. In Abbildung 3.7(a) sind der Ladungs- und Spin-Strom für die Situation aus 3.6(b) dargestellt. Der ZBCP existiert nur im Ladungskanal. Abbildung 3.7(b) zeigt den Einfluss von Orientierung und Spinpolarisation auf den Spin-Strom. Für beide Orientierungen  $\beta = 0$  und  $\pi/4$  steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem  $X$ .

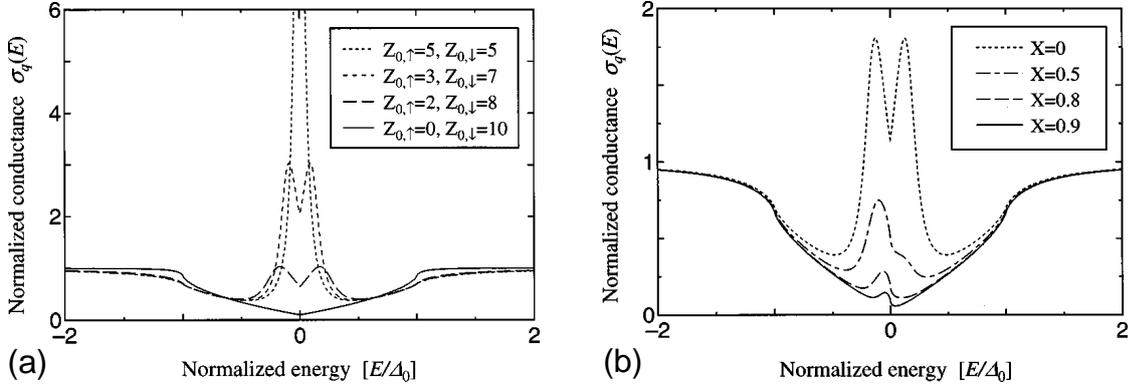
### 3.3 Ferromagnetische Barriere

Eine ferromagnetische Barriere hat für verschiedene Spinrichtungen unterschiedliche Transmissionswahrscheinlichkeiten, wirkt also als Spin-Filter [83]. Beschreiben lässt sich dies durch zwei Barrierenparameter  $Z_\uparrow$  und  $Z_\downarrow$ , deren Differenz mit zunehmender Austauschenergie  $h_B$  in der Barriere wächst und im Fall einer nichtmagnetischen Barriere verschwindet. Abbildung 3.8(a) zeigt den Spin-Filter-Effekt für verschwindende Spinpolarisation in der Elektrode ( $X = 0$ ). Das Austauschfeld in der ferromagnetischen Barriere hebt die energetische Entartung der ZBCP für die beiden Spinkanäle auf, der  $\uparrow$ -Kanal wird zu niedrigeren, der  $\downarrow$ -Kanal zu höheren Energien verschoben. Daraus resultiert eine Aufspaltung des ZBCP, die mit zunehmendem Austauschfeld in der Barriere wächst. Zusätzlich wird durch die steigende Barrierenhöhe für einen Spin-Kanal der Prozess der Andreev-Reflexion unterdrückt, bis er im Fall  $Z_\downarrow = 10$  vollständig verschwindet. Wird nun zusätzlich noch eine Spinpolarisation in der Elektrode angenommen, ergibt sich eine Asymmetrie in den Höhen der Peaks der beiden Spinkanäle, wie Abbildung 3.8(b) zeigt.

Es gibt folglich drei Erklärungen für Aufspaltungen des ZBCP in einem S/F-Kontakt:

- Zeeman-Aufspaltung durch ein äußeres Magnetfeld,

Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke ansteigt beziehungsweise abfällt. Dies trifft für die Spektren in Abbildung 2.13 nicht zu.



**Abbildung 3.8:** (a) Spin-Filter-Effekt einer ferromagnetischen Barriere bei unpolarisierter Elektrode  $X = 0$  und  $\beta = \pi/4$ . Mit wachsendem Austauschfeld in der Barriere spaltet der ZBCP auf. (b) Leitfähigkeitsspektren in Abhängigkeit der Spinpolarisation  $X$  in der Elektrode für  $Z_{\uparrow} = 2.5$  und  $Z_{\downarrow} = 7.5$ . Mit steigendem  $X$  wird der Peak bei höherer Energie stärker unterdrückt (aus [82]).

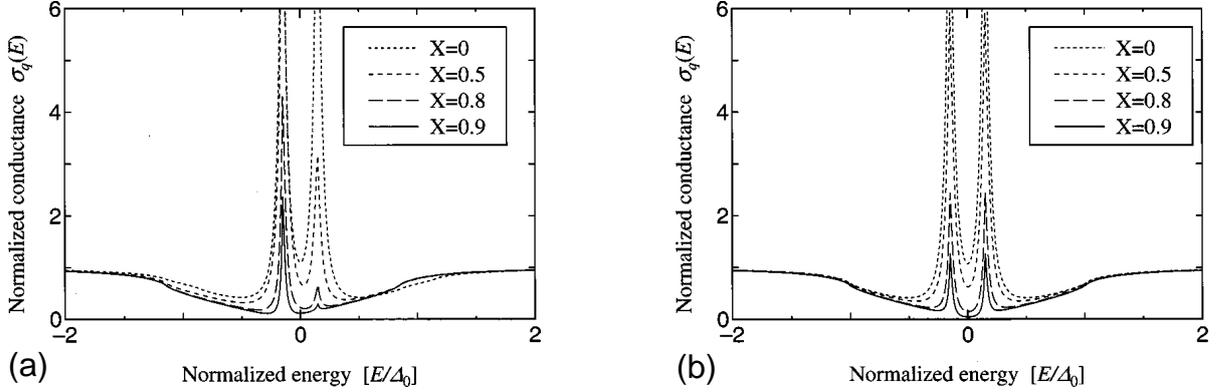
- Existenz eines subdominanten Ordnungsparameters an der Oberfläche und daraus resultierende Verletzung der Zeitumkehrsymmetrie (BTRS) und
- Spin-Filter-Effekt durch eine ferromagnetische Barriere.

Spektren zur Zeeman-Aufspaltung und den BTRS-Zuständen sind in Abbildung 3.9 gezeigt. Während der Zeeman-Effekt eine mit wachsendem Magnetfeld linear steigende und durch seine Spinabhängigkeit asymmetrische Aufspaltung zur Folge hat (vgl. Abb. 2.5 auf Seite 10), bewirkt der BTRS-Zustand eine nichtlineare Aufspaltung bei gleicher Peak-Höhe (vgl. Abb. 2.20(d) auf Seite 29). Insgesamt werden die Peaks konsistent zu Abbildung 3.6(b) mit zunehmender Spinpolarisation in der Elektrode unterdrückt. Die Aufspaltung durch BTRS und eine ferromagnetische Barriere existieren im Gegensatz zur Zeeman-Aufspaltung auch im Nullfeld. Unter Berücksichtigung beider Effekte, spalten beide Peaks ein weiteres Mal auf. Es gibt dann vier Peaks im Spektrum, dies wird in Abschnitt 3.3.2 diskutiert. Im Fall einer Kombination von ferromagnetischer Barriere und Zeeman-Effekt ist dies nicht der Fall, da hier beide Phänomene spinabhängig sind [82].

Zur genaueren Erfassung der Situation an einer Grenzfläche müssen auch eventuell vorhandene Unterschiede der Fermi-Wellenzahlen berücksichtigt werden. Dies wurde erstmals von Žutić *et al.* [85] beschrieben. Der Parameter

$$L_0 = \frac{k_{SF}}{k_{NF}} \quad (3.20)$$

beschreibt das Verhältnis der Fermi-Wellenvektoren und damit auch der entsprechenden Energien. In den berechneten Spektren zeigte sich, dass im Fall einer reinen s-



**Abbildung 3.9:** Aufspaltung des ZBCP durch (a) ein Magnetfeld  $H$  mit  $\mu_B H/\Delta_0 = 0.15$  und (b) einen BTRS-Zustand mit  $\Delta_S/\Delta_0 = 0.15$  und  $Z_\uparrow = Z_\downarrow = 5$  und  $\beta = \pi/4$ . Mit zunehmendem  $X$  werden die Peak-Höhen unterdrückt (aus [82]).

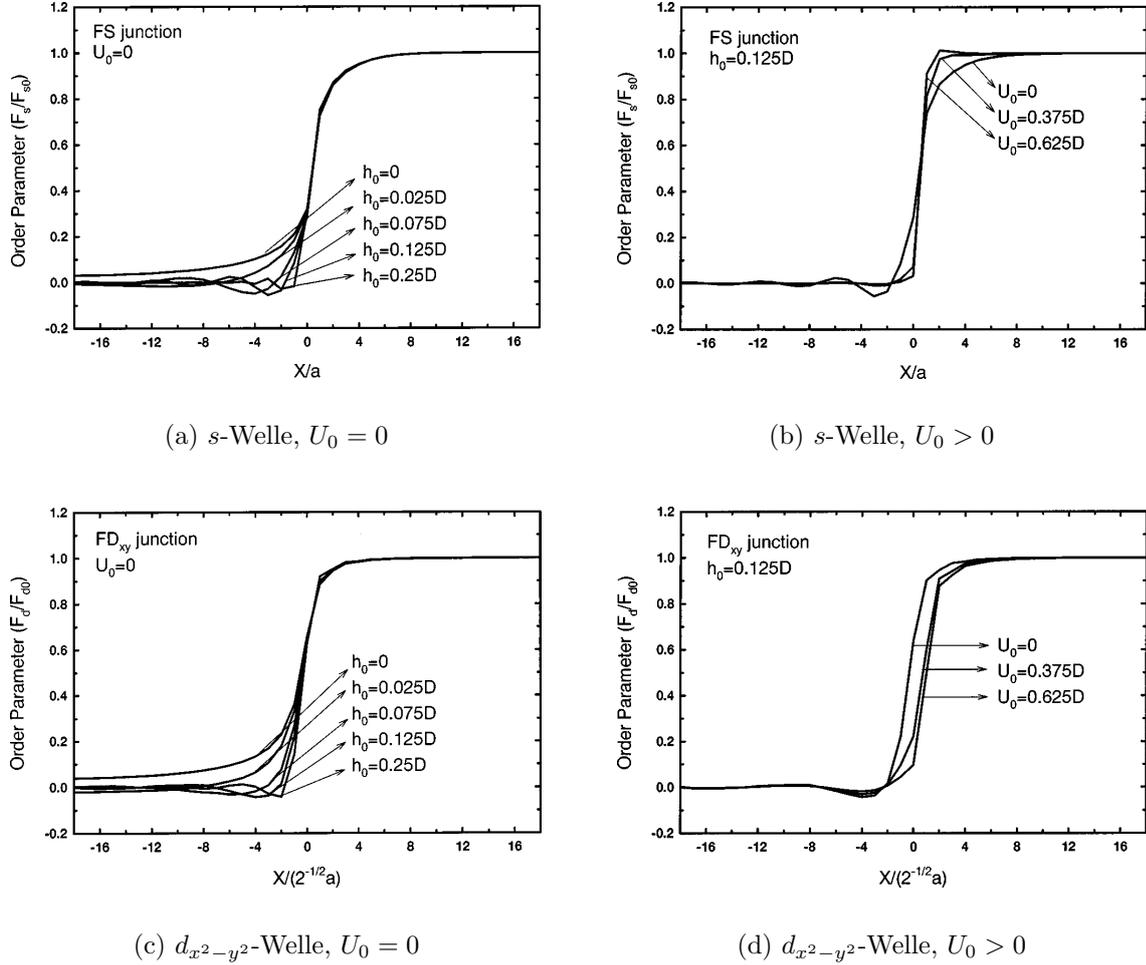
Wellensymmetrie, abgedeckt durch  $\beta = 0$ , ein ZBCP bei endlicher Spinpolarisation entstehen kann. Dies ist nur auf die verschiedenen Fermi-Wellenvektoren zurückzuführen [85].

### 3.3.1 Selbstkonsistente Berechnung des Paarpotenzials

Die Annahme eines stufenförmigen Paarpotenzials wurde in [86] durch eine selbstkonsistente Berechnung ersetzt, um den Proximity-Effekt in der Beschreibung des Transports zu berücksichtigen. Die Eigenschaften von  $s$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Kontakten mit einem Ferromagneten wurden im Rahmen eines Ein-Band-Hubbard-Modells untersucht. Analog zu den Berechnungen in [71] ergibt sich auch hier eine Oszillation des im Ferromagneten abklingenden Ordnungsparameters, wie Abbildung 3.10 zeigt<sup>1</sup>.

In 3.10(a) ist der Proximity-Effekt eines S/F-Kontakt mit einem  $s$ -Wellen-Supraleiter für den Fall  $U_0 \equiv Z = 0$  gezeigt. Die Oszillationsperiode nimmt mit steigendem  $h_0$  ab, analoges gilt für den  $d_{x^2-y^2}$ -Supraleiter in Abbildung 3.10(c). Im Supraleiter selbst wird der Ordnungsparameter lediglich reduziert, es treten aber keine Oszillationen auf. Die Teile (b) und (d) in 3.10 zeigen den Einfluss endlicher Barrierenhöhen auf den Proximity-Effekt bei konstanter Austauschenergie  $h_0$ . Faktisch wird dadurch der Anteil an reflektierten Quasiteilchen erhöht. Im  $s$ -Wellen-Fall wird durch die Barriere die Oszillationsamplitude des Ordnungsparameters im Ferromagneten kleiner. Seine Unterdrückung im Supraleiter wird mit steigender Barrierenhöhe ebenfalls geringer. Hat die Barriere eine hinreichende Höhe, sind die Elektroden praktisch entkoppelt, es treten weder Unterdrückung noch Oszillationen auf. Für den  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter stellt sich die Situation etwas anders dar, da hier an der [110]-Oberfläche reflektierte Quasiteilchen einen Vorzeichenwechsel im

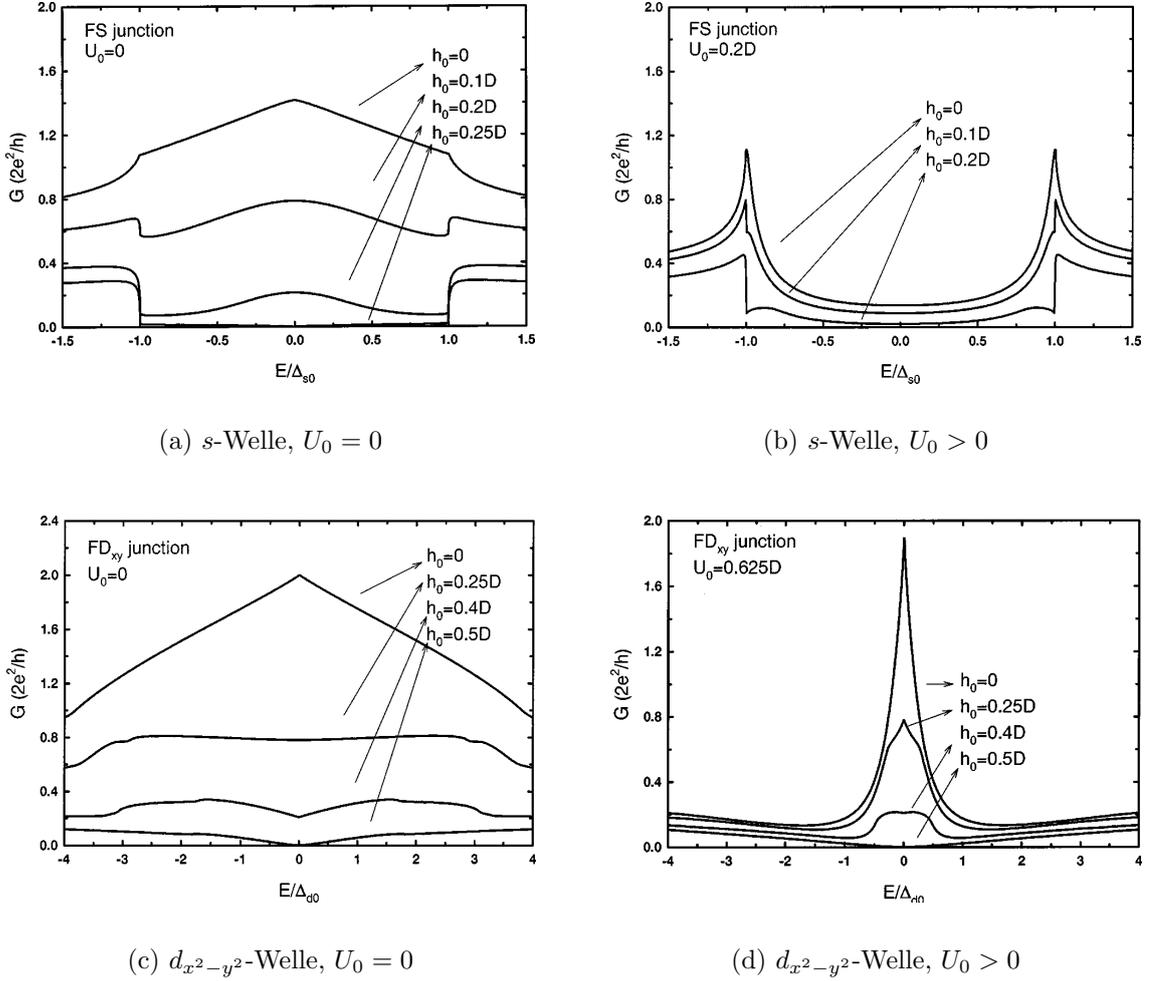
<sup>1</sup>Der Barrierenparameter wird in [86] mit  $U_0$  bezeichnet, die Austauschenergie mit  $h_0$ , jeweils in Einheiten des Hubbard-Parameters  $t$ .



**Abbildung 3.10:** Proximity-Effekt in einem S/F-Kontakt in Abhängigkeit der Austauschenergie (aus [86]).

Paarpotenzial erfahren, was Paarbrechung zur Folge hat. Der Ordnungsparameter ist im Supraleiter daher mit steigender Barrierenhöhe stark unterdrückt.

In Abbildung 3.11 sind Tunnelspektren für  $s$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter mit und ohne Barriere für verschiedene Austauschenergien gezeigt. Während sich im  $s$ -Wellen-Fall bei  $Z = 0$  eine mit zunehmender Austauschwechselwirkung unterdrückte Andreev-Reflexion und damit bis auf Null abnehmende Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke ergibt, bildet sich im Fall eines  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameters bei hohen Werten der Austauschwechselwirkung ein Minimum bei Spannung Null aus. Bei endlichem Barrierenparameter  $Z$  ergibt sich für den  $s$ -Wellen-Supraleiter das bekannte Spektrum mit stark unterdrückter Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke und Kohärenz-Peaks bei  $E = \Delta_0$ , die mit zunehmender Austauschwechselwirkung an spektralem Gewicht verlieren. Für den  $d_{x^2-y^2}$ -Fall wird der ZBCP unterdrückt, während er bei hinreichend starkem Austauschfeld



**Abbildung 3.11:** Tunnelspektren in einem S/F-Kontakt in Abhängigkeit der Austauschenergie und Barrierenhöhe (aus [86]).

aufspaltet. Dies kommt durch die Unterdrückung des  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameters nahe der Oberfläche zustande, weshalb die Austauschwechselwirkung in den Supraleiter eindringen kann. Durch das Tunneln von spinpolarisierten Elektronen entsteht ein Ungleichgewicht im Supraleiter, das zu einer kleinen Magnetisierung führt, die den ZBCP aufspaltet. Die Größe der Aufspaltung hängt dabei invers mit der Barrierenhöhe zusammen.

### 3.3.2 Gemischte Paarpotenziale

Abschließend soll noch der Einfluss eines Ordnungsparameters mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie diskutiert werden [87]. Basierend auf der Theorie von Kashiwaya [82] (vgl. Abschnitt 3.2) wurden Leitfähigkeiten für die Fälle von  $d_{x^2-y^2} + is$ - und  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ -Ordnungsparametern berechnet. Dabei wurde der Anteil des subdominanten

Ordnungsparameters auf  $\Delta_s = \Delta_{d_{xy}} = 0.3\Delta_0$  gesetzt. Abbildung 3.12 zeigt Spektren für verschiedene Winkel  $\beta$  zwischen  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter und Grenzfläche, verschiedene Austauschwechselwirkungen  $X = h_0/E_F$  und Barrierenparameter  $Z$ . Die Spektren ähneln denen aus Abbildung 3.6 auf Seite 42, erweitert um den Einfluss der subdominanten Komponente, die sich im Fall von  $\beta = 0$  in einer zusätzlichen Unterdrückung der Leitfähigkeit für  $|E| < 0.3\Delta_0$  äußert (Abb. 3.12(a) und (b)), für  $\beta = \pi/4$  in einer Aufspaltung des ZBCP (Abb. 3.12(c)). In Abbildung 3.12(a) sind die Spektren für  $\beta = 0$  und  $Z = 0$  in Abhängigkeit der Austauschenergie gezeigt. Für  $|E| < 0.3\Delta_0$  wird der Einfluss des subdominanten Ordnungsparameters deutlich. Bei einem nicht-magnetischen Metall ( $X = 0$ ) ergibt sich kein Effekt auf die Andreev-Reflexion und die Leitfähigkeit ist doppelt so groß wie für  $|E| > \Delta_0$  (vgl. Abb. 2.10 auf Seite 16). Da die Andreev-Reflexion mit steigender Austauschwechselwirkung unterdrückt wird, sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmendem  $X$ .

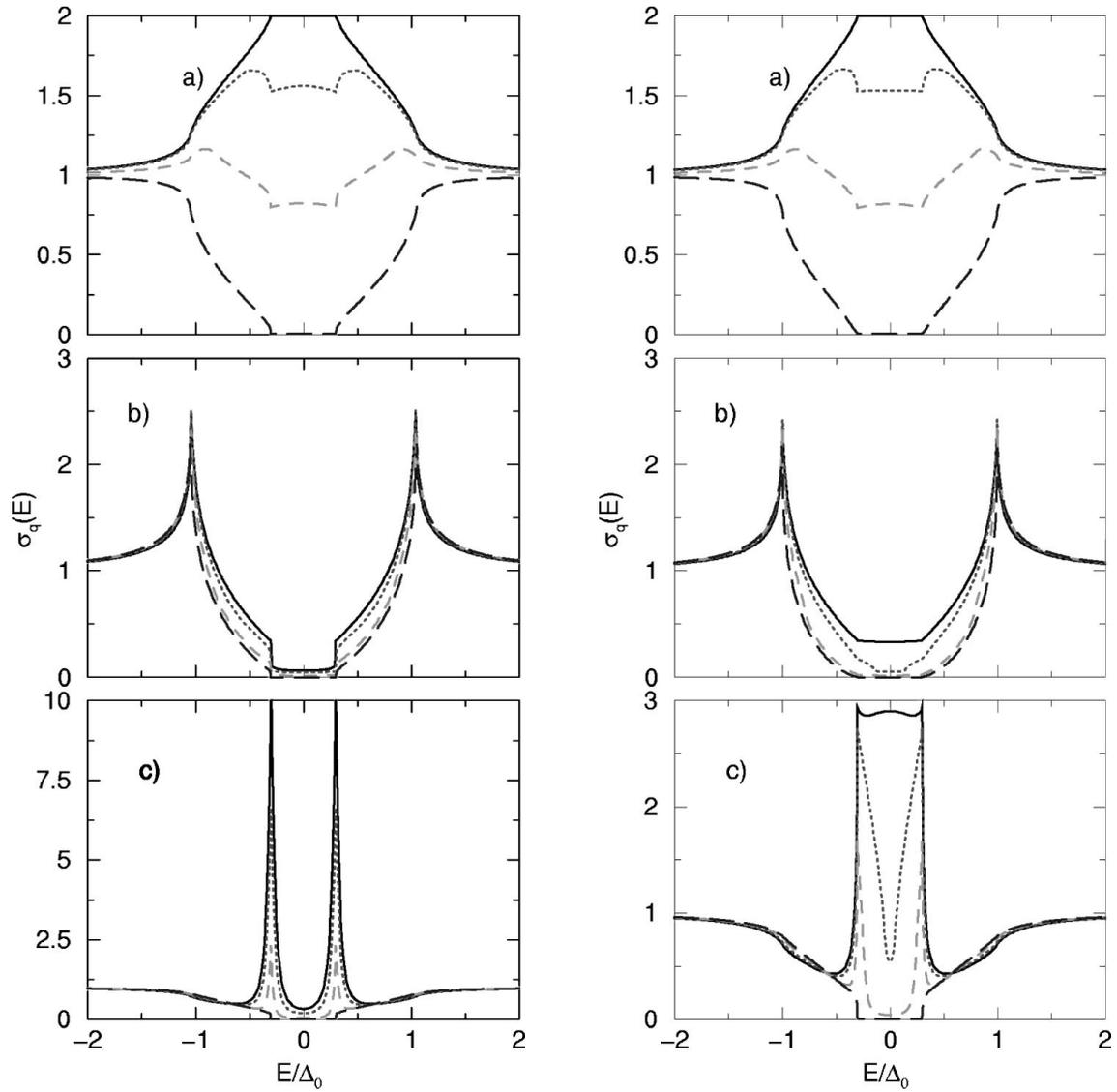
Während im Tunnelfall  $Z = 2.5$  in Abbildung 3.12(b) für  $d_{x^2-y^2} + is$  innerhalb der subdominanten Energielücke die Leitfähigkeit im Fall von  $\beta = 0$  vollständig unterdrückt ist, existiert für  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$  eine Restleitfähigkeit, die aus gebundenen Zuständen durch das beigemischte Paarpotenzial resultiert. Der  $d_{xy}$ - ist gegenüber dem  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter um  $\pi/4$  verdreht, so dass er bei  $\beta = 0$  den für die Entstehung von ABS notwendigen Vorzeichenwechsel im Ordnungsparameter liefert.

Ist der  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter um einen Winkel von  $\beta = \pi/4$  verdreht, wie in Abbildung 3.12(c) dargestellt ist, ergibt sich im Fall einer  $is$ -Beimischung die bereits aus Abschnitt 2.4.3 bekannte Aufspaltung des ZBCP. Mit wachsendem  $X$  verlieren die nun bei endlichen Energien auftretenden Peaks wegen der unterdrückten Andreev-Reflexion an spektralem Gewicht. Für die  $id_{xy}$ -Beimischung existieren auch innerhalb der  $d_{xy}$ -Energielücke noch Einfallswinkel, bei denen die an der Andreev-Reflexion beteiligten Teilchen eine Phasendifferenz zwischen den Paarpotenzialen erfahren. Dadurch existieren auch für Energien  $|E| < \Delta_{d_{xy}}$  noch gebundene Andreev-Zustände und die Leitfähigkeit wird nicht, wie im Fall der  $s$ -Beimischung, unterdrückt. Bei endlicher Spinpolarisation werden auch diese Zustände unterdrückt, wodurch die Leitfähigkeit sinkt.

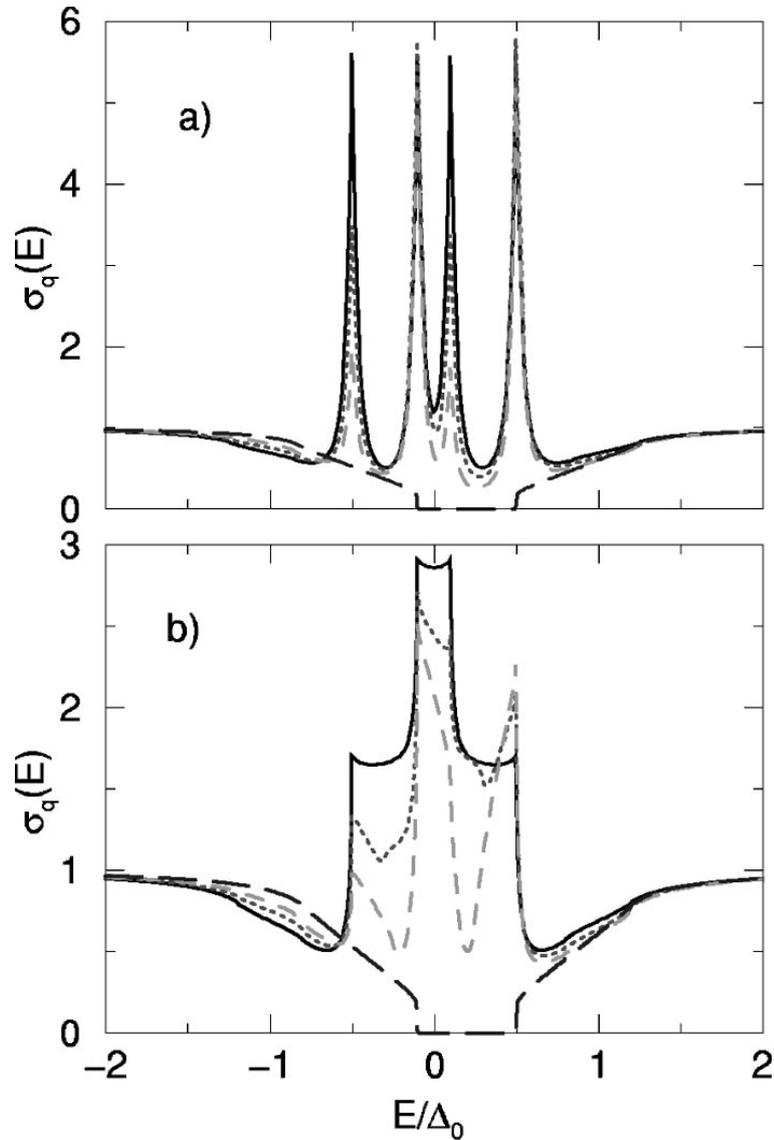
Ein äußeres Magnetfeld  $H$  erzeugt eine Zeeman-Aufspaltung, durch die der Ausdruck für die Leitfähigkeit (vgl. Seite 42) wie folgt zu modifizieren ist:

$$\sigma_Q(E) = \sigma_{Q,\uparrow}(E - \mu_B H) + \sigma_{Q,\downarrow}(E + \mu_B H). \quad (3.21)$$

Abbildung 3.13 zeigt die Situation für den Fall  $Z = 2.5$  mit  $\beta = \pi/4$  und  $\mu_B H = 0.2\Delta_0$  für die oben betrachteten Symmetrien für verschiedene Werte von  $X$ . Das Magnetfeld verschiebt die beiden Spinanteile im Spektrum gegeneinander, aus dem durch BTRS aufgespaltenen ZBCP werden folglich vier Peaks, wie Abbildung 3.13(a) zeigt. Die Aufspaltung wächst linear mit dem Magnetfeld. Ist das Metall nichtmagnetisch, haben beide Spinanteile gleiche Anteile am Spektrum und die vier Peaks sind gleich hoch. Liegt eine endliche Spinpolarisation vor, so sind die Spinanteile nicht mehr gleich groß, weshalb zwei der Peaks an Höhe verlieren, nämlich die bei der höchsten positiven und der kleinsten negativen Energie. Analoges gilt für den in Abbildung 3.13(b) dargestellten Fall der  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ -Symmetrie.



**Abbildung 3.12:** Leitfähigkeitsspektren von S/F-Strukturen mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie für  $X = 0$  (durchgehende Linie),  $X = 0.2$  (gepunktete Linie),  $X = 0.4$  (gestrichelte Linie) und  $X = 0.999$  (grob gestrichelte Linie). Links:  $d_{x^2-y^2}+is$ -Ordnungsparameter. Rechts:  $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ -Ordnungsparameter. (a)  $Z = 0$ ,  $\beta = 0$ , (b)  $Z = 2.5$ ,  $\beta = 0$ , (c)  $Z = 2.5$ ,  $\beta = \pi/4$  (aus [87]).



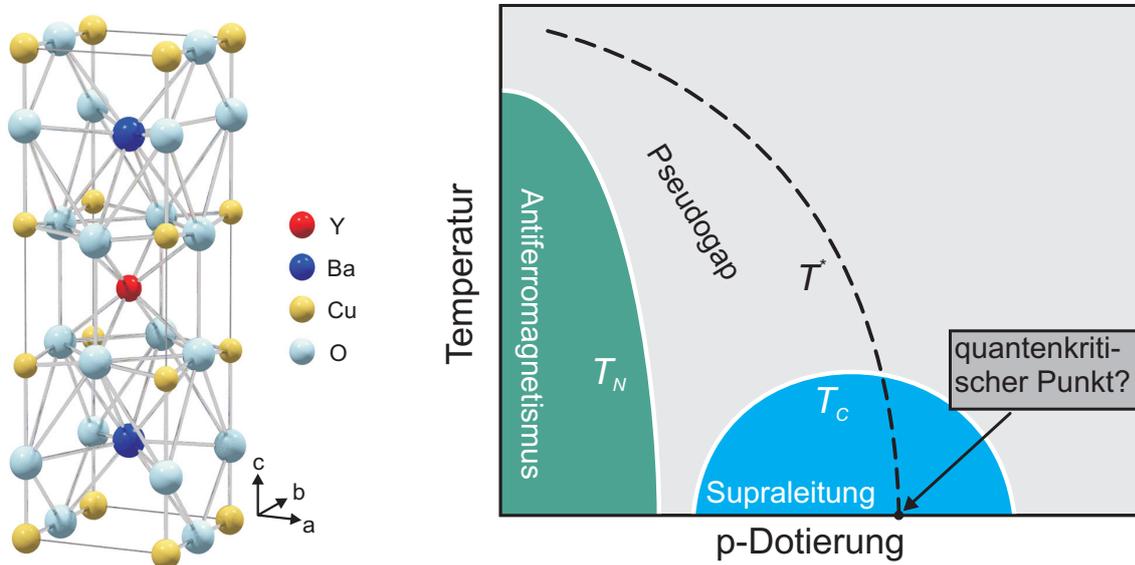
**Abbildung 3.13:** Tunnelspektren in S/F-Kontakten für  $X = 0$  (durchgehende Linie),  $X = 0.2$  (gepunktete Linie),  $X = 0.4$  (gestrichelte Linie) und  $X = 0.999$  (grob gestrichelte Linie) mit  $Z = 2.5$  und  $\beta = \pi/2$  in einem Magnetfeld von  $\mu_B H/\Delta_0 = 0.2$ . Die Symmetrien des Ordnungsparameters sind (a)  $d_{x^2-y^2+is}$  und (b)  $d_{x^2-y^2+id_{xy}}$  (aus [87]).

In diesem Kapitel sollen die untersuchten Materialien vorgestellt werden, bevor in den beiden folgenden Kapiteln 5 und 6 die Probenpräparation ausführlich diskutiert wird. Im Wesentlichen sollen hier die Eigenschaften von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und den verwendeten Substraten nur kurz umrissen werden, für Details wird auf die Literatur verwiesen.

## 4.1 Hochtemperatur-Supraleiter

Der Hochtemperatur-Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  wurde 1987 von Wu *et al.* in [88] beschrieben und ist seither einer der besonders intensiv untersuchten Vertreter dieser Materialklasse. Mit seiner hohen kritischen Temperatur von  $T_C \approx 93$  K reicht eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff zum Erreichen des supraleitenden Zustands aus. Abbildung 4.1 zeigt die aus drei sauerstoffdefizitären perowskitartigen Strukturen bestehende Einheitszelle. Dabei ist ein Perowskit mit Yttrium als Zentralatom in Richtung der  $c$ -Achse von zwei mit Barium an dieser Stelle umgeben. Der Sauerstoff fehlt in der Yttrium-Ebene vollständig, den Barium-Zellen fehlen je zwei Atome an den Enden der Einheitszelle. Die entstehenden  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und  $\text{CuO}$ -Ketten sind von zentraler Bedeutung für die elektrischen Eigenschaften des Materials. Durch das Sauerstoff-Defizit verringert sich der Abstand der Sauerstoff-Atome zwischen den durch das Yttrium-Atom getrennten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, sie erhalten eine wellige Struktur. Im Gegensatz dazu beträgt der Bindungswinkel innerhalb der  $\text{CuO}$ -Ketten  $180^\circ$ . Durch die Anordnung der  $\text{CuO}$ -Ketten entlang der  $b$ -Achse kommt es zu einer orthorhombischen Verzerrung ( $a < b$ ) der Einheitszelle. In dieser Konfiguration ist der resultierende Kristall supraleitend. In tetragonal vorliegendem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sind die Sauerstoff-Atome der Ketten gleichmäßig in  $a$ - und  $b$ -Richtung verteilt. In dieser Struktur zeigt sich keine supraleitende Phase.

Wie das schematische Phasendiagramm in Abbildung 4.1 zeigt, hängen die strukturellen und Transport-Eigenschaften empfindlich von der Dotierung  $\delta$  ab, wobei die Sprungtemperatur für  $\delta \approx 0.1$  maximal wird [89, 90]. Die Dotierung findet über den Sauerstoff in den  $\text{CuO}$ -Ketten statt, die als Reservoir für Ladungsträger dienen, während der Sauerstoff in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen fest gebunden ist. Der Sauerstoff-Gehalt und dessen Ordnung in den  $\text{CuO}$ -Ketten lassen sich durch Temperatur und Sauerstoffpartialdruck beeinflussen. Für optimal dotiertes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ergeben sich für die Gitterkonstanten  $a = 3.822$  Å,  $b = 3.887$  Å und  $c = 11.680$  Å. Bei Überdotierung ( $\delta < 0.1$ ) werden die vorher vakanten



**Abbildung 4.1:** Einheitszelle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (links) bei optimaler Dotierung. Die  $\text{CuO}$ -Ketten dienen als Ladungsreservoir, während der Ladungstransport hauptsächlich in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen stattfindet. Das schematische Phasendiagramm (rechts) zeigt die Nähe zum antiferromagnetischen Isolator bei starker Unterdotierung.

Gitterplätze zwischen den  $\text{CuO}$ -Ketten mit Sauerstoff besetzt, wodurch die Supraleitung mit zunehmender Dotierung unterdrückt wird. Die hergestellten Filme zeigen jedoch keine Tendenz zur Überdotierung, bei optimaler Dotierung wird kein Sauerstoff mehr in das Gitter eingebaut. Um dennoch eine Überdotierung zu erreichen ist es möglich,  $\text{Ca}^{2+}$  am  $\text{Y}^{3+}$ -Platz zu substituieren und dadurch zusätzliche Ladungsträger zur Verfügung zu stellen. Da der relativ schwach gebundene Sauerstoff in den  $\text{CuO}$ -Ketten einfach entfernt werden kann, neigen die präparierten Proben eher zur Unterdotierung, was durch zusätzliche Temper-Prozesse in einer Sauerstoff-Atmosphäre ausgeglichen werden kann. Bei starker Unterdotierung tritt keine supraleitende Phase mehr auf, das Material liegt als antiferromagnetischer Isolator vor. Der Ladungstransport findet hauptsächlich in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen statt, woraus die stark ausgeprägte Anisotropie der Materialeigenschaften resultiert. So ist die Kohärenzlänge in der  $ab$ -Ebene um etwa einen Faktor 5 größer als parallel zur  $c$ -Richtung ( $\xi_{ab} = 16\text{--}37 \text{ \AA}$ ,  $\xi_c = 3.6\text{--}7.0 \text{ \AA}$  [91,92]). Im Vergleich dazu beträgt die Kohärenzlänge von Niob etwa  $400 \text{ \AA}$ . Durch die geringe Kohärenzlänge von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  spielen Defekte im Bereich einer Einheitszelle bereits eine große Rolle für die supraleitenden Eigenschaften. Hier liegt ein großer Vorteil bei der verwendeten Rampengeometrie (vgl. Abb. 6.2), da die Kopplung der  $c$ -achsenorientiert gewachsenen Elektroden in der  $ab$ -Ebene erfolgt und so die größere Kohärenzlänge in dieser Richtung ausgenutzt wird. Die Ladungsträgerkonzentration ist mit etwa  $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  um zwei Größenordnungen kleiner als in klassischen Supraleitern. Alle Hochtemperatur-Supraleiter sind ausgeprägte

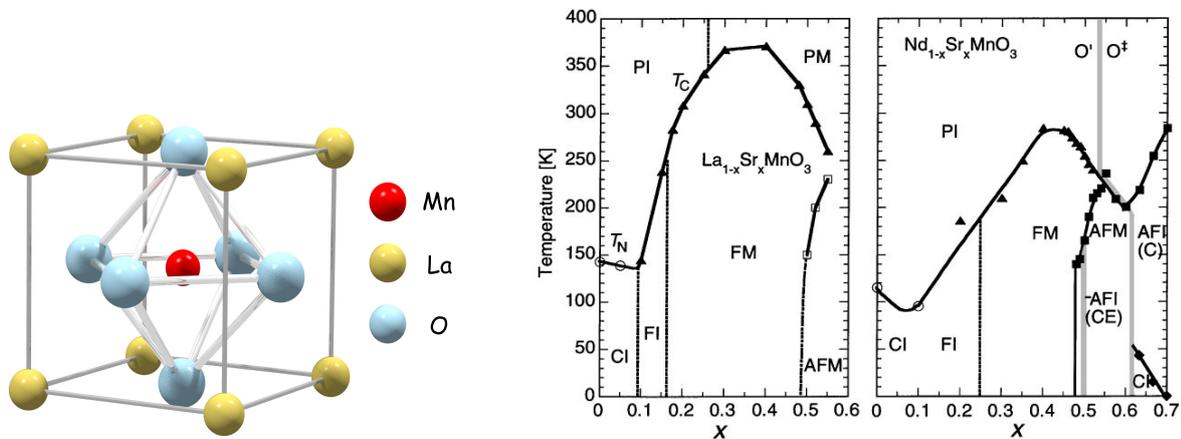
Typ-II-Supraleiter, das heißt die London-Eindringtiefe  $\lambda$  ist größer als die Kohärenzlänge, was ab einem kritischen Magnetfeld  $H_{c1}$  zum Eindringen von Flussschläuchen in den Supraleiter führt. Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  beträgt die Eindringtiefe parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen  $\lambda_{ab}$  etwa 1400 Å, senkrecht dazu  $\lambda_c$  hingegen 6000 – 8000 Å.

Das Wachstum dünner  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme mittels gepulster Laser-Deposition (vgl. Abschnitt 5.1) hat sich neben dem Sputtern zum Standard-Prozess entwickelt, der weltweit eingesetzt wird. Detaillierte Untersuchungen zum Wachstum und zu strukturellen Eigenschaften finden sich zum Beispiel in [88, 89, 91–108], eine Übersicht wird in [109] und [110] gegeben.

Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt wurde, liefert die Symmetrie des Ordnungsparameters wichtige Rückschlüsse auf den Mechanismus der Supraleitung [29]. Da im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter noch über den zugrunde liegenden Mechanismus diskutiert wird, ist es umso wichtiger, Untersuchungen zur Symmetrie des Ordnungsparameters anzustrengen. Sie ist durch die Kristallsymmetrie eingeschränkt und muss zu einer irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Kristalls gehören [111]. Die zur tetragonalen Phase gehörende Punktsymmetriegruppe ist  $D_{4h}$ . Im Fall einer orthorhombischen Verzerrung, wie sie zum Beispiel in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vorliegt, reduziert sich die Gruppe auf  $D_{2h}$ . Dann gehören die  $s$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie zur gleichen irreduziblen Darstellung [112]. Insofern ist die Symmetrie des Ordnungsparameters in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nicht allein aus kristallographischen Überlegungen zu bestimmen, prinzipiell sind auch Mischungen der beiden Ordnungsparameter möglich. Nach [112] wird für ein quasi-tetragonales System einer der beiden Ordnungsparameter dominant sein. Wie bereits im Abschnitt 2.4 diskutiert wurde, geben zahlreiche Experimente Hinweise auf die Symmetrie des Ordnungsparameters. Im Fall von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bestätigten sowohl amplitudensensitive Methoden (zum Beispiel Messungen der Eindringtiefe [113]), als auch phasensensitive Messmethoden (SQUID [114], Trikristall-Magnetometrie [115]) die  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters. Es konnte allerdings noch nicht endgültig geklärt werden, ob es Beimischungen anderer Symmetrien gibt, beziehungsweise unter welchen Umständen solche Beimischungen auftreten. Die in zahlreichen Tunnelexperimenten beobachteten ZBCP (vgl. Kapitel 7 und 8, sowie zum Beispiel [116, 117]) geben im Rahmen der Theorie gebundener Andreev-Zustände weitere Evidenz für die  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie liefert.

## 4.2 Dotierte Manganate

Dotierungen des Manganats  $\text{LaMnO}_3$  mit Ca, Ba und Sr wurden schon 1950 untersucht [118, 119], wobei in Abhängigkeit der Dotierung ein Übergang vom antiferromagnetischen Isolator zu einem ferromagnetischen Metall gefunden wurde. Zener *et al.* [120] erklärten die mit dem Ferromagnetismus verbundene Erhöhung der Leitfähigkeit durch das Doppelaustausch-Modell, das weiter unten kurz erläutert wird. Der Antiferromagnetismus in der undotierten Substanz wird durch Superaustausch verursacht. Fast vierzig Jahre später erweckte die Entdeckung einer großen Abnahme des Widerstands in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei dieser Materialklasse neues Interesse an den dotierten



**Abbildung 4.2:** Einheitszelle des undotierten Manganats  $\text{LaMnO}_3$ . Das zentrale Mangan-Atom ist von einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben. Die Phasendiagramme zeigen verschiedene, dotierte Manganate (aus [125]).

Manganaten [121–123]. Eine aktuelle Übersicht ist in [124] zu finden.

Abbildung 4.2 zeigt die Perowskit-Einheitszelle der Manganate. Das in der Mitte sitzende Mangan-Ion ist von einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben. Das Lanthan, beziehungsweise seine Substituenten, befinden sich an den Ecken der Einheitszelle. Abhängig von der Größe der Ionen auf A- und B-Plätzen ergibt sich eine rhomboedrische oder orthorhombische Verzerrung der Kristallstruktur [125]. Im undotierten Material liegt das Mangan in der Valenz  $\text{Mn}^{3+}$  vor. Es dominiert der Superaustausch, der wegen des Pauli-Verbots eine antiferromagnetische Kopplung zwischen Mangan-Ionen gleicher Valenz bevorzugt. Dabei werden die Elektronen in einem virtuellen Hüpfprozess über den Sauerstoff zwischen den Mangan-Ionen mit unterschiedlicher Spin-Richtung ausgetauscht.

Durch die Dotierung mit Löchern wird dem System Mangan der Valenz  $\text{Mn}^{4+}$  beigemischt. Dies führt zur Begünstigung des Doppelaustauschs gegenüber dem Superaustausch, so dass es in einem gewissen Dotierungsbereich zur Bildung einer ferromagnetischen Phase und einer Erhöhung der Leitfähigkeit kommt. Dabei geht ein Elektron des  $\text{Mn}^{3+}$  in einem Hüpfprozess über den benachbarten Sauerstoff zum  $\text{Mn}^{4+}$  über. Durch die starke Hundische Kopplung im Mangan-Ion findet dieser Prozess nur bei paralleler Ausrichtung der Spins der hüpfenden Elektronen und beteiligten Mangan-Ionen statt. Hierin liegt die Ursache des großen magneto-resistiven Effekts nahe der Curie-Temperatur. Durch ein äußeres Magnetfeld werden die Spins der Mangan-Ionen parallel ausgerichtet, was über eine Erhöhung der Hüpfamplitude zu einem geringeren Widerstand führt. Die Hüpfamplitude hängt außerdem vom Mn-O-Mn-Bindungswinkel ab, weshalb Verspannungen den Transport in Manganaten signifikant beeinflussen. Es zeigte sich jedoch, dass Super- und Doppelaustausch allein nicht ausreichen, um alle Dotierungen zu beschreiben [126]. In der hier untersuchten Verbindung  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  dominiert der Doppelaustausch. Sie zeigt im Phasendiagramm die maximale Curie-Temperatur und einen

Übergang von einem paramagnetischen Isolator zu einem ferromagnetischen Metall. Park *et al.* [127] zeigten mittels spinaufgelöster Photoemission bei  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Filmen eine Spinpolarisation der Elektronen an der Fermi-Kante von 95–100%.

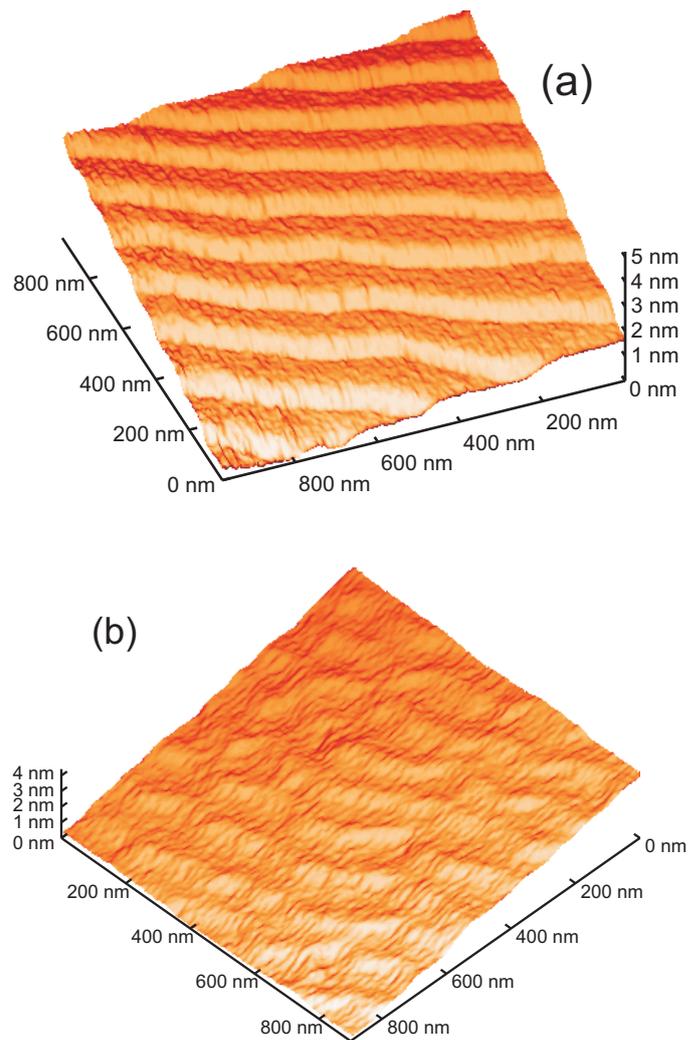
### 4.3 Substrate

Als Substrate kamen kommerziell erworbene  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{NdGaO}_3$ -Einkristalle zum Einsatz. Alle Substrate hatten eine Größe von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  bei einer Dicke von 1 mm. Während  $\text{SrTiO}_3$  eine kubische Perowskit-Struktur mit  $a = 3.905 \text{ \AA}$  Gitterkonstante aufweist, liegt  $\text{NdGaO}_3$  in orthorhombischer Form vor. Durch Schnitt und Politur entlang der (110)-Ebene ergibt sich ein pseudo-tetragonaler Kristall mit  $a = b = 3.863 \text{ \AA}$  und  $c = 3.854 \text{ \AA}$ .

Für beide Substratarten gibt es Verfahren zur Optimierung der Oberflächenqualität. Im Fall von  $\text{SrTiO}_3$  wird das Substrat zunächst für zehn Minuten in destilliertes Wasser gelegt, wodurch sich aus  $\text{SrO}$  an der Oberfläche  $\text{Sr(OH)}_2$  bildet. Dies wird durch  $\text{NH}_4\text{F}$ -gepufferte Flusssäure entfernt, so dass nur noch  $\text{TiO}_2$  vorhanden ist. Eventuell vorhandene Verunreinigungen werden durch Abwischen mit einem in Isopropanol getränkten Tuch entfernt. Durch Tempern bei  $950^\circ\text{C}$  in 0.27 mbar Sauerstoff vor der Deposition bilden sich durch den Fehlschliff des Substrats definierte Stufen aus, deren Höhe genau einer Einheitszelle entspricht [128, 129]. Die oberste Lage besteht vollständig aus  $\text{TiO}_2$ . Abbildung 4.3(a) zeigt eine AFM-Aufnahme<sup>1</sup> eines optimierten  $\text{SrTiO}_3$ -Substrats, worin die Stufen zu erkennen sind. Aus ihrer Tiefe und der Höhe lässt sich der Fehlschliff des Substrats berechnen. Bei  $\text{NdGaO}_3$ -Substraten lässt sich eine vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit erzielen, wie das AFM-Bild in Abbildung 4.3(b) zeigt. Hier ist keine chemische Vorbehandlung notwendig, das Tempern allein reicht zur Bildung der Stufen aus. Ohnishi *et al.* [130] stellten in diesem Fall eine  $\text{NdO}$ -Terminierung fest.

---

<sup>1</sup>engl. Atomic Force Microscope, vgl. Abschnitt 5.5.



**Abbildung 4.3:** AFM-Bilder von Substratoberflächen. (a) (100)- $\text{SrTiO}_3$ -Substrat, (b) (110)- $\text{NdGaO}_3$ -Substrat, jeweils nach Tempern in Sauerstoff bei  $950^\circ\text{C}$ . Das in  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat wurde zusätzlich mit Flußsäure behandelt.

---

## Experimentelle Techniken

---

Zur Herstellung der untersuchten Heterostrukturen sind diverse Verfahren der Dünnschichttechnologie notwendig, die in diesem Kapitel kurz erläutert werden sollen. Die Schichten wurden mittels gepulster Laser-Deposition (PLD<sup>1</sup>) präpariert, für die Strukturierung von Rampe und Messbrücken kamen optische Lithographie und Ionenstrahlätzen zum Einsatz. Die Charakterisierung der Rampenkontakte und ihrer einzelnen Bauteile erfolgte mittels Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM<sup>2</sup>), Röntgenbeugung und elektrischen Transportmessungen bei hohen Magnetfeldern. Das zur Präparation der Proben verwendete UHV-System ist in Abbildung 5.1 skizziert. Über die Schleuse ist es möglich, die Proben ins System zu bringen, ohne dabei das Vakuum der Prozesskammern zu brechen. Der Druck in der Transferkammer liegt stets im Bereich von  $< 10^{-8}$  mbar. Zur Filmherstellung stehen die PLD-Kammer und ein Elektronenstrahl-Verdampfer zur Verfügung; die Analyse des Filmwachstums kann mit RHEED und AFM erfolgen. Der Elektronenstrahl-Verdampfer wurde zur Herstellung dünner Goldschichten verwendet und soll hier nicht näher beschrieben werden. Eine ausführliche Erklärung ist in [131] zu finden.

### 5.1 Gepulste Laser-Deposition

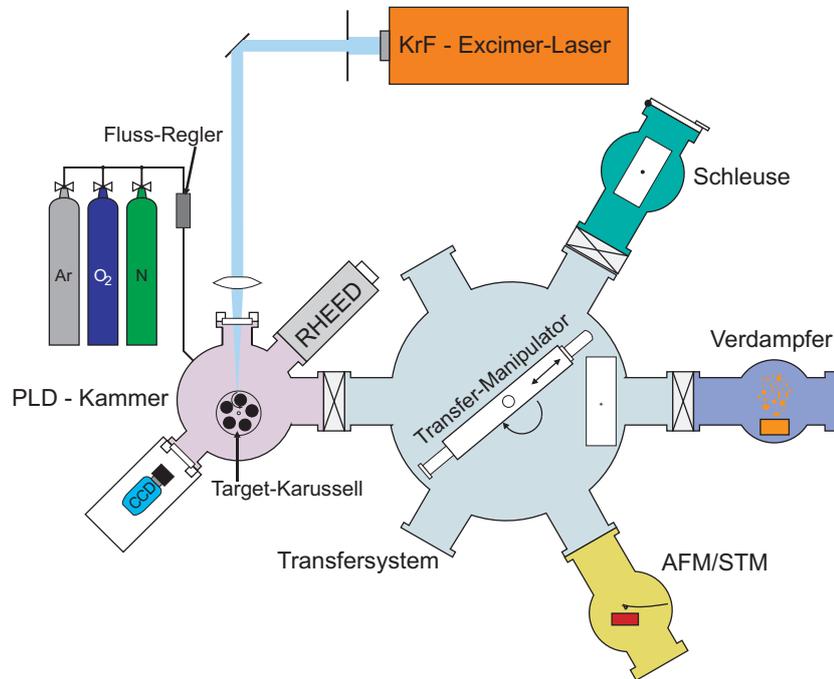
Die gepulste Laser-Deposition ist ein, wegen ihrer Vielseitigkeit sehr verbreitetes Verfahren zur Herstellung dünner Schichten. Sie beruht auf dem Abtrag von Material (Ablation) aus einem stöchiometrischen Target, das mit einem UV-Excimer-Laser ( $\lambda = 248$  nm) bestrahlt wird, wie Abbildung 5.2 zeigt. Der Laser gibt Pulse von etwa 20 ns Dauer bei einer Frequenz von 1–100 Hz ab. Pro Puls werden dabei 1 bis 3 J/cm<sup>2</sup> an die Targetoberfläche übertragen. Die aus der kurzen Pulsdauer resultierende hohe Leistungsdichte am Target ( $\sim 0.1$  GW/cm<sup>2</sup>) führt zu einem stöchiometrischen Abtrag von Targetmaterial und zur Bildung eines Plasmas (Plume), in dem das Material zum Substrat gegenüber dem Target transportiert wird. Mit einem Target-Karussell, das fünf Targets aufnehmen kann, erlaubt das verwendete PLD-System die *in-situ*-Präparation von Heterostrukturen mit bis zu fünf verschiedenen Materialien.

Das Wachstum der Schichten wird neben der Energiedichte noch durch eine Vielzahl weiterer Parameter bestimmt. Dazu zählen zum Beispiel die im Rezipienten herrschende

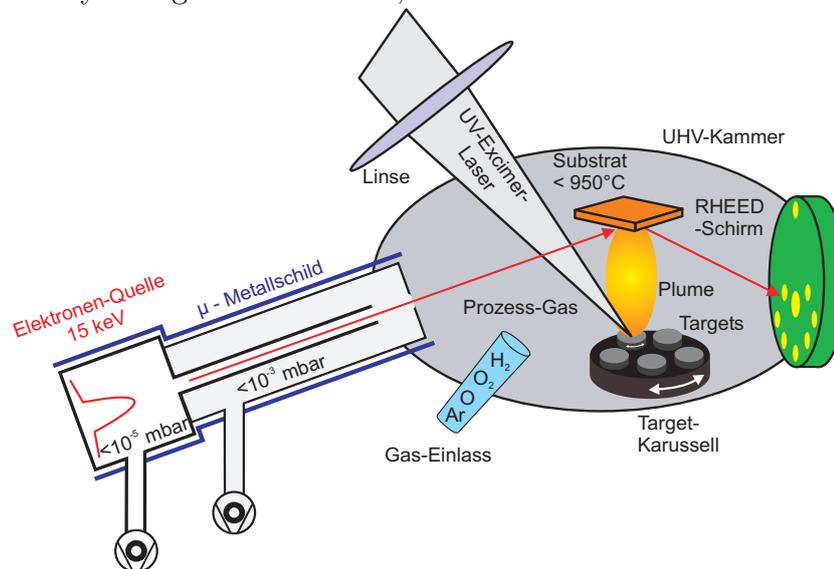
---

<sup>1</sup>engl. Pulsed Laser Deposition

<sup>2</sup>engl. Atomic Force Microscopy



**Abbildung 5.1:** Skizze des verwendeten UHV-Systems mit PLD-Kammer, Elektronenstrahl-Verdampfer und AFM/STM. Über die Schleuse können die Proben ins System gebracht werden, ohne die Prozesskammern zu belüften.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung des PLD-Prozesses. Der UV-Laser ablatiert Material vom Target, so dass auf dem Substrat der gewünschte Film wächst. Das Wachstum kann mit einem Hochdruck-RHEED-System beobachtet werden.

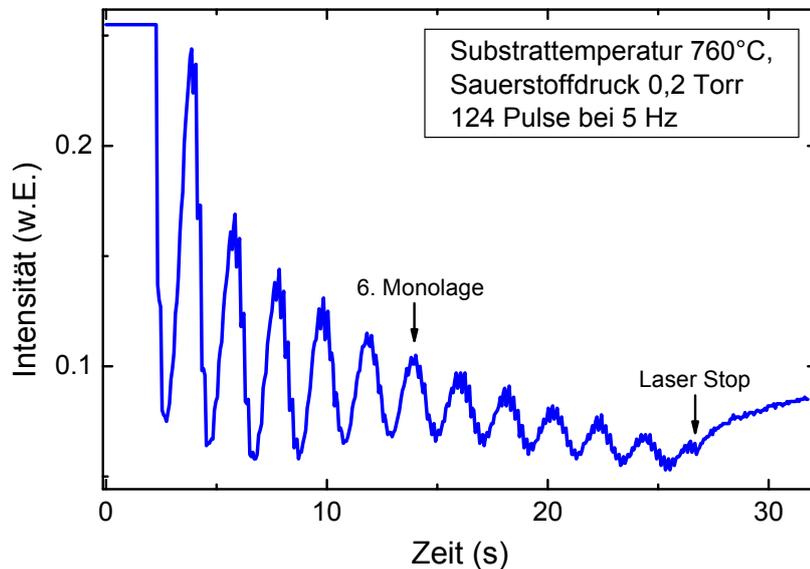
Atmosphäre (Gasart und -druck), die Temperatur und das Material des Substrats, sowie dessen Oberfläche und der Abstand zum Target. Durch die Komplexität des Zusammenspiels dieser Parameter fällt es schwer, genaue Voraussagen über deren optimale Wahl zu treffen, weshalb eine sukzessive Optimierung nötig ist.

Zur Präparation von Heterostrukturen können nur solche Materialien verwendet werden, deren Herstellungsprozesse kompatibel sind. So erscheint es zum Beispiel problematisch ein Schichtsystem herzustellen, in dem eine Schicht in einer Sauerstoff-Atmosphäre hergestellt wird, während eine zweite Schicht in dieser Atmosphäre beschädigt wird. Diesbezüglich stellen die verwendeten Materialien  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{SrTiO}_3$  kein Problem dar, da sie alle mit nahezu identischen Parametern hergestellt werden können. So fand die Präparation bei einem Druck von 0.27 mbar Sauerstoff bei Substrat-Temperaturen zwischen 760 und 780°C statt.

## 5.2 Reflection High Energy Electron Diffraction

Die Analyse des Filmwachstums erfolgte mittels RHEED (vgl. Abbildung 5.2). Dabei werden mit 15 kV beschleunigte Elektronen an der Oberfläche des Substrats, beziehungsweise des wachsenden Films, gebeugt. Das entstehende Beugungsbild wird auf einem Leuchtschirm beobachtet, wobei eine Analyse der Beugungsreflexe per CCD-Kamera möglich ist. Hier soll nur ein stark vereinfachtes Bild der Entstehung so genannter RHEED-Oszillationen beschrieben werden, da andere Analysemöglichkeiten des Systems im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt wurden. Das verwendete RHEED-System ist detailliert in [132] beschrieben, allgemeine Informationen sind in [133–136] zu finden.

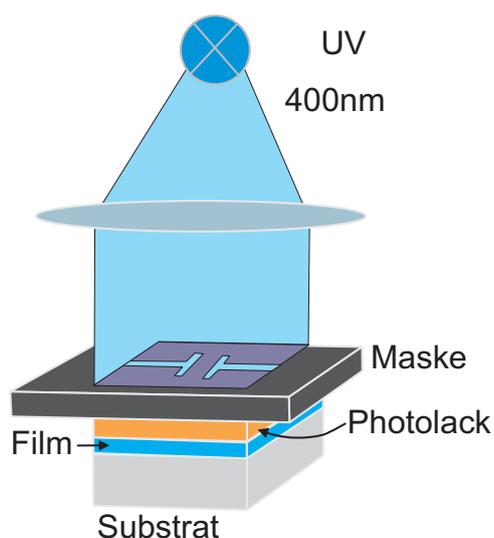
Eine atomar glatte Oberfläche eines einkristallinen Substrats liefert als Beugungsmuster auf einem Halbkreis liegende Punkte (Laue-Kreis). Wird nun etwas Material auf der Oberfläche deponiert, steigt zunächst die Rauigkeit, wodurch die Intensität des Beugungsreflexes schwächer wird. Im Idealfall eines Lage-für-Lage-Wachstums steigt die Intensität der Reflexe nach halber Bedeckung der Oberfläche wieder an, da die Rauigkeit nun abnimmt. Bei Abschluss einer Lage ist die Intensität wieder auf ihren Ausgangswert gestiegen. Durch Beobachtung der Intensität lassen sich also regelmäßige Oszillationen erkennen, von denen jede dem Wachstum einer Monolage entspricht. Bei der Herstellung einer Schicht zeigt sich jedoch meistens eine den Oszillationen überlagerte Abnahme der Intensität, was auf eine minimale Zunahme der Oberflächen-Rauigkeit im Wachstum zurückzuführen ist. Bei den verwendeten Materialien wachsen  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{SrTiO}_3$  im Lage-für-Lage-Wachstum, so dass die Beobachtung des Wachstums mittels RHEED möglich ist, wie Abbildung 5.3 am Beispiel eines  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Films darstellt.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  hingegen wächst im Inselwachstum, wodurch keine Oszillationen auftreten. Hier ergibt sich nach wenigen Pulsen ein durch die dreidimensionale Oberfläche erzeugtes Durchstrahlungsbild. Die RHEED-Analyse wurde während dieser Arbeit hauptsächlich zur Untersuchung des Barrierenwachstums verwendet, wie in Abschnitt 6.4 beschrieben ist.



**Abbildung 5.3:** RHEED-Oszillationen beim Wachstum der ersten 12 Lagen eines  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Films auf  $\text{SrTiO}_3$ .

### 5.3 Optische Lithographie

Die zum Strukturieren von Rampe und Messbrücken verwendeten Photolackschichten wurden mittels optischer Lithographie im Reinraum hergestellt. Beim Verfahren der Kontakt-Lithographie wird eine Photolackschicht durch eine auf ihr liegende Maske mit ultravioletttem Licht bestrahlt, wie Abbildung 5.4 schematisch darstellt. Der belichtete Photolack wird dadurch derart verändert, dass er sich in einem



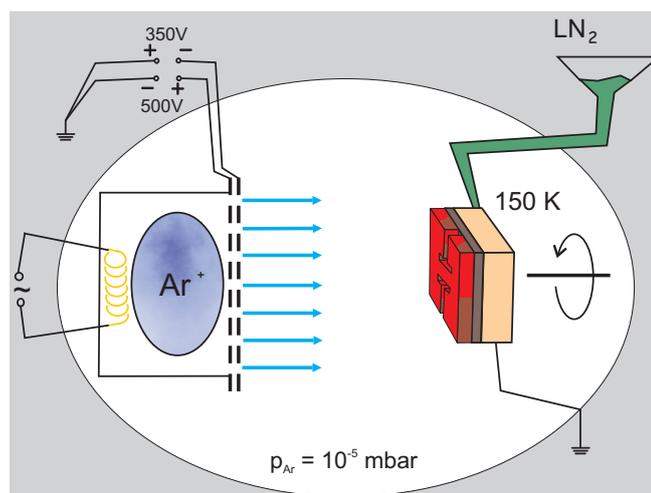
**Abbildung 5.4:** Kontaktbelichtung.

Entwickler entfernen lässt. In diesem so genannten „Positiv-Prozess“ wird die von der Maske bedeckte Struktur in den Photolack übertragen. Bei einem „Negativ-Prozess“ würden gerade die belichteten Teile der Lackschicht nicht vom Entwickler angegriffen. Zur Herstellung einer Lackschicht werden ein bis zwei Tropfen Photolack auf die Probe gebracht und bei 4000 Umdrehungen pro Minute für 40 s geschleudert. Als Photolack wurde AZ5214E der Firma Clariant verwendet, der bei diesen Parametern eine Dicke von etwa  $1.4 \mu\text{m}$  erhält. Zum Aushärten wird der Lack unmittelbar danach für 70 s auf einer Heizplatte bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Durch das Schleudern entsteht an den Rändern und insbesondere in den Ecken des Substrats ein Wulst von mehreren Mikrometern Höhe, der den Kontakt zwischen Maske und

Lackschicht in der Probenmitte verhindern würde und deshalb durch eine erste Belichtung und Entwicklung mit einer speziellen Maske entfernt wird (Randentlackung). Danach steht noch ein Bereich von  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  in der Mitte der Probe zur Definition der eigentlichen Ätzmaske zur Verfügung. Das verwendete Layout der Masken wird im Rahmen des Herstellungsprozesses in Abschnitt 6.2 beschrieben. Zur Belichtung reichen wenige Sekunden bei einer anschließenden Entwicklung von einer Minute Dauer. Die im verwendeten Layout minimale Strukturgröße ist bei den  $2 \mu\text{m}$  breiten Messbrücken gegeben und liegt weit oberhalb der Auflösungsgrenze des Photolacks von etwa  $600 \text{ nm}$ . Bei den gewählten Parametern haben die Kanten des Photolacks eine Steigung von über  $80^\circ$ , sind also fast senkrecht, was sich für die Herstellung der Rampe als wichtig herausgestellt hat (vgl. Abschnitt 6.3). Eine detaillierte Beschreibung des Lithographie-Prozesses ist in [137] zu finden.

## 5.4 Ionenstrahlätzen

Das Ätzen mit beschleunigten Argon-Ionen wurde sowohl zur Herstellung der Rampe, als auch zur Strukturierung der Messbrücken verwendet. Die Ionen werden mit einem System aus Gittern, die auf unterschiedlichen elektrischen Potenzialen liegen, aus einem Plasma extrahiert und mit definierter Spannung beschleunigt, wie in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt ist. Die Probe wird im Ionenstrahl platziert und gleichmäßig geätzt. Die Ätzrate hängt dabei von der Anzahl der Ionen pro Sekunde, ihrer Energie, der geätzten Substanz und dem Winkel zwischen Ionenstrahl und Oberfläche ab. Sie liegt für die hier untersuchten Materialien im Bereich von  $20 \text{ nm/min}$  bei einem Winkel von  $30^\circ$  und einer Energie von  $500 \text{ eV}$ . Der Winkel ist bei der verwendeten Anlage zwischen  $0$  und  $90^\circ$  vari-



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des Ionenstrahlätzens. Durch die Beschleunigungsgitter werden Argon-Ionen aus dem Plasma extrahiert und mit definierter Spannung, hier  $500 \text{ V}$ , zur Probe beschleunigt und tragen dort Material ab. Zum Schutz wird die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

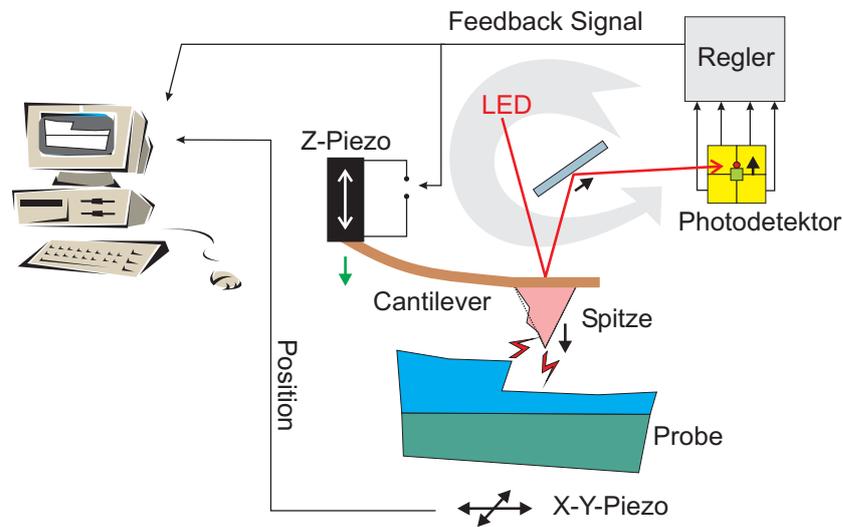
ierbar, durch Verwendung keilförmiger Probenhalter ist noch eine zusätzliche Verkippung der Probe gegen den Ionenstrahl möglich. Die Konsequenzen für den Ätzprozess werden in Abschnitt 6.3.4 beschrieben.

Ein wichtiger Punkt beim Ätzen von Oxiden ist der Sauerstoffgehalt. Während des Ätzens mit Argon-Ionen ist der Sauerstoffpartialdruck im Rezipienten  $< 10^{-7}$  mbar, wodurch es zum Beispiel an der Oberfläche von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bei Raumtemperatur bereits zu einem Verlust von Sauerstoff kommt. Dieser Effekt wird durch den Energieübertrag der Ionen zusätzlich verstärkt. Zur Verminderung dieser Schädigung der Filmoberfläche kann die Probe während des Prozesses mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Alle Ätzprozesse wurden bei Temperaturen zwischen 150 und 180 K durchgeführt. Durch die Ionen ergibt sich neben dem Sauerstoffverlust noch eine weitere Veränderung der Stöchiometrie an der Oberfläche, was in Abschnitt 6.3.5 diskutiert wird. Die verwendete Ätzanlage ist im Rahmen von [137] entwickelt worden und dort ausführlich beschrieben.

## 5.5 Raster-Kraft-Mikroskop

Mit dem Raster-Kraft-Mikroskop ist es möglich, die Morphologie von Oberflächen abzubilden. Das Messprinzip ist in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt. Ein piezoelektrischer Scanner bewegt die zu untersuchende Probe unter einer feinen, pyramidenförmigen Spitze, über die Höhenveränderungen auf der Oberfläche erfasst werden. Der Scanner kann dabei auch den Abstand zwischen Spitze und Probe regeln. Die Spitze ist an einem flexiblen Cantilever befestigt, der Licht eines Lasers zu einem Vier-Feld-Photodetektor reflektiert. Ändert sich die Höhe auf der Oberfläche, zum Beispiel an einer Stufe, so verbiegt sich der Cantilever und der Lichtreflex verändert seine Position auf dem Photodetektor, woraus die Höhenänderung quantitativ bestimmt werden kann. Durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche ergibt sich so ein topographisches Bild. Gleichzeitig zur Höheninformation können aus der Verbiegung des Cantilevers noch die lateral wirkenden Kräfte gewonnen werden.

An dem zur Präparation der Schichten verwendeten UHV-System befindet sich ein *in-situ*-AFM, mit dem Oberflächen vor und nach der Herstellung untersucht werden können, ohne das Vakuum zu brechen. Dabei steht lateral ein maximaler Abtastbereich von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  zur Verfügung. Es ist daher unmöglich, eine bestimmte Stelle, zum Beispiel die Rampe, auf der Oberfläche zu finden, da mit der angebrachten Kamera nur eine seitliche Beobachtung der Probe möglich ist. Zur Umgehung des Problems wurden spezielle Lithographie-Masken entworfen, bei denen einige hundert Streifen von  $10 \mu\text{m}$  Breite und  $10 \mu\text{m}$  Abstand zur Definition von Rampen dienen, die sich mit dem AFM finden lassen. An solchen Proben sind allerdings keine Transportmessungen möglich. Mit einem zweiten, an Luft arbeitenden AFM war es auch möglich, zur elektrischen Charakterisierung bestimmte Proben gezielt zu untersuchen. Hier stand eine Kamera mit Vergrößerungsoptik zur Verfügung, mit der die Rampe im maximal  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  großen Abtastbereich platziert werden konnte. Durch die maximale Höhenauslenkung des Piezos von  $10 \mu\text{m}$  konnten auch die hergestellten Photolackkanten untersucht werden. Allerdings ergibt sich durch



**Abbildung 5.6:** Messprinzip eines Raster-Kraft-Mikroskops. Die Spitze steht in Wechselwirkung mit der zu untersuchenden Oberfläche. Bei Änderung der Höhe verbiegt sich der Cantilever und der reflektierte Lichtpunkt ändert seine Position auf dem Photodetektor, woraus die Höhenänderung berechnet wird. Durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche entsteht so ein topographisches Bild.

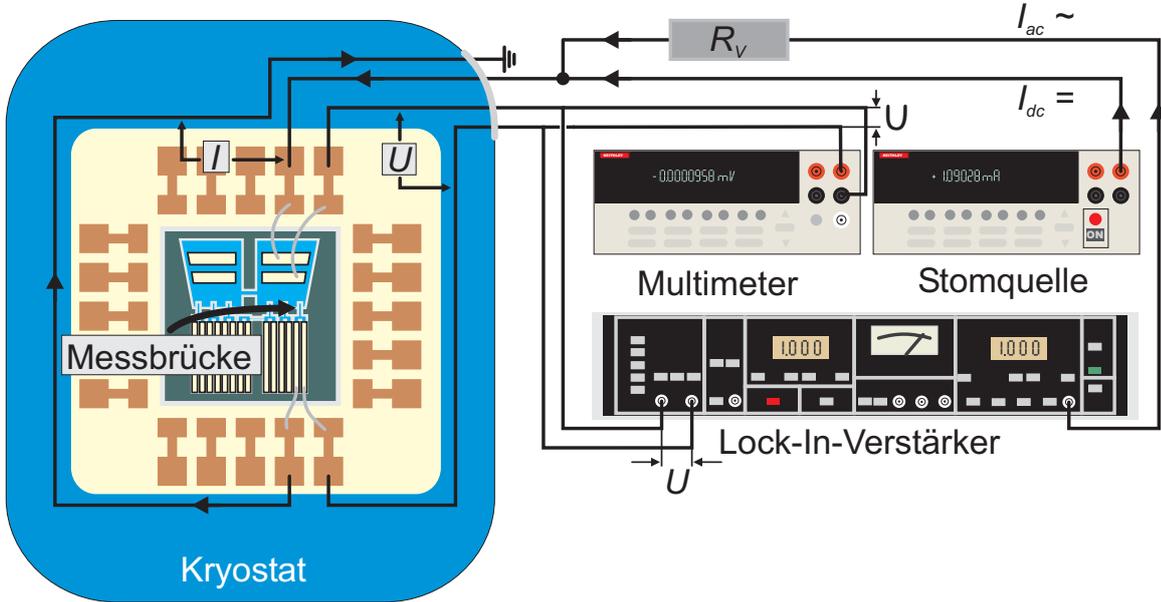
die pyramidenförmige Spitze mit  $110^\circ$  Öffnungswinkel und etwa  $4 \mu\text{m}$  Höhe im Bild eine  $55^\circ$  steile Flanke des Photolacks. Der obere Teil der Pyramide hebt die Spitze selbst schon von der Oberfläche ab, obwohl sie noch nicht ganz an die in Wirklichkeit steilere Kante herangekommen ist. Aus den Bildern lassen sich dennoch wertvolle Informationen gewinnen. Dabei ist sowohl die Höhe, als auch die Homogenität der Kante für die Herstellung der Rampe wichtig.

## 5.6 Elektrische Charakterisierung

Zur Messung der elektrischen Transporteigenschaften standen zwei mit Helium-Durchfluss-Einsätzen ausgestattete Kryostaten der Firma Oxford Instruments zur Verfügung, die einen Temperaturbereich von 1.5 K bis 500 K erschließen. Beide Kryostaten enthielten supraleitende Magnetsysteme, mit denen Felder von bis zu 10 T beziehungsweise 17 T erreicht werden konnten.

Die Leitwertspektren wurden mit Lock-In-Technik aufgenommen, bei der parallel eine  $U(I)$ -Kennlinie und deren Ableitung gemessen werden. Die verwendete Schaltung ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt. In den Spektren wird dann der im Folgenden mit  $G$  bezeichnete, differentielle Leitwert

$$G = \frac{dI}{dU} \quad (5.1)$$



**Abbildung 5.7:** Zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien und Leitwertspektren verwendeter Messaufbau.

gegen die gemessene Gleichspannung aufgetragen. Während der Messung wird der Strom  $I$  geregelt variiert.

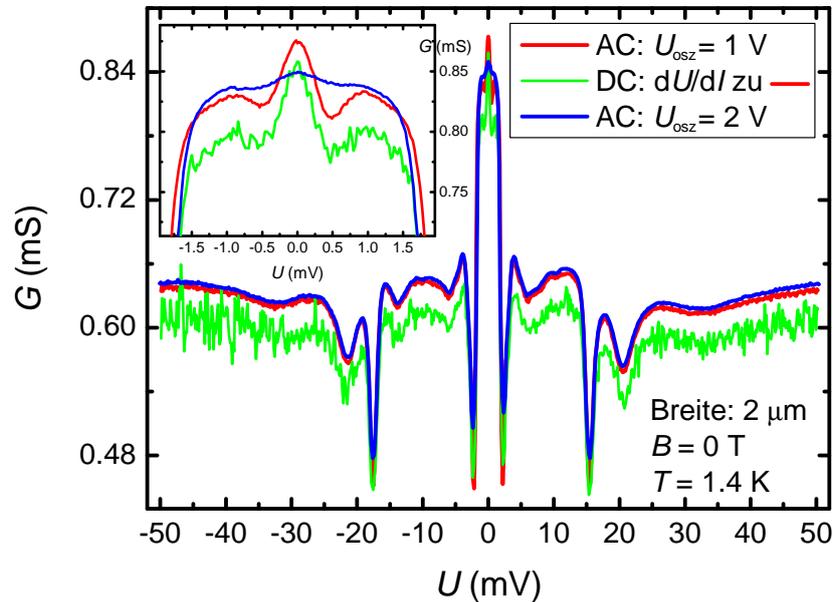
Zur Ermittlung des differentiellen Leitwerts wird der Probe ein aus zwei Anteilen bestehender Strom aufgeprägt und die abfallende Spannung per Vier-Punkt-Messung bestimmt. Der Strom besteht aus einem Gleich- und einem Wechselstrom-Anteil ( $I_{dc}$  beziehungsweise  $I_{ac}$ ), wodurch über die Messbrücke ein Strom

$$I(t) = I_{dc} + I_{ac} \sin \omega_{osz} t \quad (5.2)$$

fließt. Dabei ist  $\omega_{osz}$  die Frequenz des Wechselstroms. Die am Lock-In mit gleicher Frequenz phasensensitiv gemessene Spannung entspricht nach einer Taylor-Entwicklung an der Stelle  $I_{dc}$

$$U(I(t)) = U(I_{dc}) + I_{ac} \sin(\omega_{osz} t) \left. \frac{dU}{dI} \right|_{I=I_{dc}} + \frac{I_{ac}^2}{2} (1 - \frac{1}{2} \cos(2\omega_{osz} t)) \left. \frac{d^2U}{dI^2} \right|_{I=I_{dc}} + \dots \quad (5.3)$$

gerade  $U_{ac} = I_{ac} (dU/dI)$ , woraus sich der differentielle Leitwert  $dI/dU = I_{ac}/U_{ac}$  ermitteln lässt. Damit höhere Terme vernachlässigbar sind, darf die Amplitude des Wechselstroms bei dieser Messmethode nicht zu groß gewählt werden. Der verwendete Lock-In lieferte nur ein Spannungssignal am Ausgang, das über einen im Vergleich zum Probenwiderstand  $R_S$  ausreichend dimensionierten Vorwiderstand  $R_V$  in ein definiertes Stromsignal umgewandelt wurde. Gegenüber dem Probenwiderstand inklusive Zuleitungs- und Kontaktwiderständen wurde  $R_V$  um mindestens einen Faktor 1000 größer gewählt. Die Spannungsamplitude wurde dann derart gewählt, dass  $U_{osz} \approx 0.1 \text{ mV} (R_S/R_V)$  galt. Der



**Abbildung 5.8:** Vergleich zwischen Kurven mit 1 V Oszillator-Spannung am Lock-In, dem Kehrwert der Ableitung der simultan aufgenommenen  $U(I)$ -Kennlinie und einer Messung mit 2 V Oszillator-Spannung. Der Vorwiderstand betrug jeweils 10 M $\Omega$ . Der Inset zeigt den Bereich kleiner Spannungen detailliert. Hier ist die geringere Auflösung bei der Messung mit  $U_{osz} = 2$  V zu sehen, die spektralen Merkmale sind stark verrundet.

Faktor 0.1 mV ist durch die gewählte Punktdichte bei der Messung definiert, im Allgemeinen wurden 1000 Punkte für einen Bereich von -50 mV bis 50 mV aufgenommen. Die Frequenz  $f_{osz}$  des Lock-In-Signals wurde stets auf einen Wert unterhalb der Abschneidefrequenz der Kabel zwischen Probe und Lock-In gesetzt. Dennoch ergibt sich insbesondere bei Kontaktwiderständen im Bereich einiger k $\Omega$  ein kleiner Fehler in der am Lock-In gemessenen Spannung und damit auch des differentiellen Leitwerts.

Die in Abbildung 5.8 dargestellten Leitfähigkeitsspektren eines Supraleiter/Ferromagnet-Kontakts zeigen ein mittels Lock-In gemessenes Spektrum im Vergleich zum Kehrwert der numerischen Ableitung der simultan aufgenommenen  $U(I)$ -Kennlinie. Bis auf das höhere Rauschen in der numerisch abgeleiteten Kurve zeigt sich kein qualitativer Unterschied. Die geringe Verschiebung in der Leitfähigkeit rührt vom dem systematischen Fehler der Lock-In-Messung her. Der Vergleich zwischen den Kurven zeigt die Relevanz einer ausreichend geringen Amplitude des Lock-In-Signals. Wie insbesondere im Inset von Abbildung 5.8 deutlich wird, können bei  $U_{osz} = 1$  V, was bei einem Vorwiderstand von 10 M $\Omega$  einer Stromamplitude von 0.1  $\mu$ A entspricht, die Strukturen um  $U = 0$  aufgelöst werden, während sie bereits bei einer doppelt so hohen Spannung von 2 V, bei gleichem Vorwiderstand, kaum zu sehen sind.

Die Messgeräte und Aufnahme der Daten wurden mittels Computer durch die Software

LabVIEW<sup>1</sup> gesteuert. Die Messungen liefen dabei automatisiert ab. Zu diesem Zweck wurde ein Programm entwickelt, das die automatische Messung von Kennlinien und Leitwertspektren bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen ermöglicht. Die Leitwertspektren sollten gegen die gemessene Gleichspannung aufgetragen werden, beim Durchfahren der Kennlinie wurde aber der Strom geregelt, was bei Veränderung der Temperatur und des Magnetfelds zu bezüglich der Spannung verschiedenen Messbereichen führen würde. Der Grund liegt in der Veränderung des Probenwiderstands mit der Temperatur und dem Magnetfeld. Dadurch fallen bei gleichem Strom verschiedene Spannungen ab, was bei gleichen Strombereichen in den Leitwertspektren zu verschiedenen Spannungsbereichen führt. Zur Aufnahme des gleichen Spannungsbereichs bei allen Magnetfeldern und Temperaturen wurde vor jeder Messung der für ein vorgegebenes Spannungskriterium  $U_k$  notwendige Strom  $I_k$  ermittelt und dann der Strombereich von  $I_k$  nach  $-I_k$  durchfahren. Bei jeder Messung wurde danach noch eine Kennlinie von  $-I_k$  nach  $I_k$  aufgenommen, um eventuell vorhandene Hysterese-Effekte zu dokumentieren.

---

<sup>1</sup>Hersteller National Instruments.

---

## Rampentechnologie

---

Das Studium des elektrischen Transports über Grenzflächen liefert Informationen über die physikalischen Eigenschaften der beteiligten Materialien. Dabei besteht eine der hauptsächlichen Schwierigkeiten in der Herstellung definierter Grenzflächen, was insbesondere bei den Hochtemperatur-Supraleitern durch den signifikanten Einfluss der Sauerstoff-Stöchiometrie auf die Transporteigenschaften problematisch ist. Um eine optimale Grenzfläche zu erhalten, sollte der zu untersuchende Kontakt vollständig *in-situ* hergestellt werden. Dabei ergibt sich bei den Hochtemperatur-Supraleitern jedoch die Problematik der ausgeprägten Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften, aufgrund derer ein Kontakt zur Gegenelektrode in der *ab*-Ebene erforderlich ist. Filme dieser Orientierung sind jedoch schwierig zu präparieren, im Allgemeinen wachsen die Filme *c*-achsenorientiert. Ein guter Kompromiss ist die Verwendung der so genannten Rampengeometrie, bei der in *c*-achsenorientiert gewachsene Filme *ex-situ* eine schräge Rampe geätzt wird, auf die eine Gegenelektrode deponiert wird. Bevor der Herstellungsprozess im Detail beschrieben wird, sollen noch einige alternative Untersuchungsmethoden vorgestellt werden.

**Raster-Tunnel-Mikroskopie** Hierbei wird eine sehr feine, elektrisch leitende Spitze bis auf wenige Nanometer an die zu untersuchende Oberfläche gebracht und eine Spannung zwischen Probe und Spitze angelegt. Der kleine Abstand wirkt dabei als Tunnelbarriere geringer Transparenz für die Ladungsträger. Durch Variation der Spannung kann ein Tunnelspektrum aufgenommen werden. Zusätzlich bietet das STM den Vorteil auch die Oberflächenmorphologie der Probe abbilden zu können und so eventuelle Korrelationen zum Tunnelspektrum zu offenbaren. Problematisch bei STM-Messungen ist, dass sie zum Erhalt einer sauberen Oberfläche im Vakuum durchgeführt werden müssen, was insbesondere bei Hochtemperatur-Supraleitern zu Problemen mit der Sauerstoff-Stöchiometrie an der Oberfläche führen kann.

**Punktkontakte** Hier wird ebenfalls mit einer feinen Spitze gearbeitet. Im Unterschied zum STM wird diese aber auf die Oberfläche gedrückt, bis ein, im Idealfall hochtransparenter, Kontakt entsteht. Mit Punktkontakten und STM steht also jeweils ein Messinstrument für die Fälle geringer und hoher Transparenz zur Verfügung. Hier gilt prinzipiell dieselbe Problematik bezüglich der Sauerstoff-Stöchiometrie wie im Fall von STM-Messungen.

**Bruchkontakte** Dazu werden zum Beispiel biegsame Substrate verwendet, auf die das zu untersuchende Material als dünner Film aufgebracht wird. Strukturierte Mikrobrücken werden durch Biegen des Substrats soweit gedehnt, bis nur noch wenige Atome einen Kontakt zwischen den Elektroden herstellen. Hierbei ist allerdings die genaue Struktur der Grenzfläche zwischen den Materialien unbekannt, was die Interpretation der Messergebnisse erschwert.

**Heterostrukturen** Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, Heterostrukturen aus dünnen Schichten zur Untersuchung von Grenzflächen einzusetzen. Zunächst bietet es sich natürlich an, einfache Multilagenstrukturen herzustellen, die die gewünschten Grenzflächen enthalten. Da häufig mit  $c$ -achsenorientierten Filmen gearbeitet wird, erfolgt der Stromtransport senkrecht zu den  $ab$ -Ebenen des Materials. Bei anisotropen Materialien, wie den in dieser Arbeit untersuchten Hochtemperatur-Supraleitern, ist es aber unter Umständen erforderlich, den Stromtransport in der  $ab$ -Ebene zu studieren. Dazu bieten sich Rampenkontakte an, bei denen der Transport in der  $ab$ -Ebene erfolgt. Ein weiterer Vorteil der Rampengeometrie liegt in der großen Flexibilität bezüglich der Materialwahl. So lassen sich viele Kontakttypen aus unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Barrieren in Rampengeometrie präparieren, ein Beispiel sind magnetische Tunnelkontakte aus ferromagnetischen Elektroden mit einer isolierenden Barriere. Insbesondere bei der Untersuchung anisotroper Materialien ist es unter Umständen von Interesse, die Orientierung der Grenzfläche definiert zwischen (100) und (110) zu variieren, um den Einfluss der Orientierung auf die elektrischen Transporteigenschaften zu ergründen. Dies ist bei Hochtemperatur-Supraleitern von besonderem Interesse, da der Ordnungsparameter in diesen Materialien im Allgemeinen eine Anisotropie innerhalb der  $ab$ -Ebene aufweist. Im Folgenden wird der Präparationsprozess für die in dieser Arbeit hergestellten Proben detailliert erläutert.

## 6.1 Rampenkontakte

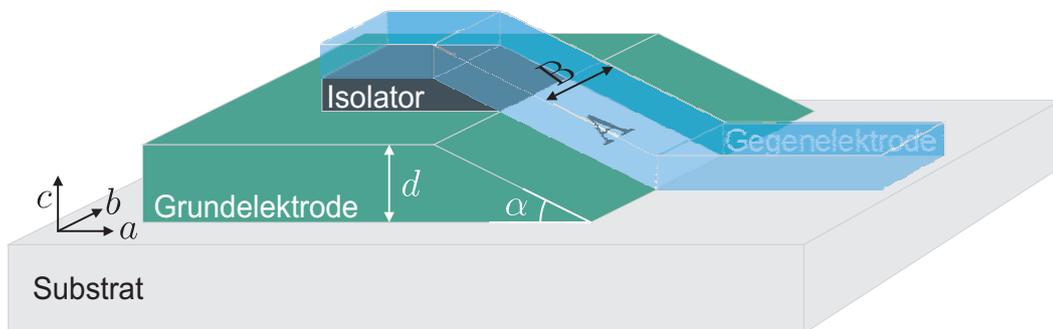
Seit den ersten Rampenkontakten mit Hochtemperatur-Supraleitern von Laibowitz *et al.* [138] im Jahr 1990 hat es weltweite Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet gegeben, an denen auch namhafte Firmen wie IBM, NEC und Toshiba beteiligt waren. Das Hauptaugenmerk der meisten Arbeitsgruppen lag dabei auf der Herstellung von Josephson-Kontakten mit geringer Parameterstreuung zur Verwendung in elektronischen Schaltungen. Bis 1998 wurden Kontakte mit künstlichen Barrieren, meist aus  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , verwendet, mit denen  $1\sigma$ -Streuungen des kritischen Stromes von 10% bei 10 bis 20 Kontakten erreicht wurden [139–141]. Dies ist für größere, integrierte Schaltungen jedoch nicht ausreichend. Die Forschungsaktivitäten erhielten einen neuen Antrieb, als im Jahr 1997 Moeckly *et al.* [142] einen neuen Prozess vorschlugen, bei dem die während der Rampenherstellung durch Modifikation der Kristallstruktur entstehende, nicht supraleitende Schicht auf der Rampe als „natürliche“ Barriere verwendet wird (vgl. dazu Abschnitt 6.3.5). Damit wurde  $1\sigma = 8\%$  bei 10 Kontakten erreicht. Durch weitere Optimierungen gelang es Satoh

*et al.* [143] im Jahr 2000  $1\sigma = 8\%$  bei 100 Kontakten zu erreichen, Soutome *et al.* [144] erzielten 2002 eine Streuung von  $1\sigma = 7.9\%$ , ebenfalls für 100 Kontakte bei 4.2 K. Dies ist ein Fortschritt, da hier durch die Verwendung einer supraleitenden Erdungsebene die Induktivität der Kontakte deutlich reduziert wird [145, 146]. Dies erfordert allerdings eine komplexere Probenstruktur, wodurch die Kontaktparameter nachteilig beeinflusst werden [139, 140, 147]. Mittlerweile gehen die Untersuchungen weit über die Optimierung der Kontakteigenschaften hinaus. In [148] wird von der erfolgreichen Herstellung eines RS-Flip-Flops auf der Basis von Einzel-Flussquanten-Logik [149] bei 50 K berichtet. Das Design der Schaltkreise wird durch die Flexibilität der Platzierung und Orientierung der Rampen auf dem Substrat wesentlich erleichtert.

Allerdings eignen sich Rampenkontakte nicht nur zur Herstellung von optimierten Josephson-Kontakten für integrierte Schaltkreise. Wie bereits erwähnt sind die Vorteile dieser Probengeometrie auch in der Grundlagenforschung nutzbar. So wurden in der vorliegenden Arbeit Kontakte zwischen Supra- und Normalleitern beziehungsweise Ferromagneten untersucht. Durch die Flexibilität der Rampengeometrie ist es möglich, verschiedene Materialien zu kombinieren. Die gezielte Verwendung künstlicher Barrieren ermöglicht prinzipiell die Präparation von Kontakten beliebiger Transparenz. Ein weiterer Vorteil liegt in der guten Skalierbarkeit der Kontaktfläche  $A$ , die aus der Filmdicke  $d$  der Grundelektrode und Breite  $b$  der strukturierten Mikrobrücke, sowie dem Rampenwinkel  $\alpha$  durch

$$A = \frac{Bd}{\sin \alpha} \quad (6.1)$$

gegeben ist (vgl. Abb. 6.1). Bei einer typischen Filmdicke von etwa 100 nm sind damit kleine Kontaktflächen von bis zu  $0.1 \mu\text{m}^2$  bei einer Brückenbreite von  $1 \mu\text{m}$  realisierbar. Abbildung 6.1 zeigt schematisch einen Rampenkontakt. In die Grundelektrode ist eine Rampe geätzt, die von der Gegenelektrode überlappt wird. Um einen Kontakt der Elektroden in Richtung der  $c$ -Achse zu verhindern, befindet sich in dieser Richtung eine isolierende Schicht zwischen den beiden Elektroden. Auf die Darstellung einer isolierenden Barriere zwischen den Elektroden wurde hier wegen der Übersichtlichkeit verzichtet.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung eines Rampenkontakts mit einer Kontaktfläche  $A$ , Breite der Messbrücke  $B$ , Dicke der unteren Elektrode  $d$  und Rampenwinkel  $\alpha$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Kontakttypen präpariert und untersucht (das erst genannte Material ist jeweils die Basiselektrode):

- S/N-Kontakt:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ ,
- S/I/N-Kontakt:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ ,
- F/S-Kontakt:  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,
- F/I/S-Kontakt:  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Alle oxidischen Materialien wurden mit gepulster Laserdeposition hergestellt, die Au-Filme mit Elektronenstrahlverdampfen. Die Wahl von  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  als Basiselektrode in den beiden letzten Kontakttypen begründet sich in den wesentlich besseren Wachstumseigenschaften des Manganats im Vergleich zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , was zu einer besseren Qualität der Grenzfläche führt (vgl. Abschnitt 6.3.6), es wurden jedoch auch Kontakte mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  als Basiselektrode untersucht.

## 6.2 Herstellungsprozess

Für die Präparation von Rampenkontakten ist ein komplexer Mehrlagenprozess erforderlich, bei dem epitaktisches Wachstum der Materialien aufeinander notwendig ist. Neben der Filmherstellung werden drei Lithographie-Schritte benötigt. Zum Herstellen der Rampe und dem Freilegen der unteren Elektrode wird Ionenstrahlätzen verwendet, dessen Einfluss auf die an der Rampe entstehende Grenzfläche ein zentraler Punkt der vorliegenden Untersuchungen war. Die in Abbildung 6.2 dargestellten Prozessschritte sollen zunächst kurz zusammengefasst und die kritischen Punkte dann im Detail diskutiert werden.

**Untere Elektrode und Isolator** Zunächst wird als Basis für den Rampenkontakt auf einem geeigneten Substrat eine der zu untersuchenden Elektroden präpariert. Um im späteren Kontakt den Transport in Richtung der  $c$ -Achse zu unterbinden, wird in einer zweiten Lage ein Isolator aufgebracht. Dabei ist es für den Fall eines vollständig epitaktischen Kontakts wichtig, ein geeignetes Material zu verwenden, das epitaktisches Wachstum von Barriere und Gegenelektrode ermöglicht. Als Basiselektroden wurden je nach gewünschter Kontaktart  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  oder  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  von 120 nm Dicke verwendet, als Isolator 90 nm  $\text{SrTiO}_3$ .

**Ätzen der Rampe** Die Herstellung der Rampe ist der kritischste Schritt in der Präparation, da hier die Kontaktfläche der beiden Elektroden, beziehungsweise der unteren Elektrode und der Barriere, entsteht. Aus diesem Grund wurde die Rampenherstellung intensiv untersucht (vgl. Abschnitt 6.3). Im verwendeten Prozess wird mit Argon-Ionen schräg über eine lithographisch strukturierte Photolackmaske ein Rampenprofil in die Bilage geätzt. Die Steilheit der Rampenoberfläche ist ein kritischer Parameter, da hier später noch epitaktisches Wachstum von Barriere und Gegenelektrode möglich sein muss. Die

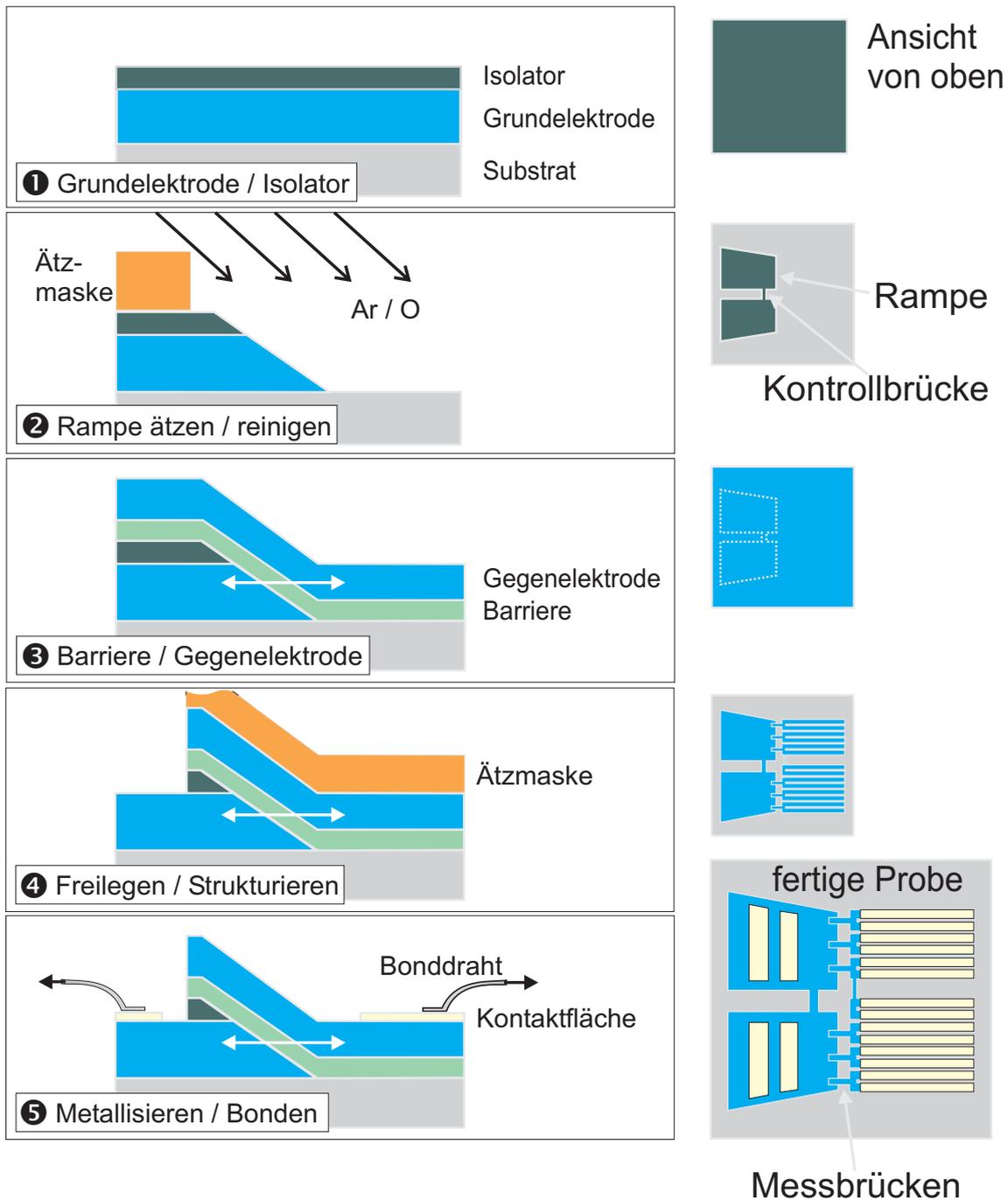


Abbildung 6.2: Herstellungsprozess für Rampenkontakte.

durch den Beschuss mit Ionen entstehenden Schäden nahe der Grenzfläche in der unteren Elektrode wirken sich negativ auf die Kontakteigenschaften aus und müssen deshalb so gering wie möglich sein. Zur Minimierung der Schädigung wird nach Entfernung der Ätzmaske noch ein weiterer Ätzschritt mit Sauerstoff-Ionen geringer Energie durchgeführt. Gleichzeitig mit der Rampe wird in die untere Elektrode eine Messbrücke strukturiert, die zur späteren Charakterisierung der Schicht dient. Sie ist in Abbildung 6.2 zwischen den Kontaktflächen der unteren Elektrode zu erkennen.

Die folgenden Schritte verlaufen für Kontakttypen mit und ohne Barriere gleich, nur dass gegebenenfalls auf die Deposition von  $\text{SrTiO}_3$  als Barriere verzichtet wird.

**Barriere und Gegenelektrode** Da die zur Reinigung der Rampenoberfläche verwendete Ätzquelle in ein Sputterdepositionssystem integriert ist, könnte die Deposition von Barriere und Gegenelektrode *in-situ* stattfinden. Es zeigte sich jedoch, dass die Wachstumseigenschaften der Filme beim PLD-Prozess besser für die Präparation von dünnen Barrieren im Bereich weniger Nanometer geeignet sind, weshalb die Proben nach der Reinigung unverzüglich ins PLD-System transferiert wurden. Vor der Deposition der weiteren Schichten wurde noch ein Temperprozess in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, um eine eventuelle Degradierung der Oberfläche während des Transports und im Vakuum auszugleichen. Die Deposition von Barriere und Gegenelektrode fand im Fall der F/S- und F/I/S-Kontakte unmittelbar nach dem Tempern statt, ohne die Sauerstoffatmosphäre zu verlassen oder die Probe wieder abzukühlen. Für die S/I/N-Kontakte wurde die Au-Elektrode nach der Barrierendeposition *in-situ* in der dem PLD-System angeschlossenen Verdampfer-Kammer aufgebracht.

**Freilegen und Strukturieren** Für die Durchführung von Transportmessungen ist es erforderlich die untere Elektrode elektrisch zu kontaktieren. Deshalb müssen die Lagen darüber entfernt werden müssen, wozu Ionenstrahlätzen verwendet wird. Das Design des Prozesses erlaubt es im gleichen Ätzschritt außerdem zehn Messbrücken und entsprechende Kontaktflächen für die Vier-Punkt-Messung in die obere Elektrode zu strukturieren. Der Überlapp von oberer und unterer Elektrode ist zur Minimierung von Kapazitäten möglichst klein gewählt. Dadurch wird zusätzlich das Risiko eventueller Kurzschlüsse im Überlappungsbereich durch den Isolator in Richtung der *c*-Achse verringert. Zur Charakterisierung der beiden Elektroden werden zwei Messbrücken parallel zur Rampe strukturiert, wobei die Brücke in der unteren Elektrode bereits bei der Herstellung der Rampe geätzt wurde und nun noch von den Deckschichten befreit wird.

**Metallisieren und Kontaktieren** Zur Vorbereitung des Ultraschallbonds zum Kontaktieren der Proben wurden die Kontaktflächen auf den Oxiden mit einer Goldschicht versehen. Dabei kam ein Sputter-Prozess oder Elektronenstrahl-Verdampfen zum Einsatz. Zum Schutz der Messbrücken wurde eine Lift-Off-Maske lithographisch erstellt, die nach dem Aufbringen der Metallschicht mit Aceton entfernt wurde. Bei den S/N- und S/I/N-Kontakten wurde dabei auf die Verwendung eines Ultraschallbades verzichtet, da hier die

dünnen Messbrücken aus relativ schlecht auf dem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat haftenden Gold mit entfernt würden. Stattdessen wurde der Photolack in heißem Aceton ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) gelöst. Die elektrische Kontaktierung erfolgte mit  $30\ \mu\text{m}$  dicken Aluminiumdraht per Ultraschallbonden zu Lötstützpunkten auf einem Bondrahmen.

## 6.3 Rampenherstellung

Der kritischste Schritt bei der Präparation von Rampenkontakten ist die Herstellung der Rampe, da hier die Grundlage für die später zu untersuchende Grenzfläche entsteht. Wie bereits angedeutet wurde, sind bei der Verwendung des Ionenstrahlätzens zwei wesentliche Punkte zu beachten. Zum einen muss auf der Rampe im Allgemeinen epitaktisches Wachstum weiterer Schichten möglich sein. Dies stellt besondere Anforderungen an die Steilheit der Rampe, da bei Winkeln oberhalb von  $40^\circ$  Barriere und Gegenelektrode teilweise nicht mehr  $c$ -achsenorientiert wachsen, sondern parallel zur Rampenoberfläche [150–152]. Zum Ausgleich bilden sich an den Enden der Rampe Korngrenzen, die in den verwendeten Materialien ihrerseits zu Tunnelbarrieren führen können (Stufenkontakte). Außerdem spielt die Linearität der Rampe eine wichtige Rolle für den weiteren Wachstumsprozess, wie Yang *et al.* [151] durch detaillierte TEM-Untersuchungen gezeigt haben. Für das Wachstum von  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  auf einer Rampe mit nicht-linearer Steigung ergab sich aus der größeren Geschwindigkeit des Wachstums entlang der (100)- im Vergleich zur (001)-Richtung eine inhomogene Barrierendicke. In diesem Abschnitt werden zwei Methoden zur reproduzierbaren Herstellung eines optimalen Rampenprofils vorgestellt.

Zusätzlich zur Form der Rampe ist die bei der Herstellung entstehende Schädigung der Oberfläche durch den Beschuss mit Ionen zu berücksichtigen. Im Fall einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Basiselektrode entsteht durch die Ionen eine amorphe Schicht von einigen Nanometern Dicke an der Oberfläche [150]. Die Dicke der Schicht hängt dabei von der Energie der Ionen, sowie ihrem Einfallswinkel zur Rampenoberfläche ab. Im Idealfall erfolgt das Ätzen der Rampe also mit zur entstehenden Rampe parallelem Ioneneinfall. Der in dieser Arbeit verwendete Herstellungsprozess beinhaltet einen Reinigungsschritt, bei dem die amorphe Schicht mit Sauerstoff-Ionen niedriger Energie entfernt wird. Zunächst sollen die in der Literatur zu findenden Verfahren zur Herstellung des Rampenprofils kurz beschrieben werden, bevor das in dieser Arbeit verwendete Ionenstrahlätzen eingehend diskutiert wird.

### 6.3.1 Schattenbedampfung

Die Schattenbedampfung bietet den Vorteil, dass die Grenzflächen *in-situ* hergestellt werden. Ein möglicher Prozess ist von Strikovskiy *et al.* [153] realisiert worden. Dabei wird zunächst auf dem Substrat eine Schattenmaske aus  $\text{ZrO}_2$  auf  $\text{CaO}$  präpariert, über die dann schräg die untere Elektrode aufgebracht wird. Im Schattenbereich bildet sich während des Wachstums die Rampe. Barriere und Gegenelektrode werden unter senkrechten Einfall hergestellt, so dass die Rampe vollständig bedeckt wird. Es zeigte sich jedoch, dass mit dieser aufwändigen Methode keine besseren Kontakte hergestellt werden

konnten als zum Beispiel mit Ionenstrahlätzen [154].

### 6.3.2 Chemisches Ätzen

Bei dieser von Faley *et al.* vorgestellten [155] Herstellungsmethode wird eine 0.3%ige, wässrige Brom-Ethanol-Lösung zum Ätzen der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode verwendet. Dabei wird ein PMMA<sup>1</sup>-Lacksystem verwendet, da sich Standardlacke auf Polymerbasis in Ethanol lösen. Während des Ätzprozesses bilden sich Bromide mit den Bestandteilen des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , die sich in dem wässrigen Ethanol lösen. Es entsteht eine sehr flache Rampe mit etwa 3° Steigung, die sich durch gute Oberflächen auszeichnet. Problematisch bei dieser Herstellungsart ist das bevorzugte Ätzen von Defekten und nichtstöchiometrischen Ausscheidungen, wodurch sich Kalotten in der Oberfläche bilden. Hinzu kommt ein durch den geringen Rampenwinkel nicht zu vernachlässigender Anteil von Stromtransport in Richtung der *c*-Achse.

### 6.3.3 Ionenstrahlätzen

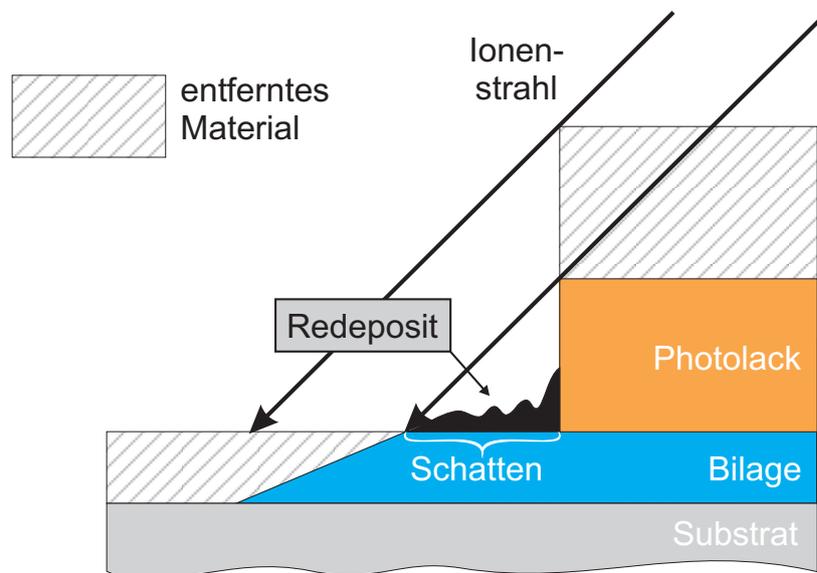
Die wohl am weitesten verbreitete Methode zur Rampenherstellung ist das Ionenstrahlätzen (IBE<sup>2</sup>) bei dem es zahlreiche Detailunterschiede in den Prozessen der verschiedenen Arbeitsgruppen gibt. Es wird eine Ätzmaske auf die Probe gebracht und danach mit einem Strahl aus beschleunigten Argon-Ionen geätzt. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zum nasschemischen Ätzen nicht um einen selektiven Prozess. Folglich ist es wichtig, die Masken ausreichend dick oder ätzresistent zu wählen, damit sie bis zum Prozessende bestehen. Zur Beschreibung des Verhältnisses der Ätzraten von Ätzmaske  $r_{\text{Maske}}$  und Film  $r_{\text{Film}}$  soll der im Folgenden als Selektivität bezeichnete Parameter

$$X \equiv \frac{r_{\text{Maske}}}{r_{\text{Film}}} \quad (6.2)$$

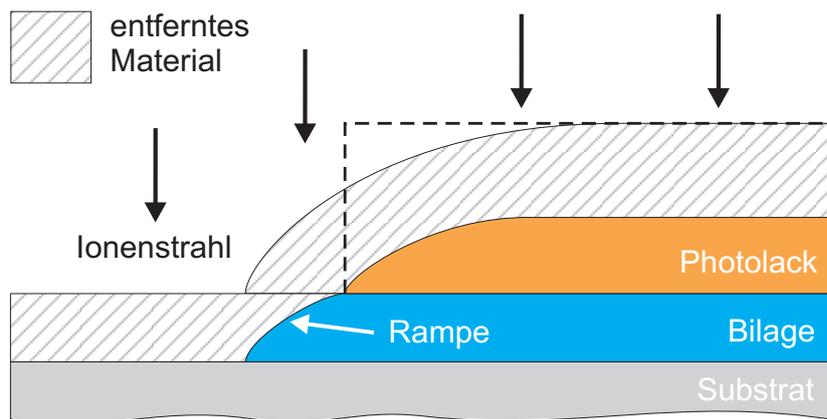
dienen. Weiche Ätzmasken haben demzufolge eine Selektivität von  $X > 1$ , das bedeutet, die Maske wird schneller als der Film abgetragen. Für harte Masken gilt  $X < 1$ . In der Literatur werden überwiegend weiche Masken aus Photolacken verwendet. Zum Herstellen der Rampe ist es möglich, schräg über eine in den Photolack strukturierte Kante zu ätzen. Dabei ist zu bedenken, dass sich ein Teil der Filmoberfläche ständig im Schatten der Photolackkante befindet, wie Abbildung 6.3 schematisch zeigt. Dort lagert sich geätztes Material an („Redeposit“), das im weiteren Verlauf der Probenpräparation zu Problemen führt. Insbesondere beim Aufheizen auf Depositionstemperatur zur Deposition von Barriere und Gegenelektrode erhöht sich die Mobilität der Teilchen des Redeposit, die dann die Rampenoberflächen kontaminieren können. Es gibt mehrere Möglichkeiten diese Problematik durch Modifikationen des Herstellungsprozesses zu umgehen, was im folgenden Abschnitt diskutiert werden soll.

<sup>1</sup>Polymethyl-Methacrylate

<sup>2</sup>engl. Ion Beam Etching



**Abbildung 6.3:** Entstehung des Redeposit. Im Schatten des Photolacks sammelt sich während des Ätzprozesses abgetragenes Material an. Der Zustand zu Beginn des Prozesses ist durch die schraffierten Flächen dargestellt, die während des Ätzens entfernt werden.



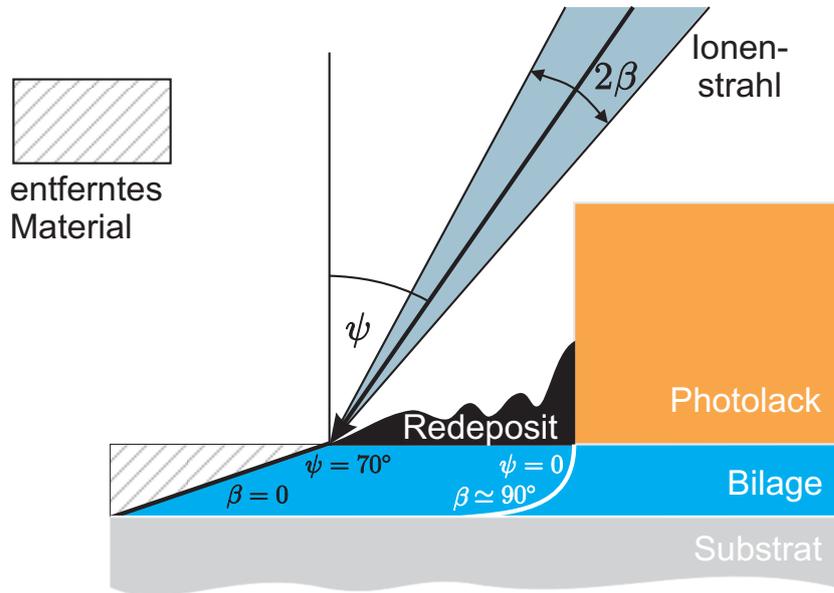
**Abbildung 6.4:** Rampenherstellung mit geschmolzener Lackkante unter senkrechtem Ioneneinfall. Dabei entsteht ein verrundetes Rampenprofil.

### 6.3.4 Ätzen der Rampe

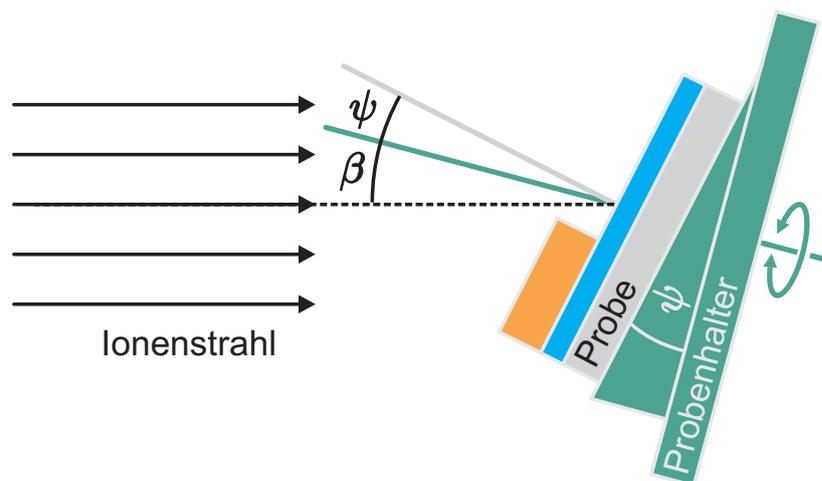
Zur Verhinderung des Redeposits wurden im Rahmen dieser Arbeit und in [137] zwei Methoden (Ätzen mit zwei Winkeln, Ätzen unter schrägem Einfall) entwickelt, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Dabei wird unter schrägem Ioneneinfall über die Photolackkante geätzt, wodurch sich das Rampenprofil bildet. Durch Variation des Einfallswinkels kann die Steilheit der Rampe eingestellt werden. Ein drittes Ätzverfahren bedient sich im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten einer angeschmolzenen Lackkante und ist in der Literatur weit verbreitet (siehe zum Beispiel [139, 143]). Dabei wird zunächst eine Kante in den Photolack strukturiert und diese auf einer Heizplatte angeschmolzen bis sie verläuft, und so ein rundes Profil bildet, dessen Verlauf durch die Oberflächenspannung und die Haftung auf der Oberfläche bestimmt wird [139]. Das runde Profil wird dann mit dem Ionenstrahl in den Film übertragen, wie in Abbildung 6.4 dargestellt ist. Dabei entsteht eine ebenfalls verrundete Rampe, die aufgrund der höheren Ätzrate des Lacks gegenüber dem Film eine kleinere Steigung als das Lackprofil aufweist. Die Qualität der so hergestellten Rampen hängt entscheidend von den Eigenschaften des Photolacks ab. Bei Alterung des Lacks ändern sich die Prozessparameter, so dass ständige Kontrolle und Korrekturen notwendig sind. Allerdings bietet der Prozess den Vorteil, Rampen in beliebiger Orientierung auf dem Substrat herstellen zu können, und so das Design von Schaltkreisen zu erleichtern.

#### Ätzen mit zwei Winkeln

Da es in dieser Arbeit um das Studium der Physik von Grenzflächen und deren Transporteigenschaften geht, ist es nicht zwingend erforderlich auf einer Probe mehrere Rampen-Orientierungen zu untersuchen. Zur Vermeidung des komplexen und schwer kontrollierbaren Prozesses mit angeschmolzenen Lackkanten war es notwendig eine Möglichkeit zu finden, eine einfach herzustellende, steile Kante im Photolack als Ätzmaske zu verwenden und gleichzeitig die Bildung des Redeposit zu verhindern. Die zur Herstellung der Rampen verwendete Ätzanlage ist in [137] detailliert beschrieben. Sie bietet die Möglichkeit die Probe beim Einbau gegen den einfallenden Ionenstrahl um einen Winkel  $\beta$  zu verkippen, wie auch in Abbildung 6.6 schematisch gezeigt ist. Zusätzlich lässt sich die Probe während des Prozesses um ihre Normale rotieren, so dass der Ionenstrahl effektiv auf einem Kegelmantel des Öffnungswinkels  $2\beta$  wandert und die Probe von allen Seiten geätzt wird. Der Kegel kann aus der Normalen gekippt werden, indem die Probe auf einen keilförmigen Halter mit Winkel  $\psi$  geklebt wird. Abbildung 6.5 zeigt die Anordnung schematisch, in der verwendeten Anlage können beide Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  variiert werden. Die ständige Änderung des Einfallswinkels durch die Rotation führt zu effektiven Einfallswinkeln zwischen  $\psi - \beta$  und  $\psi + \beta$ , wobei alle Zwischenwerte auch eine Komponente parallel zur Lackkante haben, da der Ionenstrahl auf einem Kegelmantel wandert. Für zwei Winkelpaare sind die erwarteten Rampenverläufe eingezeichnet. Während sich für  $\psi = 70^\circ$  und  $\beta = 0^\circ$  eine lineare Rampe (schwarz) mit Redeposit ergibt, bildet sich im Fall  $\psi = 0^\circ$  und  $\beta \cong 90^\circ$  eine stark verrundete Rampe am Fuß der Photolackkante. Beide Fälle sind



**Abbildung 6.5:** Schematische Darstellung des Ätzprozesses mit zwei Winkeln. Der Ionenstrahl durchläuft wegen der Rotation der Probe alle Winkel im grauen Bereich mit Öffnungswinkel  $2\beta$ . Der Einfallsbereich ist um den Winkel  $\psi$  gegenüber der Normalen verkippt. Für zwei Extremfälle sind die Verläufe der nach der Simulation erwarteten Rampen skizziert. Für  $\psi = 70^\circ$  und  $\beta = 0^\circ$  ergibt sich die schwarze Rampe mit Redeposit. Bei Wahl von  $\psi = 0^\circ$  und  $\beta \approx 90^\circ$  ist die Rampe stark verrundet und setzt am Fuß der Photolackkante an (weiß). Hier kann sich kein Material am Photolack anlagern.



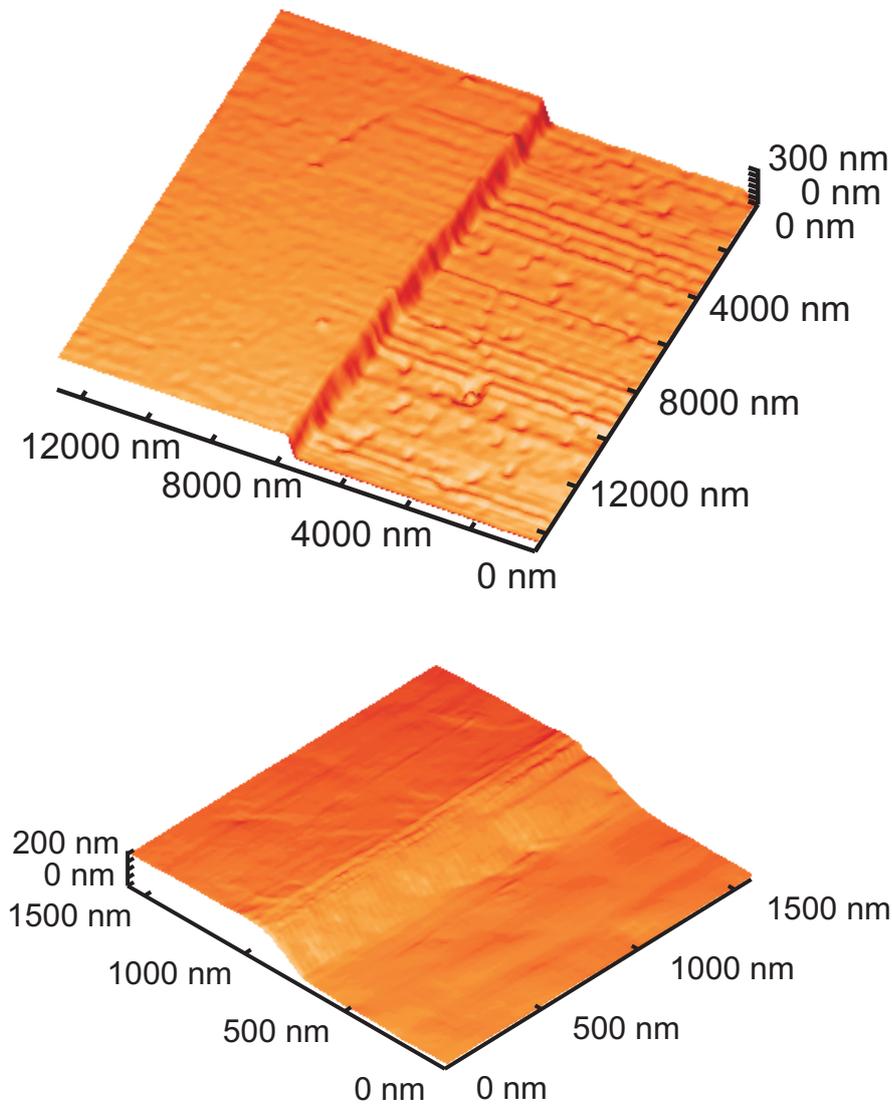
**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung der Anordnung beim Ätzen mit zwei Winkeln.

zur Präparation von Kontakten ungeeignet.

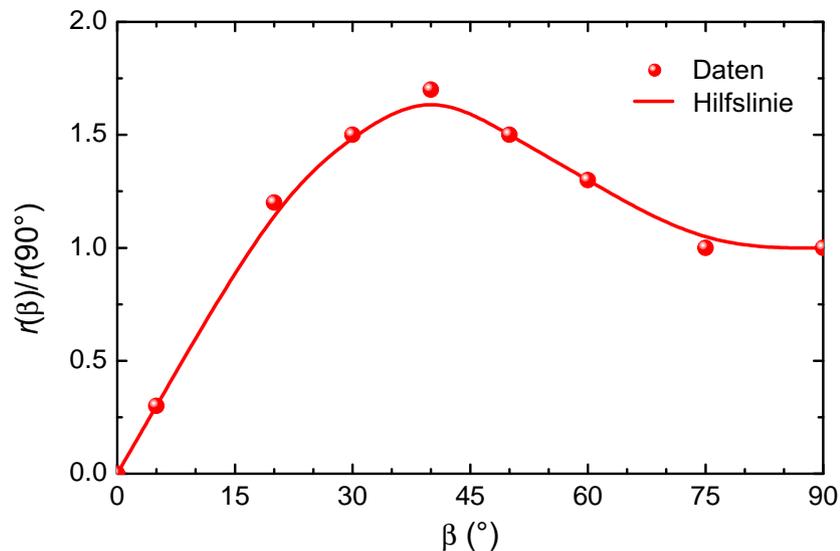
Durch geeignete Wahl der beiden Winkel ist es möglich, eine linear steigende Rampe mit einer Steigung von  $30^\circ$  ohne einen Redeposit herzustellen. Zur Ermittlung des optimalen Winkelpaars wurden in [137] Simulationsrechnungen des Ätzprozesses durchgeführt. Sie ergaben eine Steigung von  $26^\circ$  für das Winkelpaar  $\beta/\psi$  von  $10^\circ/11^\circ$ , was durch die in Abbildung 6.7 dargestellten AFM-Messungen gut bestätigt wurde. Der dort ermittelte Wert von  $30^\circ$  für die Steigung weicht etwas von der Simulation ab, da darin die Winkelabhängigkeit der Ätzrate nicht berücksichtigt wurde. Bei den gewählten geringen Winkeln resultiert auf der Rampenoberfläche ein steilerer Einfall, was in einer höheren Ätzrate auf der Rampenoberfläche resultiert. Dadurch ergibt sich eine steilere Rampe, als mit der Simulation berechnet wurde. Der Zusammenhang zwischen Ätzrate und Einfallswinkel ist in Abbildung 6.8 aufgetragen.

Es zeigte sich allerdings, dass die Steigung der hergestellten Rampen großen Schwankungen unterlag. Selbst auf einer Probe gab es Abweichungen von bis zu  $15^\circ$  vom simulierten Wert. Auch zwischen verschiedenen Proben konnte keine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden. Zusätzliche Simulationen zeigten einen signifikanten Einfluss der Höhe der Photolackkante und der Selektivität auf die Steigung der Rampe. Beide Parameter hängen empfindlich vom Alter des Lacks und den Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen ab. So ergibt neuer und deshalb flüssigerer Lack eine dünnere Schicht, als älterer, bei dem schon ein Teil des Lösungsmittels verdunstet ist. Die Rechnungen ergaben eine Veränderung der Rampensteigung von  $1\text{--}2^\circ$  für Abweichungen der Lackdicke um  $100\text{ nm}$  von ihrem nominellen Wert von  $1.4\text{ }\mu\text{m}$ . Die Selektivität hat einen ähnlichen Einfluss. Wird der Lack schneller als mit dem doppelten Wert der Elektrode geätzt, entsteht eine um  $1\text{--}2^\circ$  steilere Rampe. Beide Effekte zusammen können für die Streuung der Rampensteigung zwischen den verschiedenen Proben verantwortlich sein, jedoch nicht für die Variation auf einer Probe.

Ein weiterer Störfaktor, der mit dem zweidimensionalen Simulationsmodell nicht erfasst werden kann, sind Inhomogenitäten in der Lackkante. Durch sie kann die Streuung der Rampensteigung auf einer Probe erklärt werden. Da der Ionenstrahl während des Ätzens auf einem Kegelmantel rotiert, hat er immer eine Komponente parallel zur Photolackkante. Insofern ist eine gerade Kante wichtig für einen homogenen Ätzprozess. Im Rahmen der Ursachenforschung konnte eine Verunreinigung der verwendeten Lithographie-Masken festgestellt werden. Diese bestehen aus einer für ultraviolettes Licht durchlässigen Quarzglas-Platte, auf der die verwendeten Masken in eine Chromschicht strukturiert sind. Nach jedem Belichtungsschritt wird der an der Platte klebende Photolack mit Aceton und Isopropanol entfernt, wodurch eigentlich keine Rückstände bleiben sollten. Allerdings scheint die Verdunstungskälte des Isopropanols etwas Luftfeuchtigkeit zu kondensieren, die nach ihrem Abdampfen Verunreinigungen zurücklässt. Davon sind insbesondere die Kanten der Maske betroffen, wie Abbildungen der Kante unter 1000-facher Vergrößerung im Dunkelfeldkontrast gezeigt haben. Im Mikroskop des Kontaktbelichters sind die Verunreinigungen nicht zu sehen, da sie im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich liegen. Durch inhomogene Absorption des UV-Lichts bei der Belichtung kommt es zu Schwankungen der Lackdicke an der Kante, hinzu kommt noch eine Facettierung. Die teilweise entlang der Kante einfallenden Ionen



**Abbildung 6.7:** AFM-Aufnahmen einer im Zwei-Winkel-Prozess hergestellten Rampe in einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilage. Als Winkelpaar wurde  $10^\circ/11^\circ$  gewählt. Das obere Bild zeigt eine Übersichtsaufnahme, wobei hier die  $z$ -Achse übermäßig betont ist, was auch an den Skalen sichtbar ist. Dadurch entsteht der Eindruck einer steilen Kante, obwohl die Rampe eine Steigung von  $30^\circ$  hat. Durch den Zwei-Winkel-Prozess hat sich kein Redeposit gebildet. Im unteren Bild wurde ein kleinerer Ausschnitt gewählt, um Details der Morphologie sichtbar zu machen. Die Rampe zeichnet sich durch eine lineare Steigung aus, die Rauigkeit liegt im Bereich 1 nm (RMS).



**Abbildung 6.8:** Abhängigkeit der Ätzrate von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vom Winkel zwischen Ionenstrahl und der Normalen der Probe. Die Ätzrate wurde dabei auf ihren Wert bei  $90^\circ$  normiert. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus [156] gut überein.

verstärken den Effekt dieser Inhomogenitäten noch, indem sie deren Auswirkungen auch auf die Bereiche ohne Verunreinigungen, in denen sonst eine homogene Rampe entstehen würde, übertragen.

Im Bemühen die negativen Einflüsse der Lithographie zu vermindern, wurden komplexe Zusammenhänge in einem vermeintlich einfachen Belichtungsprozess aufgedeckt. Es ist gelungen den Ätzprozess im Rahmen eines einfachen Modells sowohl qualitativ, als auch quantitativ zu verstehen und zutreffende Vorhersagen über die entstehenden Rampen zu machen. Allerdings zwingen die nur unter großem Aufwand kontrollierbaren Parameter zu einem einfacheren Prozess, der im Folgenden vorgestellt wird.

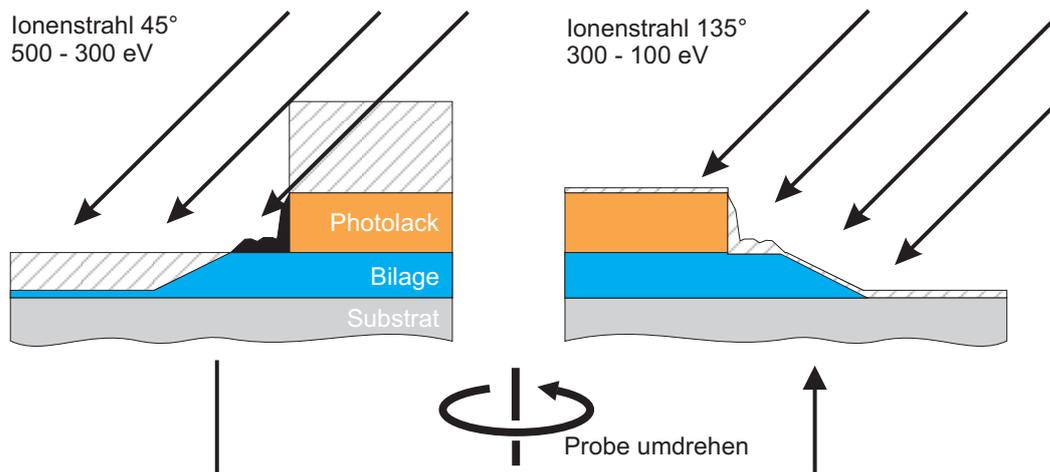
## Ätzen unter schrägen Einfall

Der letztendlich zur Herstellung der Proben verwendete Prozess basiert auf dem einfachsten Ansatz des schrägen Ioneneinfalls über die Photolackkante. Dabei wird die Probe auf einen flachen Probenhalter geklebt<sup>1</sup> und beim Einbau um den Winkel  $\beta$  gekippt. Während des Ätzens wird auf eine Rotation der Probe verzichtet. Dadurch entstehen eine lineare Rampe und ein Redeposit im Schattenbereich der Maske, wie der obere Teil von Abbildung 6.9 zeigt. Darunter sind aus AFM-Bildern stammende Linienprofile einer Rampe mit Redeposit dargestellt. Das graue Profil zeigt die Probe nach dem Ätzprozess mit der Photolackkante, deren Flanke eine gemessene Steigung von  $55^\circ$  besitzt. Wie in Abschnitt 5.5 bereits diskutiert wurde, handelt es sich hierbei um ein Messartefakt, das reale Profil

<sup>1</sup>Der Winkel  $\psi$  beträgt dann  $0^\circ$ .



der Lackkante ist durch die gestrichelte Linie 2 gegeben. Linie 1 markiert die Oberfläche der Bilage ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ ), Linie 3 den Ioneneinfall bei Prozessende. Der schraffierte Redeposit entsteht im durch diese drei Linien gekennzeichneten Schattenbereich des Photolacks. Die Folgen des Heizens auf Depositionstemperatur zeigt die untere Linie, die zur besseren Übersicht vertikal verschoben ist. Sowohl Rampe, als auch Redeposit bilden durch Rekristallisation bei hohen Temperaturen eine raue Oberfläche, wodurch die Probe unbrauchbar wird. Zur Vermeidung des Redeposit wird die Probe kurz vor Ende des Prozesses um  $180^\circ$  gedreht, so dass der Ionenstrahl jetzt gegen die bereits fast fertige Rampe fällt (vgl. Abbildung 6.10). Da nun auch der vorherige Schattenbereich von Ionen getroffen wird, kommt es zur vollständigen Entfernung des Redeposit, während sich an der Gestalt der Rampe nichts mehr ändert. Die zur Entfernung notwendige Ätzzeit wurde über die Höhe des Redeposit bestimmt, die AFM-Untersuchungen zufolge im Bereich von 50 nm für eine Äztiefe von 200 nm liegt, so dass wenige Minuten an Ätzzeit ausreichen.



**Abbildung 6.10:** Links: Ätzen der Rampe mit festem Einfallswinkel ohne Rotation. Rechts: Drehung der Probe um  $180^\circ$  zur Entfernung des entstandenen Redeposit

Bei dem gewählten Prozess ist zu beachten, dass die Maskenhöhe während des Ätzens kontinuierlich abnimmt. Dadurch wird der Schatten (Bereich zwischen der Maske und Punkt B im oberen Teil von Abb. 6.9) stetig kürzer und das obere Ende der Rampe verschiebt sich in Richtung der Lackkante. Folglich hat die entstehende Rampe eine geringere Steigung  $\alpha$ , als durch den Einfallswinkel der Ionen vorgegeben wäre. Deshalb fallen die Ionen nicht mehr parallel zur Rampenoberfläche ein, sondern unter einem endlichen Winkel  $\gamma \equiv \beta - \alpha$ , was zur Schädigung der Kristallstruktur in einer dünnen Schicht an der Oberfläche führt. Die Minimierung dieser Schädigung ist ein wesentlicher Punkt beim Herstellungsprozess und wird im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

Der Unterschied zwischen Einfalls- und Rampenwinkel ist durch die Selektivität  $X$  bestimmt, was aus einfachen geometrischen Überlegungen folgt. Der Winkel  $\beta$  ist durch das Verhältnis der Höhe des Photolacks bei Anfang, beziehungsweise Ende des Prozesses

( $h_A$  bzw.  $h_E$ ) zur Länge des jeweiligen Schattenbereichs ( $S_A$  bzw.  $S_E$ ) gegeben:

$$\tan \beta = \frac{h_A}{S_A} = \frac{h_E}{S_E}. \quad (6.3)$$

Die Steigung der Rampe ist analog durch die Ätztiefe in der Elektrode  $d_{EI}$  und die Differenz der Schattenbereiche gegeben:

$$\tan \alpha = \frac{d_{EI}}{S_A - S_E}, \quad (6.4)$$

woraus nach Einsetzen

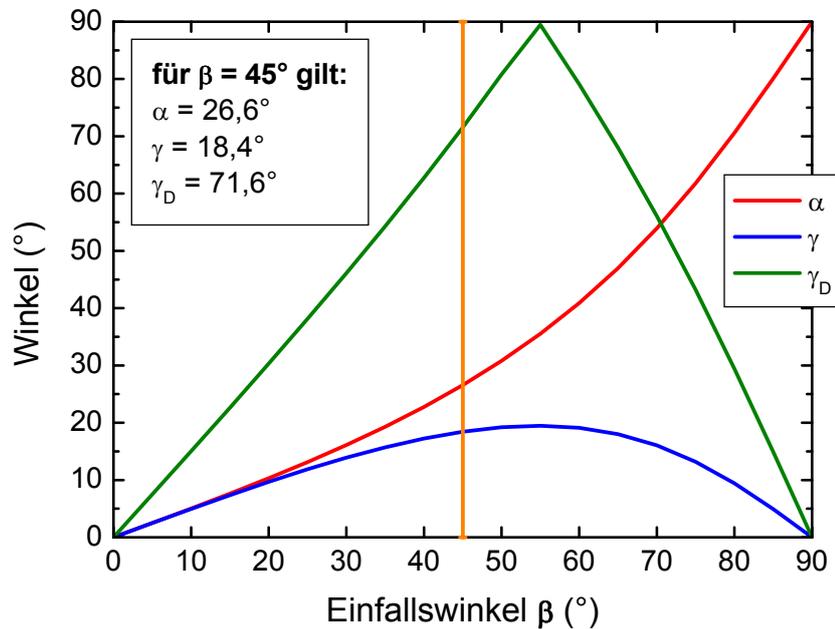
$$\tan \alpha = \frac{1}{X} \tan \beta \quad (6.5)$$

mit der in Gleichung (6.2) definierten Selektivität

$$X = \frac{r_{\text{Maske}}}{r_{\text{Film}}} = \frac{h_A - h_E}{h_{EI}} \quad (6.6)$$

folgt. Diese Überlegungen sind nur für den Fall  $X \geq 1$  gültig, da sich für harte Masken mit  $X \leq 1$  der Ansatzpunkt der Rampe von A nach links verschiebt. In diesem Fall erhält die Rampe genau den Winkel des einfallenden Ionenstrahls, es gilt  $\alpha = \beta$ . Dies haben Simulationen des Ätzprozesses ergeben [137]. Für den verwendeten Photolack wurde mit AFM-Untersuchungen vor und nach einem Ätzprozess eine gegenüber  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  doppelte Ätzrate bestimmt, es gilt folglich  $X \simeq 2$ . In Abbildung 6.11 sind die für den Ätzprozess relevanten Winkel  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\gamma_D$  gegen den Einfallswinkel  $\beta$  des Ionenstrahls aufgetragen.  $\gamma_D$  bezeichnet dabei den effektiven Einfallswinkel der Ionen gegenüber der Rampe nach der Drehung um  $180^\circ$ . Bei der Berechnung wurde die Winkelabhängigkeit der Ätzrate nicht berücksichtigt. Solange die Ätzrate auf der Rampenoberfläche (entsprechend dem Winkel  $\gamma$ ) kleiner ist als die der waagerechten Oberfläche (Winkel  $\beta$ ), ist eine etwas größere Rampensteigung als  $\alpha$  zu erwarten. Für die Herstellung der Rampen wurde für den Einfallswinkel  $\beta = 45^\circ$  gewählt, bei dem die Ätzrate von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  etwa  $23 \text{ nm/min}$  beträgt. Nach Gleichung (6.5) ergibt sich ein Rampenwinkel von etwa  $26^\circ$ . Der effektive Einfallswinkel auf die Rampenoberfläche ist mit  $18.4^\circ$  recht klein, was einen wichtigen Beitrag zur Minimierung der Schäden durch den Ionenstrahl liefert. Problematischer ist der Wert für  $\gamma_D$  von über  $70^\circ$ . Zur Reduzierung der Schädigung wird die Energie der Ionen vor der Drehung der Probe von  $500 \text{ eV}$  auf  $300 \text{ eV}$  verringert. Dadurch wird die Ätzrate auf etwa die Hälfte reduziert. Die letzten  $5 \text{ nm}$  werden dann nur noch mit  $100 \text{ eV}$  geätzt, was einer Ätzrate von etwa  $1 \text{ nm/min}$  entspricht.

Die im oberen Bild von Abbildung 6.12 gezeigte AFM-Untersuchung an einer mit obigem Prozess unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  präparierten Rampe zeigt eine glatte, überwiegend defektfreie Oberfläche mit einer Rauigkeit von etwa  $1.5 \text{ nm}$ . Die Steigung beträgt hier  $32^\circ$ . Das Linienprofil darunter zeigt eine andere, mit dem gleichen Prozess hergestellte Rampe mit einer Steigung von  $26^\circ$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit obigen Überlegungen, was durch die gestrichelte Linie verdeutlicht wird. Es zeigte sich im



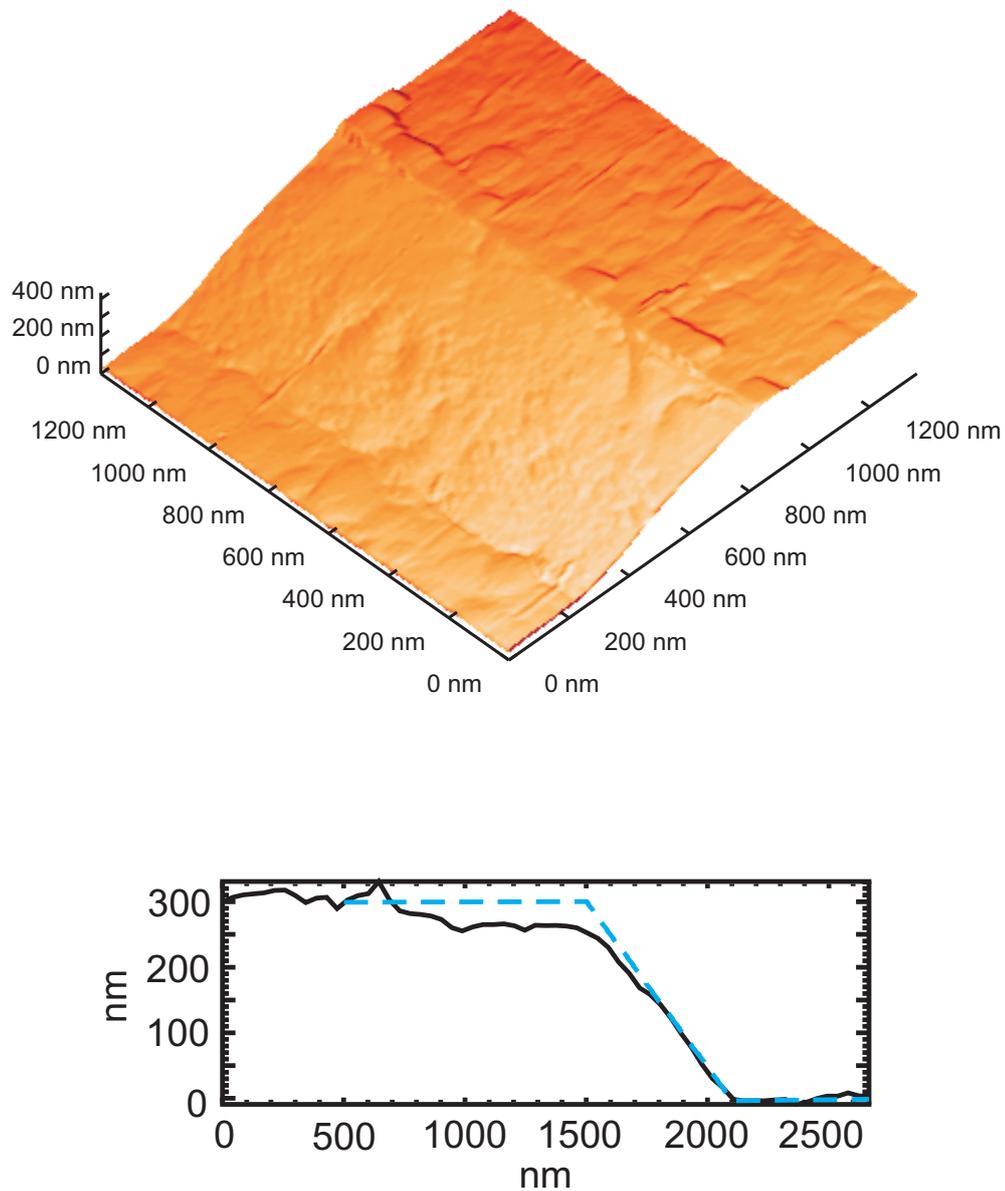
**Abbildung 6.11:** Beim Ätzprozess auftretende Winkel in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\beta$ . Bei der Berechnung wurde eine Selektivität von  $X = 2$  angenommen.

Verlauf der Arbeit, dass durch die direkte Abhängigkeit der Steigung von der Selektivität und damit dem Zustand des Photolacks, auch in diesem Prozess gewisse Schwankungen der Parameter nicht vollständig auszuschließen sind. Jedoch hatten alle mit diesem Prozess präparierten Rampen eine Steigung zwischen  $24^\circ$  und  $33^\circ$ , woraus keine Probleme für die hergestellten Kontakte zu erwarten sind.

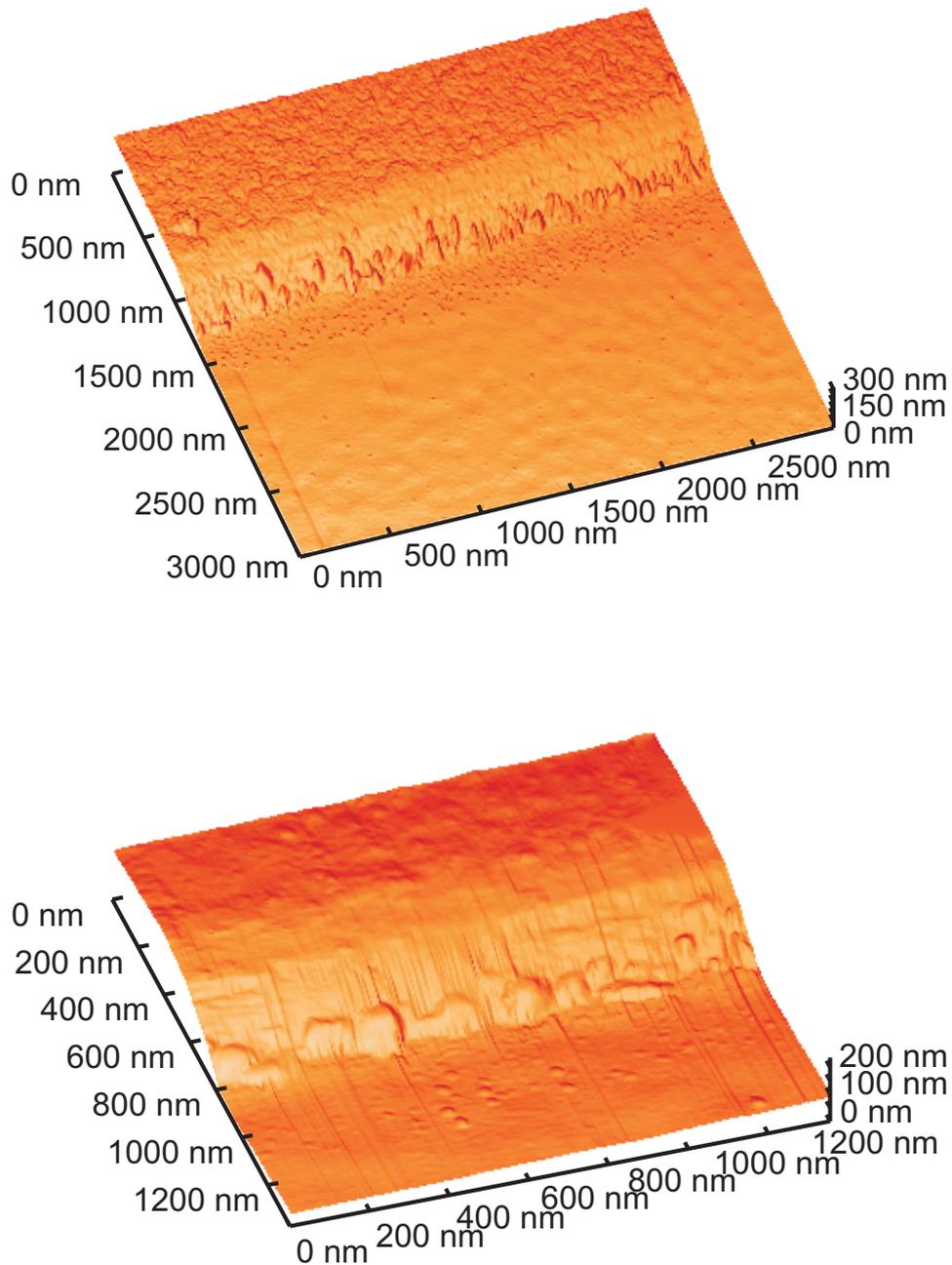
Das Linienprofil zeigt außerdem, dass bei der untersuchten Probe die Ätzzeit nach dem Umdrehen etwas zu lang war und etwa 50 nm des Isolators am oberen Ende der Rampe entfernt wurden. Dies ist bei einer Dicke von 90 nm allerdings kein Problem, trotzdem wurde die Ätzzeit bei späteren Proben verkürzt.

### 6.3.5 Optimierung der Grenzfläche

Ein grundsätzlicher Nachteil des Ionenstrahlätzens ist die Schädigung der Rampenoberfläche durch die einfallenden Ionen. Je nach gewählter Energie, die typischerweise zwischen 50 und 500 eV liegt, dringen sie tiefer in den Film ein und beeinträchtigen die Kristallstruktur. Dabei kommt es vor allem zum Verlust von Sauerstoff, da der Ätzprozess unter einer Argon-Atmosphäre bei  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar durchgeführt wird. Der Verlust von Sauerstoff kommt dabei nicht nur durch den Ätzprozess an sich zustande, sondern auch durch den Energieübertrag der Ionen auf die Probe. Diese erwärmt sich dabei, was unter dem geringen Sauerstoffpartialdruck während des Prozesses zum Sauerstoffverlust führt. Zur Verhinderung der Erwärmung über Raumtemperatur wird die Probe während des Ätzprozesses mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen unter 180 K gekühlt. Zu den während des Ätzens



**Abbildung 6.12:** Unter schrägem Einfall des Ionenstrahls hergestellte Rampen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilagen. Die im oberen Bild zu sehende Oberfläche ist glatt und überwiegend frei von Defekten. Das Linienprofil darunter zeigt eine Rampen in einer vergleichbaren Probe. In beiden Fällen stimmt die Steigung der Rampe gut mit den Überlegungen im Text überein. Die gestrichelte Linie im unteren Bild zeigt zum Vergleich eine Steigung von  $26^\circ$ .



**Abbildung 6.13:** AFM-Aufnahmen einer Rampe in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nach Heizen bis  $795^\circ\text{C}$  in 0.6 mbar Sauerstoff-Atmosphäre. Im oberen Bild ist eine Übersichtsaufnahme gezeigt, auf der eine hohe Anzahl von Rekristallisationsstrukturen am Fuß der Rampe zu erkennen sind. Im unteren Bild ist Detailaufnahme derselben Probe dargestellt.

entstehenden Schäden an der Grenzfläche kommt noch die Notwendigkeit, nach dem Prozess die Ätzmaske *ex-situ* zu entfernen. Dabei kommen Aceton und Isopropanol als Lösungsmittel zum Einsatz, durch deren Kontakt die Oberfläche zusätzlich kontaminiert. Ein weiterer Störfaktor ist der Kontakt der Probe mit Luftfeuchtigkeit.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ist unter Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid chemisch nicht stabil, es bildet sich eine bei längerem Kontakt stetig wachsende Korrosionsschicht, die aus  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{CuO}$  unter Verlust von  $\text{O}_2$  besteht [157–159]. Nach [160] schreitet die Korrosion allerdings nur sehr langsam voran, wobei für die Dicke der nach der Zeit  $t$  (in Stunden [h]) bereits korrodierten Schicht gilt:

$$d_{\text{Korr}} = \frac{0.1 \text{ nm}}{\sqrt{h}} \sqrt{t}. \quad (6.7)$$

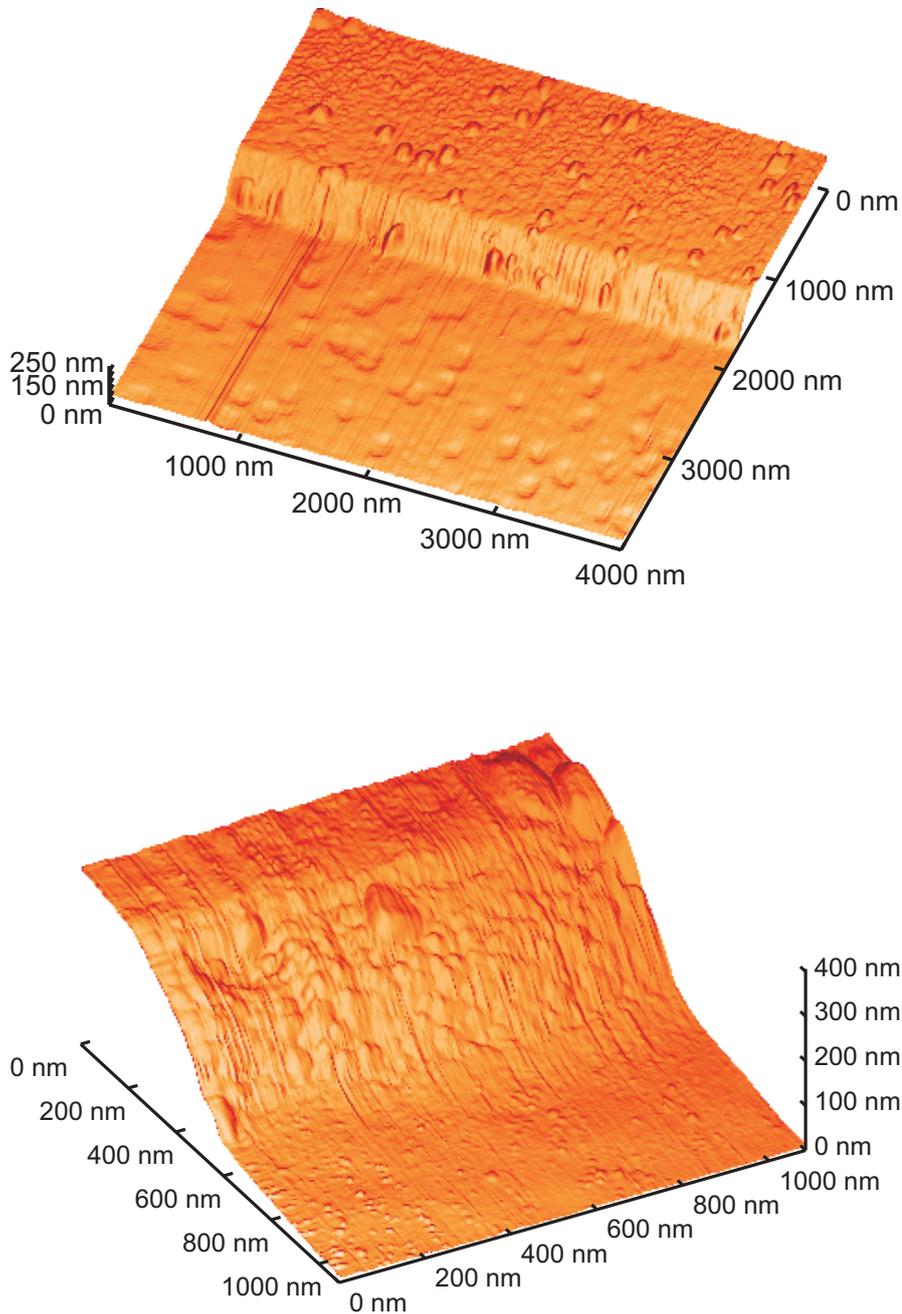
Bei etwa 15 Minuten bis zur weiteren Verarbeitung ergibt sich eine vernachlässigbare Dicke von weniger als einem Å.

Zur Deposition von Barriere und Gegenelektrode muss die Probe im Fall von  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  auf Temperaturen um  $760^\circ\text{C}$  geheizt werden. Die in Abbildung 6.13 gezeigten AFM-Untersuchungen einer in Sauerstoffatmosphäre aufgeheizten Probe zeigen einerseits eine deutliche Zunahme der Rauigkeit der Rampenoberfläche. Andererseits bilden sich am Fuß der Rampe Ausscheidungen von bis zu 50 nm Höhe, was auf einen Rekristallisationsprozess der geschädigten Oberfläche zurückzuführen ist. Eine detaillierte Analyse der Schädigung durch das Ionenstrahlätzen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  wurde von Wen *et al.* [161] durchgeführt. Hochauflösende TEM-Aufnahmen an unbehandelten Rampen zeigen eine amorphe Schicht von etwa 1 nm Dicke an der Oberfläche. Mittels energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX<sup>1</sup>) konnte gezeigt werden, dass diese Schicht arm an Kupfer und Sauerstoff ist, wodurch sich beim Ausheizen eine modifizierte Kristallstruktur bildet. Als Zusammensetzung geben Wen *et al.*  $(\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BaO}_y$  mit  $x < 0.5$  an, wobei die exakte Stöchiometrie aufgrund der geringen Dicke der Schicht nicht ermittelt werden konnte. Während nach dem Herstellen der Rampe eine scharf definierte Grenzfläche zwischen kristallinem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und der nicht-stöchiometrischen Oberflächenschicht vorliegt, zeigten die TEM-Bilder nach Ausheizen in Sauerstoff Stufen in der Grenzfläche.

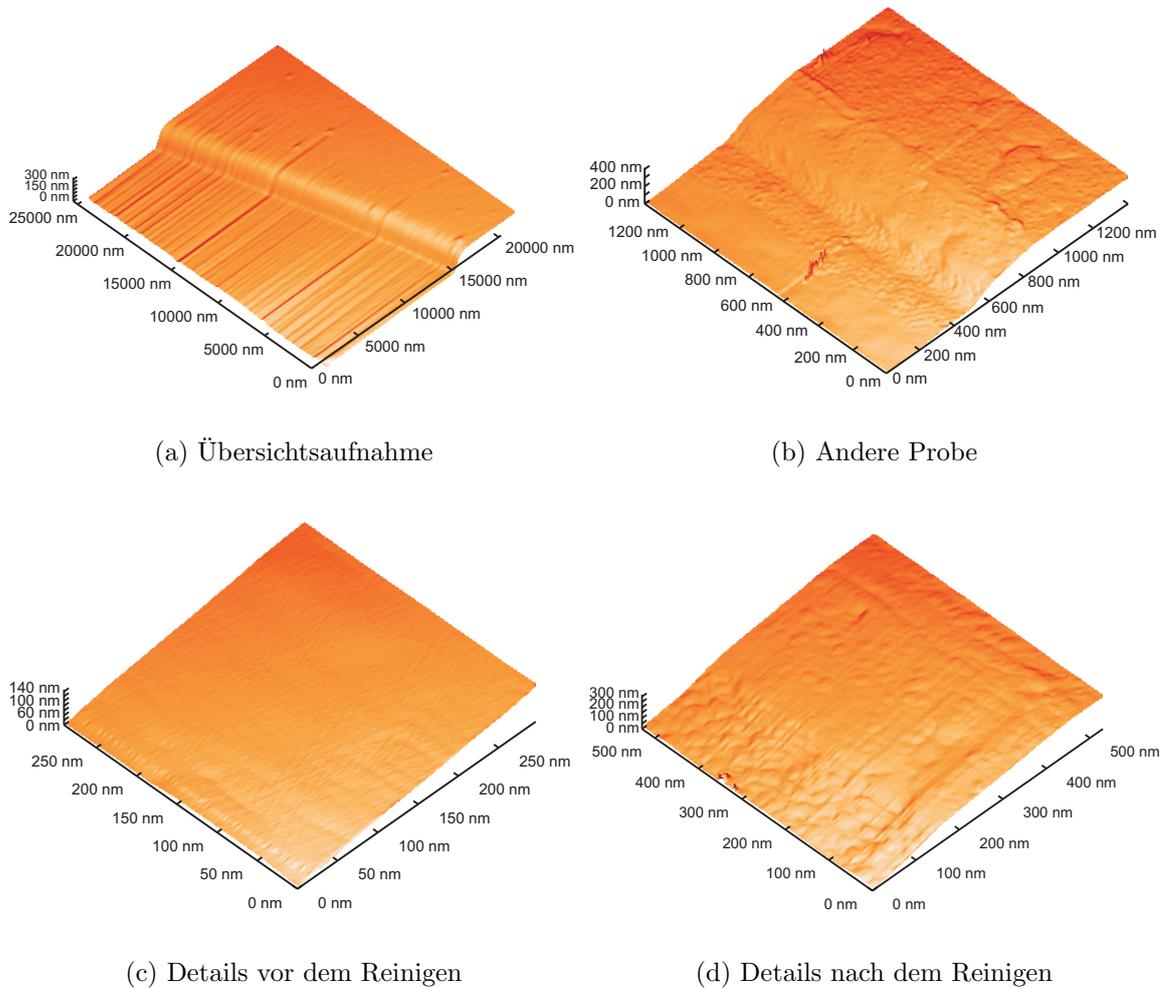
Bis zum Jahr 1997 wurden zahlreiche Prozeduren entwickelt, um die Schädigung der Kristallstruktur zu minimieren, bis Moeckly *et al.* [142] sich gerade diesen Nachteil des Ionenstrahlätzens zunutze machten. Sie führten einen zusätzlichen Ätzschritt bei Energien von 500 eV durch, gefolgt von Tempern im Vakuum bei bis zu  $600^\circ\text{C}$ . Dadurch bildet sich eine nicht supraleitende Schicht an der Rampenoberfläche, die nach *in-situ*-Deposition der oberen Elektrode als Barriere wirkt. Diese Methode wird von zahlreichen Arbeitsgruppen verwendet, um reproduzierbare Josephson-Kontakte mit möglichst kleiner Streuung der Kontakteigenschaften herzustellen [141, 143, 148, 162–193]. Einfache digitale Bauelemente konnten in [194–204] realisiert werden.

Zur Minimierung der durch den Ionenstrahl verursachten Schäden wurde der Einfluss eines Reinigungsschritts vor dem Aufheizen zur Deposition untersucht. Dabei wird die

<sup>1</sup>engl. Energy Dispersive X-Ray Analysis



**Abbildung 6.14:** AFM-Aufnahmen einer Rampenoberfläche nach Reinigung mit Sauerstoff-Ionen bei 50°C und anschließendem Hochheizen bis 795°C in 0.6 mbar Sauerstoff-Atmosphäre. Die Übersichtsaufnahme im oberen Bild zeigt im Vergleich zu Abbildung 6.13 eine deutliche Reduktion der Rekristallisationsstrukturen. Die unten gezeigte Aufnahme zeigt Details eines Bereich ohne Rekristallisationsstrukturen.

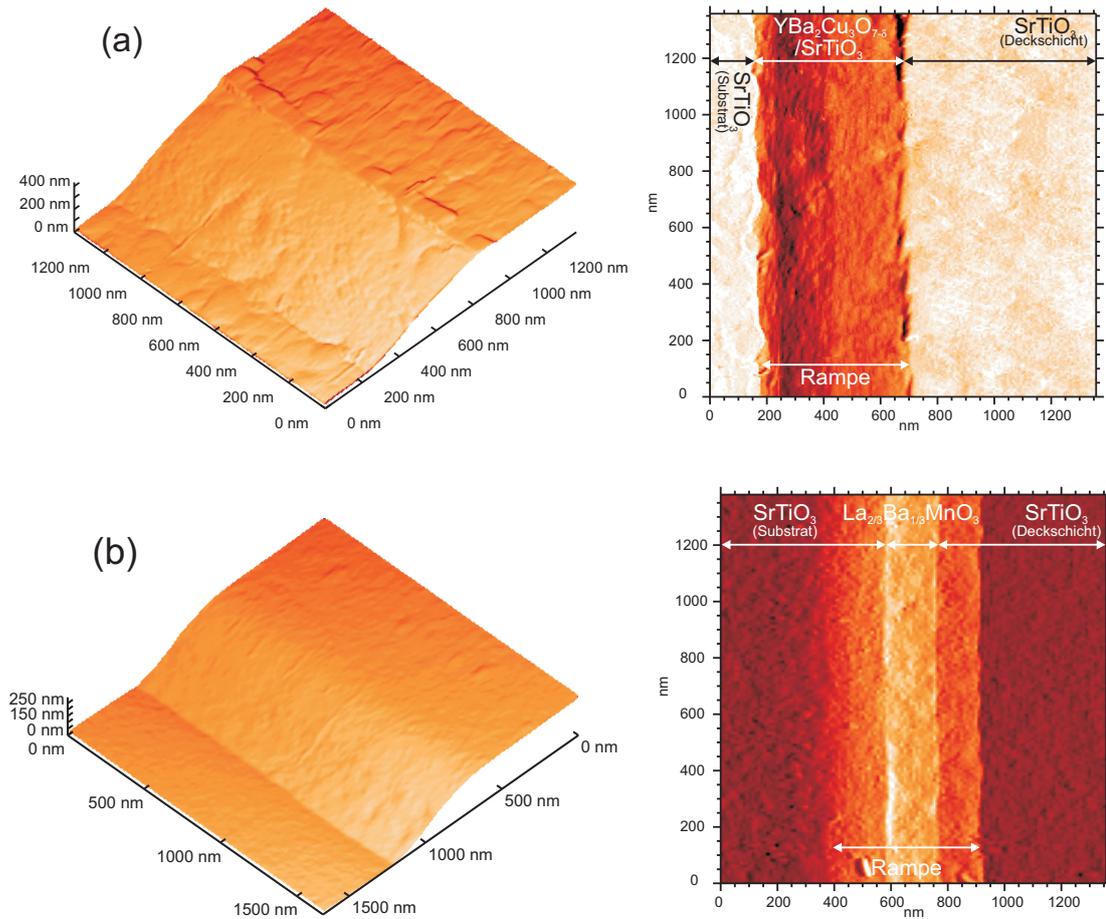


**Abbildung 6.15:** AFM-Aufnahmen verschiedener Proben mit Rampen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nach Reinigung mit Sauerstoff-Ionen bei  $795^\circ\text{C}$ . (a) Übersichtsaufnahme (die auftretenden Linien sind Messartefakte), (b) Bild einer zweiten Probe, (c) Rampenbereich vor dem Reinigen zum direkten Vergleich mit (d) einem Rampenbereich nach der Reinigung. Die Rauigkeit der Oberfläche ist zwar gegenüber der unbehandelten Rampe etwas größer, allerdings im Vergleich zu den ohne Reinigung bei hohen Temperaturen ausgeheizten Proben deutlich verbessert worden.

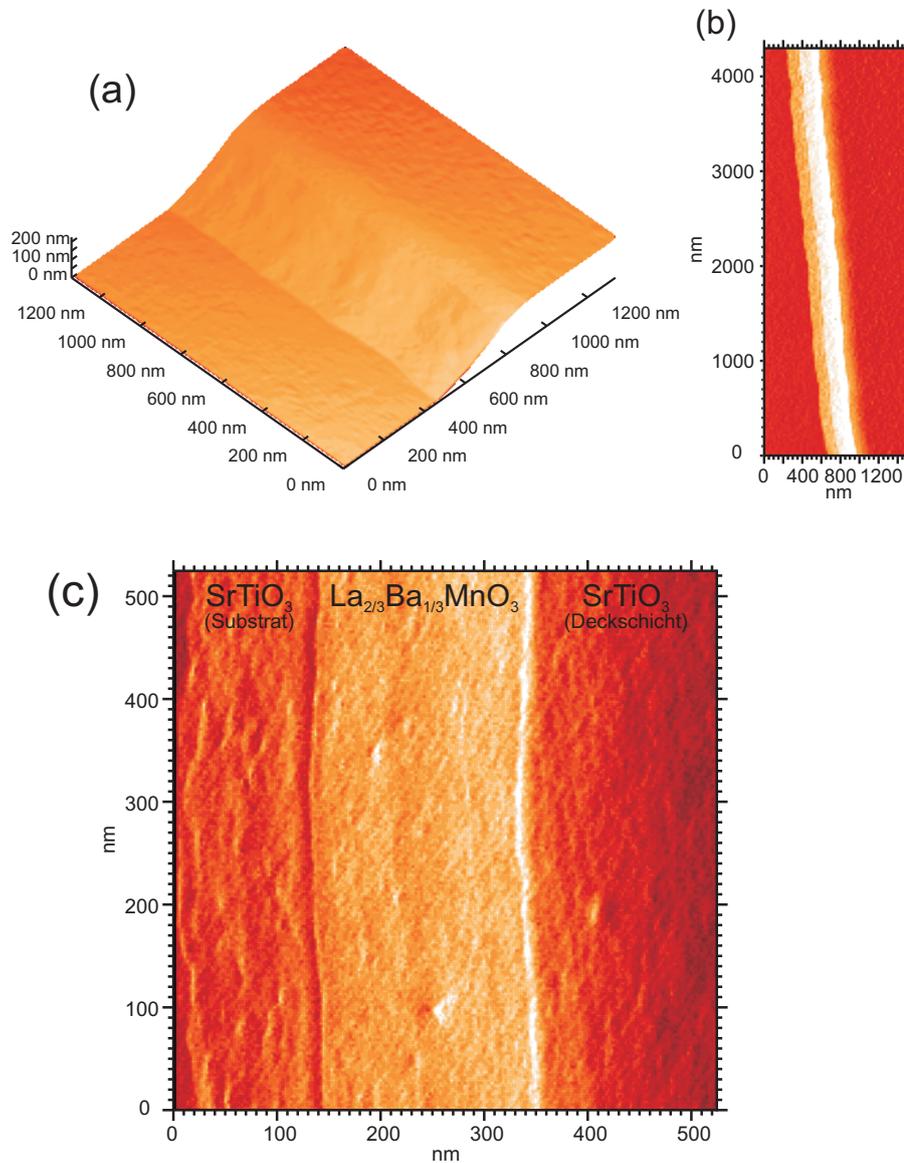
geätzte Rampe in einer zweiten Ätzanlage mit Sauerstoff-Ionen einem weiteren Ätzschritt unterzogen, der mit geringer Energie durchgeführt wird. Zuvor wird die Ätzmaske mit Lösungsmitteln entfernt, folglich wird die gesamte Probe homogen gereinigt. Abbildung 6.14 zeigt eine bei 50°C gereinigte Rampe, bei der zunächst 20 min mit Argon-Ionen bei 150 eV geätzt wurde, um eventuelle Verunreinigungen durch den *ex-situ*-Prozess zu entfernen. Danach wurde je 20 min mit Sauerstoff-Ionen bei 150, 100 und 50 eV geätzt, so dass insgesamt etwa 15-20 nm von der Oberfläche abgetragen wurden. Anschließend wurde in Sauerstoff-Atmosphäre auf 795°C geheizt und wieder abgekühlt. Die AFM-Aufnahme zeigt eine deutliche Abnahme der Rauigkeit im Vergleich zur nicht gereinigten Rampe aus Abbildung 6.13, die Ausscheidungen am Fuß der Rampe sind fast vollständig verschwunden, allerdings gibt es noch eine deutlich sichtbare Rauigkeit und vereinzelte Ausscheidungen. Die Schädigung durch den Ionenstrahl ist also noch nicht vollständig unterbunden; die Morphologie der Oberfläche kann allerdings durch eine Modifikation der Reinigungsprozedur noch weiter verbessert werden. Wird das Aufheizen bereits während des Ätzens durchgeführt, ist die Rauigkeit nochmals reduziert, wie Abbildung 6.15 anhand von AFM-Aufnahmen zeigt. Der Grund hierfür könnte in der erhöhten Mobilität der Teilchen bei hohen Temperaturen liegen. Insbesondere die in der amorphen Schicht gebundenen Teilchen können dann durch die Ionen niedriger Energie leichter entfernt werden als die im darunter liegenden Kristall, der bei der gewählten Temperatur noch stabil ist. Die niedrigste Energie der Ionen von 50 eV bringt bei Raumtemperatur keinen messbaren Abtrag von der Oberfläche [137], so dass das Kristallgitter nicht geschädigt wird. So kommt es zum bevorzugten Ätzen der amorphen Schicht, es kann keine Rekristallisation mehr stattfinden.

### 6.3.6 Manganat als Basiselektrode

In Kontakten aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  ist es aus mehreren Gründen sinnvoll, den Manganatfilm als untere Elektrode zu verwenden. Zunächst wächst  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  im Lage-für-Lage-Wachstumsmodus, weshalb die mit einer  $\text{SrTiO}_3$ -Deckschicht präparierten Bilagen im Vergleich zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilagen eine deutlich geringere Oberflächenrauigkeit aufweisen. Bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilagen betrug die Rauigkeit zwischen 2 und 4 nm, während  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilagen mit Rauigkeiten im Bereich von 1 nm deutlich besser zur Herstellung der Rampe geeignet sind. Hinzu kommen die wesentlich bessere Stabilität des Manganats an Luft und die Tatsache, dass der Ätzprozess in  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  zu keiner Zunahme der Oberflächenrauigkeit im Vergleich zur Bilage führt. Die Rampe in der  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Schicht weist im Vergleich zur Bilage sogar eine geringere Rauigkeit auf. Abbildung 6.16 zeigt im direkten Vergleich ein AFM-Aufnahmen von Rampen in (a) einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilage und (b) einer  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3$ -Bilage unmittelbar nach der Herstellung. Während der Rampenbereich im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film noch wenige Defekte aufweist, ist die Rampe im Manganatfilm (heller Streifen) fast vollständig frei von Defekten oder Ausscheidungen. Die Rauigkeit in diesem Bereich ist mit 0.8 nm (RMS) deutlich geringer als bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Rampe.



**Abbildung 6.16:** AFM-Bilder von Rampen in unterschiedlichen Materialien: (a) einer YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Bilage und (b) einer La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Bilage direkt nach der Herstellung. Rechts ist jeweils ein Bild der Normal-Kraft auf die AFM-Spitze gezeigt, worin Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche besonders betont werden. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Rauigkeit, die Rampe im Manganat ist deutlich glatter und regelmäßiger, als im Supraleiter.



**Abbildung 6.17:** AFM-Aufnahmen der Rampe aus Abbildung 6.16 nach dem Reinigungsprozess. (a) zeigt ein dreidimensionales Höhenprofil. Teilbild (b) zeigt das Kraftbild entlang 4 μm der Rampe. Die Bereiche zeigen von links nach rechts: das Substrat, die Rampe im Substrat, die Rampe in La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, die Rampe in der Deckschicht und die Deckschicht. Teilbild (c) zeigt in einer Detailaufnahme die fast vollständig defektfreien Bereiche der Rampe.

Rauigkeiten der Oberflächen (Quadratischer Mittelwert)		
	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	La <sub>2/3</sub> Ba <sub>1/3</sub> MnO <sub>3-δ</sub> /SrTiO <sub>3</sub>
Bilage nach PLD	1.3 – 3.5 nm	1.0 – 1.5 nm
Rampe nach Ätzen	1.1 – 2.8 nm	0.5 – 1.0 nm
Rampe nach Reinigung	0.8 – 2.8 nm	0.6 – 1.2 nm
Rampe nach Tempern	0.7 – 1.9 nm	0.4 – 1.0 nm

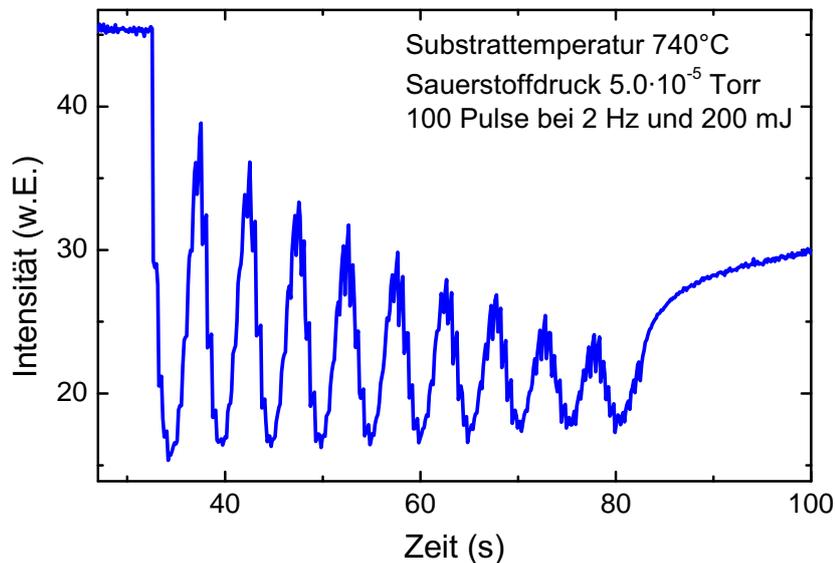
**Tabelle 6.1:** Vergleich der Rauigkeiten von Proben mit YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>- beziehungsweise La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>-Basiselektrode. Die Schichtdicken lagen bei etwa 120 nm.

Wie bei YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> zeigt sich auch hier ein Effekt der Reinigung bei hohen Temperaturen, wenngleich er nicht so deutlich ausfällt. Es ist eine geringe Abnahme der ohnehin schon sehr kleinen Rauigkeit zu sehen, wie Abbildung 6.17(a) anhand eines AFM-Bildes zeigt. Die Rauigkeit betrug weniger als 1 nm. Das in Abbildung 6.17(b) dargestellte AFM-Bild zeigt die normal auf die Spitze wirkende Kraft, das heißt parallel zur  $z$ -Achse, in einem größeren Bereich als dem der in (a) gezeigten Rampe. Der weiße Bereich ist die Oberfläche der Rampe in La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, während die daneben liegenden Bereiche die Rampen in SrTiO<sub>3</sub> (Substrat und Deckschicht) darstellen. Die äußeren Bereiche sind links das SrTiO<sub>3</sub>-Substrat und rechts die SrTiO<sub>3</sub>-Deckschicht. Hier zeigt sich die sehr gute Homogenität des Rampenverlaufs auf der Probe. Die Detailaufnahme in Abbildung 6.17(c) zeigt die gleiche Probe wie in 6.17(b). Auch auf dieser Skala sind kaum Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche zu erkennen. Die Fläche in der Mitte ist diesmal die Oberfläche der Rampe in La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, die daran grenzenden Flächen sind jeweils SrTiO<sub>3</sub> (Substrat und Deckschicht).

Die gemessenen Rauigkeiten der für den Prozess relevanten Oberflächen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Es sind jeweils die quadratischen Mittelwerte angegeben. Aus den Werten lässt sich der Vorteil des La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>-Prozesses ableiten, wenngleich die Unterschiede nicht allzu groß ausfallen.

## 6.4 Barrierendeposition

Für die reproduzierbare Herstellung von Tunnelkontakten ist das Wachstum der Barriere auf der Rampenoberfläche von besonderer Bedeutung. Ebenso wichtig ist die Wahl eines geeigneten Materials für die Barriere. Hier bieten sich vornehmlich oxidische Isolatoren an, wie das in dieser Arbeit verwendete SrTiO<sub>3</sub>, die von der Kristallstruktur kompatibel zu YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> und La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub> sind, und sich unter gleichen Bedingungen durch gute Wachstumseigenschaften auszeichnen. Von klassischen Tunnelstrukturen bekannte amorphe, beziehungsweise polykristalline Barrieren, wie zum Beispiel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, scheiden als Kandidaten aus, da auf ihnen kein epitaktisches Wachstum der Gegenelektrode mehr möglich wäre. Sie wären höchstens für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Au-Kontakte geeignet, allerdings entziehen Metalle wie Aluminium, Indium oder Blei dem YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Film Sauerstoff

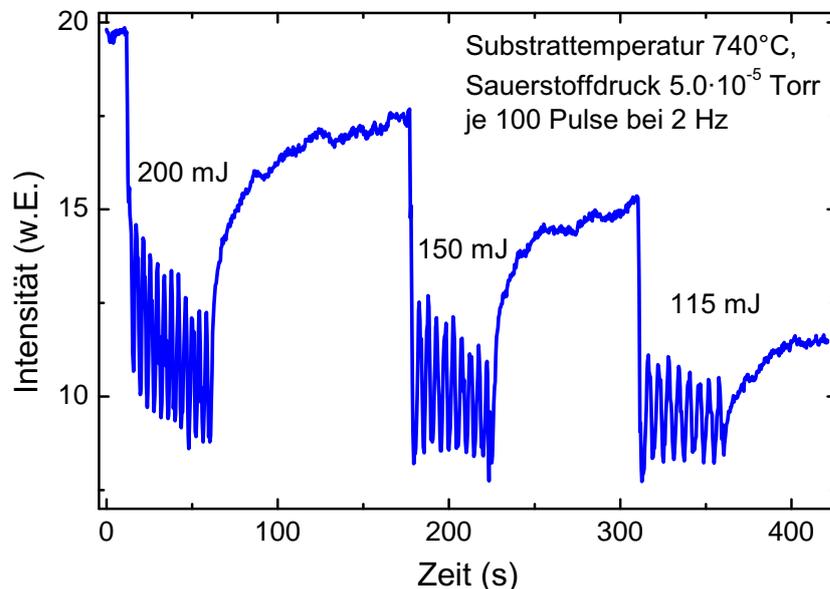


**Abbildung 6.18:** Oszillationen der Intensität des (0,0)-Reflexes beim homoepitaktischen Wachstum eines  $\text{SrTiO}_3$ -Films auf einem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat. Jede Oszillation entspricht dem Wachstum einer Monolage. Die 100 Pulse ergaben etwas mehr als 11 Monolagen.

durch Bildung ihrer isolierenden Oxide, was wiederum die supraleitenden Eigenschaften des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  an der Grenzfläche beeinflusst.

Eine der Schwierigkeiten bei der Prozessoptimierung ist die Untersuchung des Wachstumsprozesses auf der Rampe. Hier stand keine Analysemöglichkeit zur Verfügung, da die Elektronik des AFM nach den Untersuchungen der Grenzflächen-Optimierung defekt war und es mit RHEED nicht möglich ist, den kleinen Bereich der Rampe mit dem Elektronenstrahl gezielt zu untersuchen. Die Untersuchung der Wachstumseigenschaften fand deshalb mittels  $\text{SrTiO}_3$ -Homoepitaxie statt, das heißt es wurden  $\text{SrTiO}_3$ -Filme auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten gewachsen. Hier findet der Film die perfekten Wachstumsbedingungen, weshalb eine sehr exakte Analyse der gewachsenen Schichtdicke möglich ist. Eine möglichst genau bekannte Schichtdicke ist für das Wachstum dünner Barrieren von großer Wichtigkeit.

Für alle Untersuchungen wurden vorbehandelte  $\text{SrTiO}_3$ -Substrate verwendet (vgl. Abschnitt 4.3). Die Beobachtung von Oszillationen der RHEED-Intensität zeigt, dass ein Lage-für-Lage-Wachstum der  $\text{SrTiO}_3$ -Filme vorliegt, wie Abbildung 6.18 anhand der Intensität des (0,0)-Reflexes zeigt. Hier wurden 100 Pulse bei 2 Hz und 200 mJ deponiert, die Substrattemperatur betrug  $740^\circ\text{C}$ , der Sauerstoffdruck  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr. Durch die Verwendung von atomarem Sauerstoff beim Depositionsprozess konnte ein geringerer Druck verwendet werden, es zeigte sich jedoch kein signifikanter Unterschied zu den üblichen Bedingungen von 200 mTorr Sauerstoff. Aufgrund der geringen Temperatur und der hohen Frequenz finden nicht alle deponierten Teilchen vor dem nächsten Puls einen passenden Gitterplatz, was zur einer Rauigkeit der Oberfläche und damit zur Abnahme der Inten-

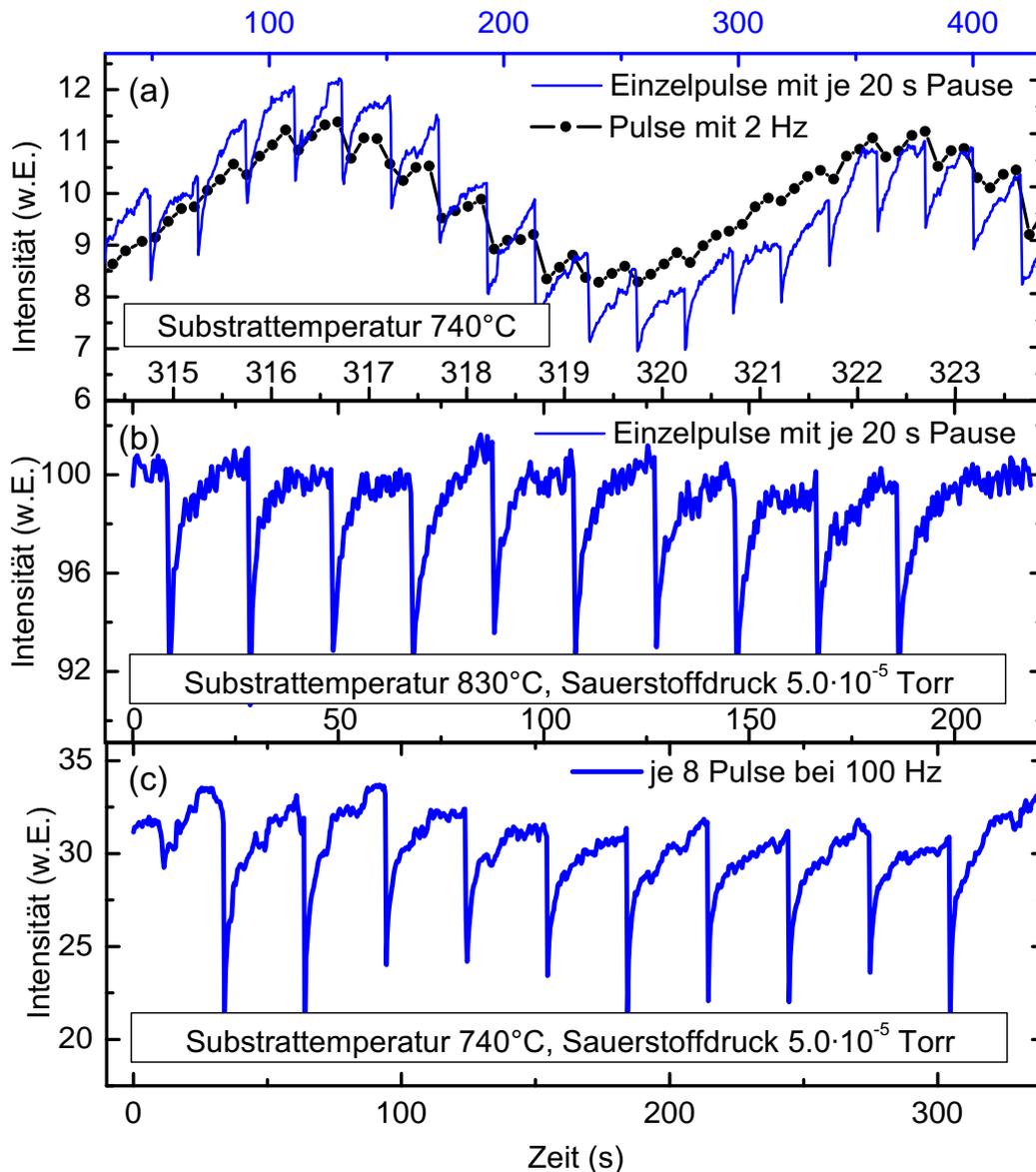


**Abbildung 6.19:** Abhängigkeit der RHEED-Oszillationen von der Laser-Energie. Während bei 200 mJ noch über 11 Monolagen pro 100 Pulse wachsen, sind es bei 150 mJ nur noch 10, bei 115 mJ noch 9.

sität während des Prozesses führt. Nach Ende der Deposition steigt die gefallene Intensität wieder an, da jetzt bisher noch nicht am korrekten Gitterplatz eingebaute Teilchen ihre Position finden können.

Eine Verringerung der Laser-Energie zeigte keinen Einfluss auf den Wachstumsmodus, durch den ebenfalls geringeren Materialübertrag wurden pro 100 Pulse allerdings weniger Monolagen deponiert. Abbildung 6.19 zeigt Oszillationen für 200, 150 und 115 mJ Laser-Energie, wobei etwa 11.5 Monolagen bei 200 mJ, 10 bei 150 mJ und 9 bei 115 mJ deponiert wurden. Dies ist auch der Grund für die in der Abbildung deutlich erkennbare Verbreiterung der Oszillationen bei kleineren Energien. Nach Beendigung der Deposition bei den verschiedenen Energien zeigt sich eine deutliche Relaxation der Oberfläche. Zusätzlich wurde das Relaxationsverhalten nach Deposition einzelner Pulse untersucht, insbesondere im Vergleich zu kontinuierlichen Pulspaketen. Nach jedem Puls wurden 20 s Pause eingelegt.

Es zeigte sich, dass bei Temperaturen im Bereich um 740°C die RHEED-Oszillationen auch bei der entsprechenden Anzahl einzelner Pulse zu beobachten waren. Abbildung 6.20(a) zeigt eine RHEED-Oszillation bei 2 Hz im direkten Vergleich zu 19 einzelnen Pulsen mit je 20 s Relaxationszeit bei einer Substrattemperatur von 740°C. Bei jedem Puls fällt die Intensität schlagartig ab, da die ankommenden Teilchen kurzzeitig zu einer rauen Oberfläche führen. Mit der Zeit finden die Teilchen einen Gitterplatz, wodurch die Oberfläche wieder glatter wird und die Intensität relaxiert. Durch die mangelnde Auflösung der RHEED-Kamera sind die Relaxationen bei 2 Hz nur ansatzweise zu erkennen. Mit steigender Temperatur brauchen die deponierten Teilchen immer weniger Zeit, um einen



**Abbildung 6.20:** (a) Vergleich einer RHEED-Oszillation bei 2 Hz mit 19 Einzelpulsen mit jeweils 20 s Pause. Durch Anpassung der Zeitskalen ist die RHEED-Oszillation auch bei den Einzelpulsen zu sehen. (b) Bei 830°C sind keine Oszillationen mehr zu erkennen, das Wachstum findet im Step-Flow-Modus statt. (c) Erzwungenes Lage-für-Lage-Wachstum: jedes Paket enthält 8 Pulse bei 100 Hz und 200 mJ. Da die Laserenergie nicht völlig stabil ist und die durch 8 Pulse deponierte Schichtdicke nicht exakt einer Einheitszelle entsprechen, ändert sich das Niveau der Intensität.

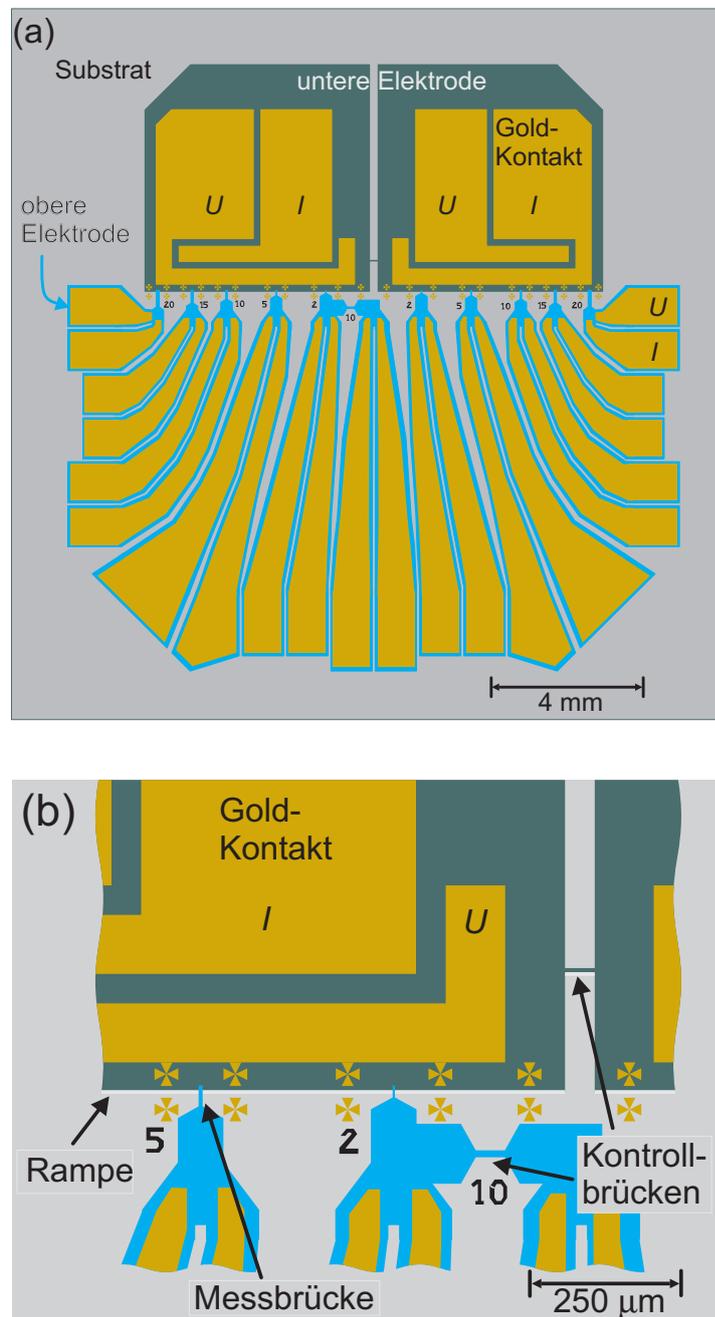
passenden Gitterplatz zu finden. Der Wachstumsmodus wechselt zum „step flow“, in dem sich die Teilchen kurz nach der Deposition durch die erhöhte Diffusionslänge an den Stufen des Substrats anlagern und so zu keiner Erhöhung der Rauigkeit führen. Dies ist in Abbildung 6.20(b) zu erkennen, wo die Intensität im Gegensatz zu Abbildung 6.20(a) keine Oszillationen zeigt. Ein weiterer möglicher Wachstumsmodus ist das erzwungene Lage-für-Lage-Wachstum, bei dem mit hoher Frequenz die für eine Einheitszelle Anzahl von Laserpulsen deponiert wird, gefolgt von einer Pause zum Relaxieren. Abbildung 6.20(c) zeigt Pakete zu jeweils 8 Pulse bei 100 Hz<sup>1</sup> und 200 mJ. Die Temperatur des Substrats betrug 740°C. Die Schwankungen der Intensität resultieren aus der nicht optimalen Stabilität der Laserenergie. Zusätzlich ist die pro Monolage benötigte Anzahl an Laserpulsen nicht exakt 8, sondern dürfte etwas darüber oder darunter liegen. Insgesamt zeigt sich aber ein stabiler Prozess, bei dem die Intensität im Mittel auf gleichem Niveau bleibt.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit sich die Erkenntnisse aus der Homoepitaxie von SrTiO<sub>3</sub> auf das Wachstum als Barriere auf der Rampenoberfläche übertragen lassen. Wie bereits erwähnt ist es unmöglich, bei der verwendeten Probengeometrie mittels einer RHEED-Analyse den Wachstumsprozess direkt zu beobachten. Als Ausblick für weiterführende Untersuchungen könnte es mit einer speziellen Probengeometrie gelingen, das Wachstum auf der Rampenoberfläche zu untersuchen. Dazu müsste allerdings nahezu die gesamte Probe aus Rampen bestehen. Das für UHV-AFM-Messungen verwendete Layout mit 10 μm breiten Streifen in 10 μm Abstand könnte durch weitere Verkleinerung der Abstände für solche Untersuchungen benutzt werden. Auch Analysen mittels hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie könnten zum Verständnis des Wachstums beitragen.

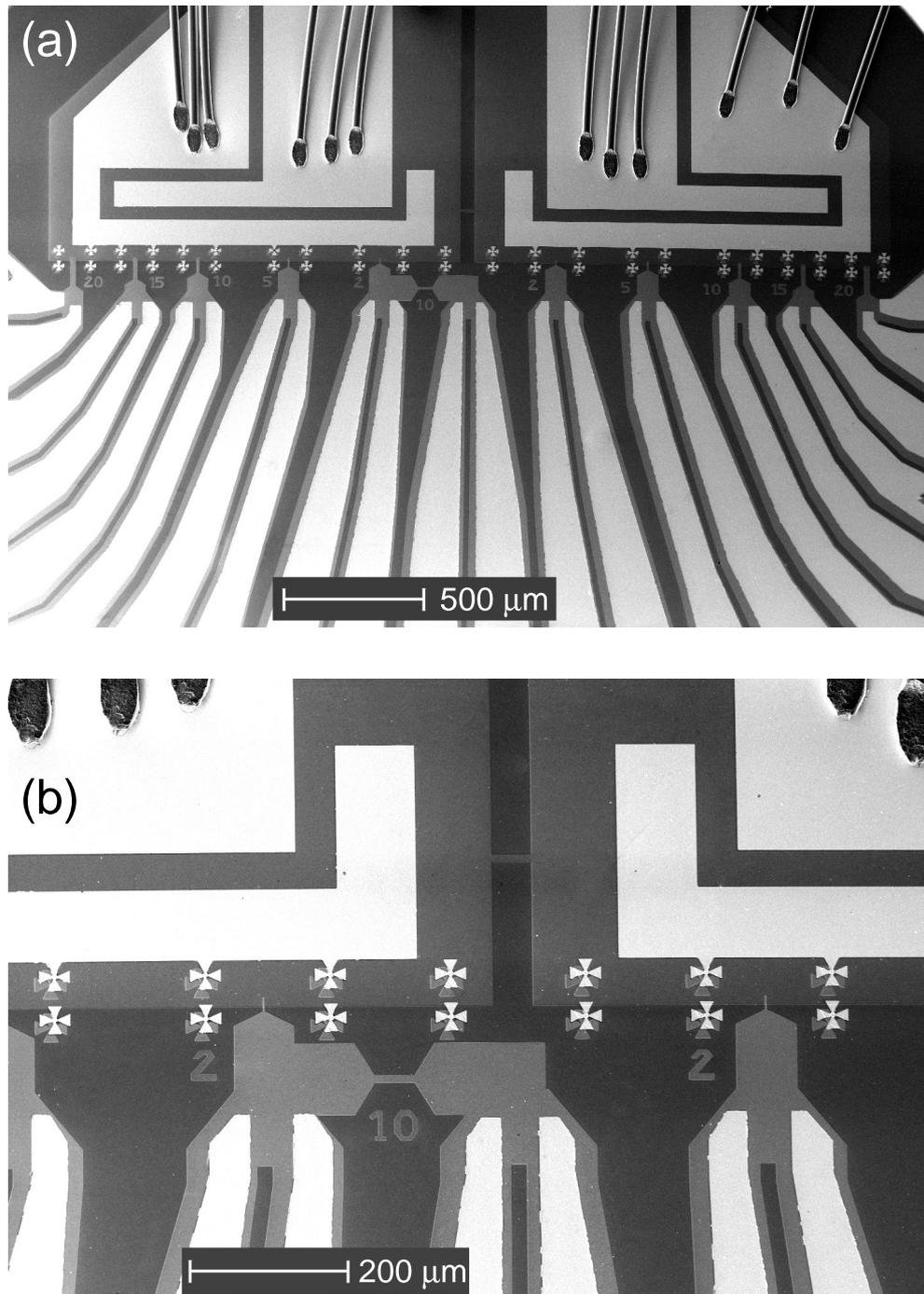
## 6.5 Struktur der Proben

Zur Vereinfachung des Herstellungsprozesses wurde eine spezielle Belichtungsmaske für den Kontaktbelichter entworfen. Damit ist es möglich, die Messbrücken im gleichen Belichtungs- und Ätzschritt zu definieren, in dem auch das Freilegen der unteren Elektrode geschieht. Dies spart einen weiteren Belichtungs- und Ätzprozess und reduziert somit die Ausschussrate. Ursprünglich wurde die untere Elektrode zunächst freigelegt, und die Messbrücken danach, in einem gesonderten Ätzschritt, strukturiert. Dabei war es häufig zu einer signifikanten Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften der unteren Elektrode gekommen, für die ursprünglich ausschließlich YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> verwendet wurde. Nach Zusammenlegung der beiden Ätzprozesse waren diese Probleme gelöst [205]. Das auf der Probe erzeugte Layout ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Zum Vergleich zeigt Abbildung 6.22 Elektronenmikroskopie-Bilder einer fertig präparierten Probe. Am unteren Rand der unteren Elektrode befindet sich die Rampe, die von den Messbrücken der oberen Elektrode überlappt wird. Auf allen Zuleitungen befinden sich Kontaktflächen aus Gold zur Befestigung der Bonddrähte. Auf beiden Seiten der Probe werden jeweils 5 Messbrücken mit Breiten zwischen 2 und 20 μm strukturiert, zusätzlich noch

<sup>1</sup>Also 8 Pulse innerhalb eines Zeitintervalls von 0.08 s.



**Abbildung 6.21:** Schematische Darstellung der Probenstruktur. (a) Übersicht, (b) vergrößerte Darstellung des Rampenbereichs.



**Abbildung 6.22:** Elektronenmikroskopie-Bilder der Probenstruktur. (a) Übersicht, (b) vergrößerte Darstellung des Rampenbereichs.

zwei Kontrollbrücken parallel zur Rampe. Diese dienen zur Charakterisierung der verwendeten Elektroden. Die um den Rampenbereich zu sehenden Kreuze werden mit den Messbrücken zusammen geätzt und dienen der besseren Justierbarkeit der Lift-off-Maske zur Präparation der Kontaktflächen. Bei der Strukturierung der Maske für das Ätzen der Rampe konnte das gesamte Layout in verschiedenen Winkeln relativ zur Kante des Substrats ausgerichtet werden. Dadurch wurde die Orientierung der Grenzfläche bestimmt. Bei  $\text{SrTiO}_3$  als Substrat wächst der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film parallel zu dessen Achsen auf, so dass, nach Bestimmung der Ausrichtung dieser Orientierung durch Röntgenbeugung, die Ätzmaske in einem geeigneten Winkel aufgebracht werden konnte. Die außerdem verwendeten  $\text{NdGaO}_3$ -Substrate hatten eine senkrecht zur (110)-Richtung orientierte Oberfläche, auf der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   $c$ -achsenorientiert mit um  $45^\circ$  verdrehter Einheitszelle wächst. Hier war nach der Röntgenanalyse zur Bestimmung der Ausrichtung der Achsen des Substrats jeweils die um  $45^\circ$  gedrehte Ätzmaske zu verwenden. Auf diese Weise wurden, unabhängig vom verwendeten Substrat, Grenzflächen mit (100)- beziehungsweise (110)-Orientierung präpariert.

Im Fall einer nicht-supraleitenden, unteren Elektrode entsteht ein höherer Zuleitungswiderstand, da nicht alle Goldkontakte ausreichend nah an den Messbrücken liegen. Der Spannungsabgriff ist möglichst dicht herangeführt worden. Für die supraleitenden Elektroden ist dieses Problem aufgrund des verschwindenden Widerstands nicht vorhanden, bei  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  als Elektrodenmaterial hingegen kommt es zu Widerständen im Bereich von einigen Kilo-Ohm bei Raumtemperatur. Die Messungen der Leitfähigkeitsspektren fanden typischerweise im Bereich von 1.5 bis 100 K statt, wo der Manganatfilm einen deutlich geringeren Widerstand aufweist, was an den Kontrollbrücken gemessen wurde. Der gemessene Widerstand der Tunnelkontakte wird dann nur von der Grenzfläche beziehungsweise Tunnelbarriere bestimmt.

---

## Transporteigenschaften von Supraleiter/Normalleiter-Kontakten

---

Die Tunnelspektroskopie ist ein geeignetes Instrument zur Untersuchung von supraleitenden Materialien, da sie eine Abbildung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante liefert. Insbesondere beim Verständnis der klassischen Supraleiter hat diese Messmethode große Fortschritte gebracht, da unter anderem Vorhersagen der BCS-Theorie verifiziert werden konnten. Auch im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter haben Tunnelkontakte wichtige Informationen geliefert, zum Beispiel über die Symmetrie des Ordnungsparameters (vgl. Abschnitt 2.4). Dabei sind vor allem Untersuchungen per Rastertunnelmikroskop an Einkristallen zu nennen, die zusammen mit anderen Messmethoden Aufschluss über Symmetrie und Größe der Energielücke gegeben haben. Allerdings sind viele Details noch nicht ausreichend geklärt, so gibt es zum Beispiel wenige systematische Untersuchungen zur Hintergrundleitfähigkeit, die für Energien außerhalb der Energielücke des Supraleiters häufig beobachtet wird. Während ein lokales Maximums der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  (ZBCP<sup>1</sup>) mittlerweile im Allgemeinen als Auswirkung gebundener Andreev-Zustände interpretiert wird, besteht über sein Verhalten im Magnetfeld noch Klärungsbedarf. Insbesondere die mehrfach beobachtete Aufspaltung des ZBCP ist noch nicht zufriedenstellend geklärt. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Transportmessungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakten, mit und ohne  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere, vorgestellt werden. Dazu werden zunächst ein Überblick der Literatur gegeben und allgemeine Kontakteigenschaften diskutiert. In diesem Kontext erfolgt danach die Diskussion der Messergebnisse an den im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben.

### 7.1 Überblick

Die Messmethode der Tunnelspektroskopie erzielt eine hohe Energieauflösung, die prinzipiell durch die thermische Verschmierung der Fermi-Funktion, also  $k_B T$ , begrenzt ist. Bei 4.2 K entspricht dies etwa 0.5 meV. Tunnelspektroskopische Messungen lassen sich in zwei Kategorien einordnen: Während Untersuchungen per Rastertunnelmikroskop (STM<sup>2</sup>) oder Punktkontakt-Spektroskopie die lokalen Eigenschaften der betrachteten Probe auf einer Längenskala im Bereich weniger Nanometer abbilden, integrieren die auf Heterostrukturen basierenden Tunnelkontakte im Allgemeinen über einen Bereich einiger  $\mu\text{m}^2$ . Prinzipiell gibt es auch die Möglichkeit, mit Elektronenstrahl-Lithographie deutlich kleinere

---

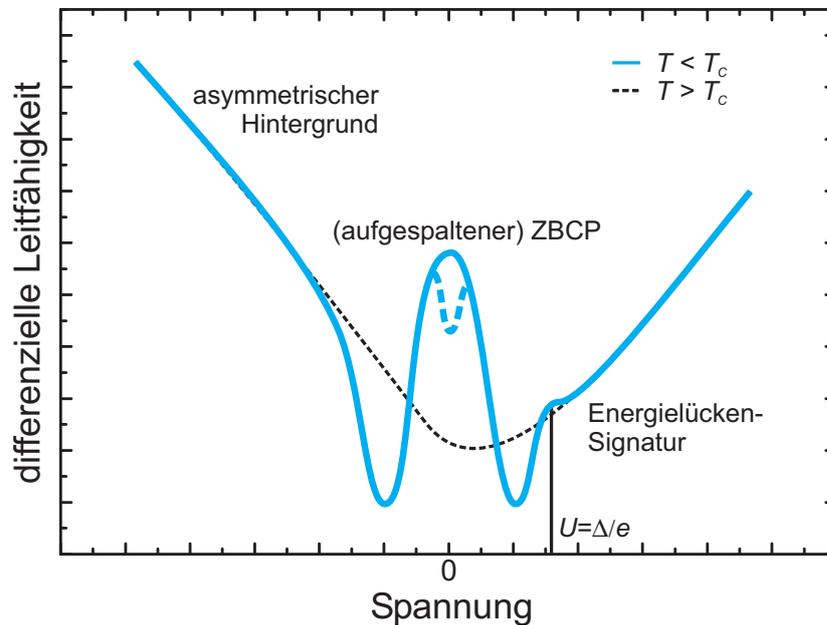
<sup>1</sup>engl. Zero Bias Conductance Peak.

<sup>2</sup>engl. Scanning Tunnelling Microscope.

Kontakte herzustellen. Dabei treten allerdings Probleme mit dem Sauerstoffgehalt der Proben auf [206]. Das STM bietet, im Gegensatz zu Punktkontakten und Heterostrukturen, zusätzlich den Vorteil, auch die Topographie der betrachteten Oberfläche abbilden zu können und so Korrelationen zwischen Oberflächenstruktur und Tunnelspektrum aufzudecken. STM-Messungen bei tiefen Temperaturen werden häufig im Ultrahochvakuum durchgeführt. Dabei ergibt sich insbesondere bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  das Problem des Sauerstoffgehalts. Die Verbindung ist im UHV nicht stabil, der Sauerstoffverlust stört empfindlich die supraleitenden Eigenschaften. Dies kann zur Bildung einer isolierenden Schicht an der Oberfläche führen [207]. Für die Untersuchung von Einkristallen ist es zum Beispiel erforderlich, sie unterhalb einer Temperatur von 40 K im Vakuum zu spalten, damit die resultierende Oberfläche nicht degradiert [208]. Bei der Untersuchung dünner Filme kann dies problematisch sein, wenn der Transport von der Depositionskammer zum STM nicht in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre stattfindet. Die Tunnelbarriere ist bei STM-Messungen stets durch das Vakuum zwischen Spitze und Probe definiert, so dass der Einfluss unterschiedlicher Barrierenmaterialien nicht betrachtet werden kann. Heterostrukturen bieten hingegen den Vorteil, dass sich durch Wahl verschiedener Schichtfolgen und -dicken prinzipiell Barrieren mit unterschiedlichen Eigenschaften definieren lassen. Insbesondere im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter erfordert diese Freiheit einen sehr komplexen Präparationsprozess, was in Kapitel 6 am Beispiel von Rampenkontakten gezeigt wurde. Allgemein lässt sich sagen, dass sich Tunnelspektroskopie mit STM und Heterostrukturen bei der Untersuchung von Hochtemperatur-Supraleitern ideal ergänzen können, weshalb auch Ergebnisse beider Messmethoden im Folgenden vorgestellt werden sollen.

Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert wurde, hat die Beschaffenheit der Barriere einen entscheidenden Einfluss auf den Transport in Supraleiter/Isolator/Normalleiter-Kontakten (S/I/N). Im einfachsten Modell spielt nur die Transparenz eine Rolle. Bei hoher Transparenz bestimmt die Andreev-Reflexion den Transport innerhalb der Energielücke, wodurch die Leitfähigkeit im entsprechenden Spannungsbereich gegenüber dem normalleitenden Niveau erhöht ist. Im Fall geringer Transparenz ist die Andreev-Reflexion an der Grenzfläche unterdrückt, so dass die Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke des Supraleiters geringer ist als außerhalb (vgl. Abb. 2.10 auf Seite 16). Es treten bei der Energielücke so genannte Kohärenz-Peaks auf, die jedoch in Tunnelspektren von Hochtemperatur-Supraleitern, insbesondere bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , nicht immer beobachtet werden. Falls sie auftreten, sind sie aber stets stark verrundet. In Abhängigkeit von der Orientierung der Grenzfläche kann es außerdem zum Auftreten eines ZBCP kommen.

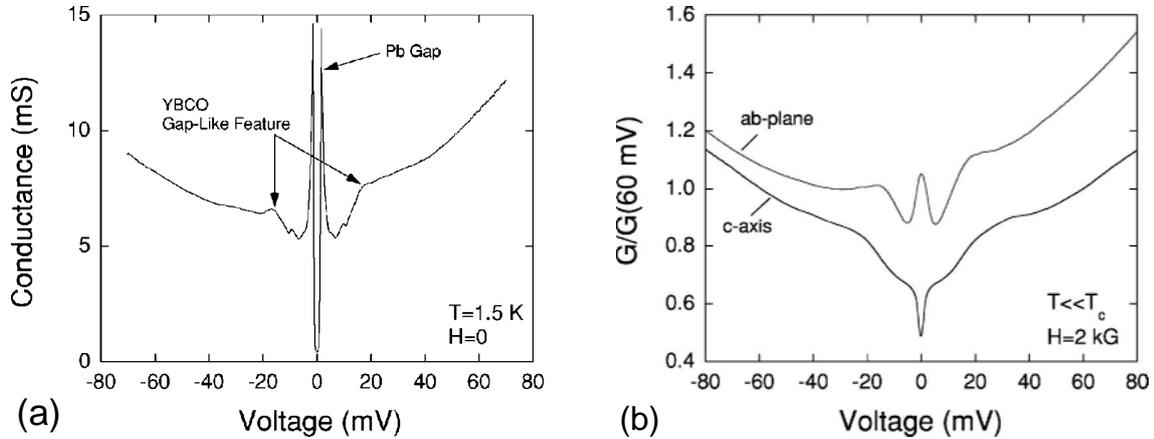
In Abbildung 7.1 ist schematisch ein typisches Tunnelspektrum gezeigt. Darin sind die relevanten Merkmale vertreten, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Die Hintergrundleitfähigkeit bestimmt oberhalb der Sprungtemperatur die Transporteigenschaften. Im supraleitenden Zustand zeigt sich eine Unterdrückung der Leitfähigkeit für  $U < \Delta/e$ , was sich häufig nur in einem Abknicken unter den Hintergrund zeigt. Manche Spektren zeigen ein kleines Maximum bei dieser Spannung (Kohärenz-Peak), wie auf der rechten Seite angedeutet ist. Das Auftreten eines ZBCP ist mittlerweile in vielen Tunnelsystemen beobachtet worden, eine Aufspaltung wird im Magnetfeld erwartet. Tritt sie schon



**Abbildung 7.1:** Schematische Darstellung der charakteristischen Merkmale, die in einem Tunnelspektrum auftreten können: asymmetrische Hintergrundleitfähigkeit, Signatur der Energielücke bei  $U = \Delta/e$  und aufgespaltenen ZBCP bei  $U = 0$ . Die gestrichelte Kurve zeigt ein typisches Spektrum oberhalb der Sprungtemperatur des Supraleiters. Hier dominiert die Hintergrundleitfähigkeit.

im Nullfeld auf, so ist dies im Rahmen des Modells der gebundenen Andreev-Zustände ein Hinweis auf einen Zustand mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie (vgl. Abschnitt 2.4.3). Die einzelnen Merkmale werden im Folgenden diskutiert und mögliche Erklärungen vorgestellt, bevor die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden.

Bei zahlreichen Untersuchungen von S/I/N-Heterostrukturen werden in der Literatur häufig  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme unterschiedlicher Oberflächenorientierung verwendet, auf die ohne Deposition einer künstlichen Barriere ein Metall, zum Beispiel Blei oder Indium, aufgebracht wird. An der Grenzfläche diffundiert Sauerstoff aus dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film zum Metall und bildet ein isolierendes Metalloxid, das als Tunnelbarriere dient [209–211]. Das entstehende Sauerstoff-Defizit im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  kann eine Unterdrückung des Ordnungsparameters nahe der Grenzfläche hervorrufen, was die Transporteigenschaften des Kontakts beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.4.2). Bei der Wahl elementarer Supraleiter als Gegenelektrode ergibt sich durch die nur bei Barrieren geringer Transparenz beobachtbare Signatur der BCS-Energielücke eine Möglichkeit zur Überprüfung, ob die Probe im Tunnellimit vorliegt. Allerdings ist es zur gewünschten Untersuchung von S/I/N-Kontakten notwendig, die Supraleitung in der Gegenelektrode zu unterdrücken, da die BCS-Zustandsdichte bei kleinen Spannungen das Tunnelspektrum dominiert, wie der Vergleich in Abbildung 7.2 zeigt. Da hierzu ein Magnetfeld verwendet wird, können Messungen im Nullfeld nicht mehr

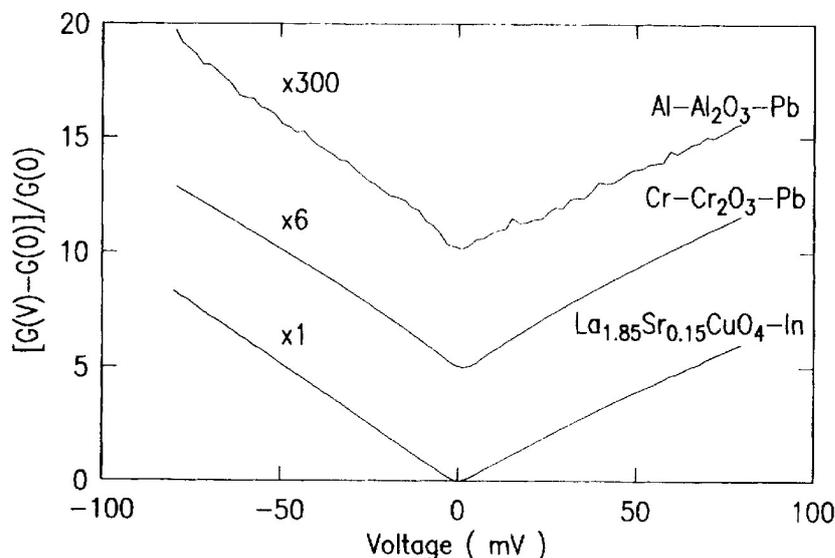


**Abbildung 7.2:** Auswirkung der Supraleitung in einer Blei-Elektrode auf das Tunnelspektrum eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Pb-Kontakts. In (a) wurde das Spektrum im Nullfeld aufgenommen, während in (b) die Supraleitung in der Blei-Elektrode durch ein Magnetfeld von 0.2 T unterdrückt wurde. Dadurch wird in der *ab*-orientierten Probe ein ZBCP sichtbar (aus [212]).

durchgeführt werden. Es bleibt im Einzelfall zu entscheiden, welchen Einfluss ein Magnetfeld der entsprechenden Größe, typischerweise 0.1 – 0.2 T [212], auf die Transporteigenschaften hat. Die Verwendung organischer Barrieren in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Cu-Kontakten von Covington *et al.* [213], wobei der Isolator durch chemische Behandlung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Oberfläche mit Acetonitril und 1,12-Diaminododekan nach der Deposition gebildet wurde, zeigt ähnliche Probleme, da auch hier dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film Sauerstoff entzogen wird [214–216]. Zur Vermeidung dieser Problematik wurde in dieser Arbeit  $\text{SrTiO}_3$  als Barrierenmaterial verwendet, das als zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  strukturell kompatibles Material *in-situ* deponiert werden kann und keinen Sauerstoffverlust im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film erzeugt. Ein neuer Ansatz zur Erzeugung von Tunnelbarrieren wird in [217] beschrieben, wobei ein  $\text{ZrO}_2$ -Film durch Abscheiden aus einer Lösung gebildet wird [218]. Der entstehende Tunnelkontakt zeichnet sich durch eine gute Stabilität über einen langen Zeitraum (über 1 Jahr) und deutliche Ausprägung von typischen Merkmalen der Tunnelspektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakten aus, wie auf Seite 113 noch ausführlicher diskutiert werden.

### 7.1.1 Hintergrundleitfähigkeit

Tunnelspektren von Metall/Isolator/Metall-Kontakten zeichnen sich im Allgemeinen durch zwei Merkmale aus. Zum einen steigt die Leitfähigkeit für  $eU \ll \Phi_0$  mit steigender Spannung nahezu parabolisch an. Zweitens ergibt sich im Fall einer asymmetrischen Potenzialbarriere eine Verschiebung des Minimums der Parabel zu endlichen Spannungen [219]. Dieses Verhalten wurde in zahlreichen Tunnelsystemen mit unterschiedlichen Materialien beobachtet [13].

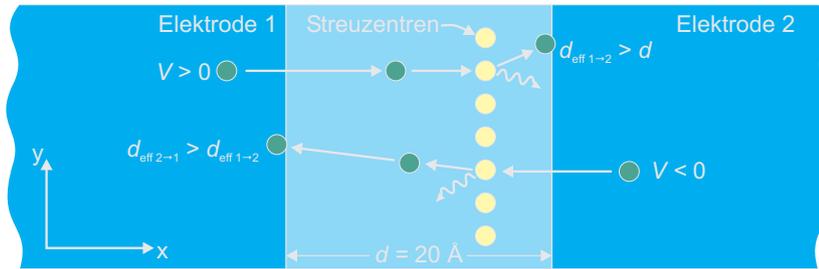


**Abbildung 7.3:** Normierte Leitfähigkeitsspektren verschiedener Tunnelsysteme. Obwohl die Stärke des Hintergrundes um mehrere Größenordnungen variiert, scheinen die Spektren bei entsprechender Skalierung qualitativ identisch zu sein (aus [232]).

Viele Tunnelspektren von Hochtemperatur-Supraleiter-Kontakten weisen hingegen eine mit wachsender Spannung linear steigende Hintergrundleitfähigkeit auf. Dieses Verhalten wird auch in metallischen Tunnelsystemen mit Oxid-Barrieren, wie zum Beispiel Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pb- und Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag-Kontakten, beobachtet [57, 220–226]. Die Steigung der Leitfähigkeit variiert zwischen den unterschiedlichen Systemen um mehrere Größenordnungen, bei entsprechender Skalierung zeigen aber alle Systeme ein qualitativ gleiches Verhalten, wie Abbildung 7.3 am Beispiel verschiedener Tunnelstrukturen zeigt. Die entsprechenden Skalierungsfaktoren sind in der Abbildung vermerkt. In den Spektren wird häufig eine Asymmetrie der Steigungen für positive und negative Spannungen beobachtet. Bei  $U = 0$  zeigt sich ein thermisch verrundeter Knick zwischen den Ästen des Spektrums. Unter der Annahme eines elastischen Tunnel-Mechanismus [222, 227] liegt die Verschmierung bei etwa  $3.5 k_B T$ . Beobachtet wird allerdings häufig eine deutlich größere Verschmierung von etwa  $6 k_B T$ . Andere Erklärungsansätze [228–231] sind ebenfalls nicht in der Lage, die Spektren der unterschiedlichen Materialsysteme einheitlich zu erklären.

Nach einem Modell von Kirtley und Scalapino [232] können inelastische Tunnelprozesse über Spin-Fluktuationen die Ursache für eine lineare Hintergrundleitfähigkeit sein<sup>1</sup>. Der Energieverlust beim Streuprozess wird dabei durch die Emission antiferromagnetischer Magnonen hervorgerufen. Aus diesem Grund besitzen die Ergebnisse auch für den Fall der Hochtemperatur-Supraleiter Relevanz, da hier antiferromagnetische Fluktuationen, insbesondere in sauerstoffdefizitären Regionen, von Bedeutung sind [233]. Für die

<sup>1</sup>Prinzipiell kommt auch jeder andere inelastische Prozesse als Ursache in Frage.



**Abbildung 7.4:** Eine mögliche Ursache für die Asymmetrie der Hintergrundleitfähigkeit. Unter der Annahmen einer asymmetrischen Verteilung der Streuzentren unterscheiden sich die effektiven Barrierendicken  $d_{\text{eff}}$  für Tunnelprozesse mit  $U > 0$  beziehungsweise  $U < 0$ .

differenzielle Leitfähigkeit ergibt sich innerhalb eines  $t$ - $J$ -Modells

$$\frac{dI(U)}{d(eU)} \propto \int_0^{eU} d\omega F(\omega), \quad (7.1)$$

wobei  $F$  das spektrale Gewicht der Fluktuationen beschreibt. Voraussetzung für die linear ansteigende Leitfähigkeit ist die Annahme einer breiten, kontinuierlichen Verteilung inelastischer Streuzustände in der Barriere. In diesem Fall kann  $F$  als konstant angenommen werden. Mit steigender Energie  $eU$  werden mehr Transportkanäle geöffnet, wodurch die Leitfähigkeit ansteigt. Kommt pro Energieintervall eine konstante Anzahl von Kanälen hinzu, resultiert eine lineare Zunahme der Leitfähigkeit.

Detailliertere Untersuchungen zur Dicken-, Temperatur- und Magnetfeld-Abhängigkeit der Hintergrundleitfähigkeit von  $\text{CrO}_2$ -Barrieren [234] zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Modell. Insbesondere zeigen Untersuchungen von  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ -Kontakten eine starke Abhängigkeit des linearen Anstiegs von der Dicke der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht. Eine Diffusion von Chrom in die Elektroden konnte durch Überprüfung von deren supraleitenden Eigenschaften ausgeschlossen werden.

Insbesondere bei Kontakten mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wird im Allgemeinen eine asymmetrische Hintergrundleitfähigkeit beobachtet. Eine mögliche Ursache liegt in der unterschiedlichen Austrittsarbeit der Ladungsträger aus den Elektroden.

Auch durch die Barriere kann eine asymmetrische Hintergrundleitfähigkeit erzeugt werden. Monte-Carlo-Simulationen des Streuprozesses ergaben eine richtungsabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit. Dazu wurde angenommen, dass die inelastische Streuung  $5 \text{ \AA}$  von einer Elektrode entfernt in einer  $20 \text{ \AA}$  breiten und  $2 \text{ eV}$  hohen rechteckigen Potenzialbarriere stattfindet. Die Situation ist schematisch in Abbildung 7.4 dargestellt. Unter der Annahme einer großen Impulsänderung der Ladungsträger während des Streuprozesses haben früh nach Eintritt in die Barriere gestreute Elektronen (in Abb. 7.4 der Fall  $U < 0$ ) eine deutlich reduzierte Tunnelwahrscheinlichkeit gegenüber solchen, die erst kurz vor Erreichen der Gegenelektrode gestreut werden ( $U > 0$ ). Der Unterschied liegt in den unterschiedlichen effektiven Barrierendicken  $d_{\text{eff}}$ , die von den Elektronen nach der Streuung durchlaufen werden muss.

Auch das Bestehen des linearen Hintergrundes bis zu hohen Spannungen kann im Rahmen des Modells beschrieben werden. Die Ursache hierfür liegt in mehrfacher Magnonen-Emission. Messungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Punktkontakten [235] und  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  [236, 237] zeigen gute Übereinstimmung mit dem Modell der inelastischen Streuung.

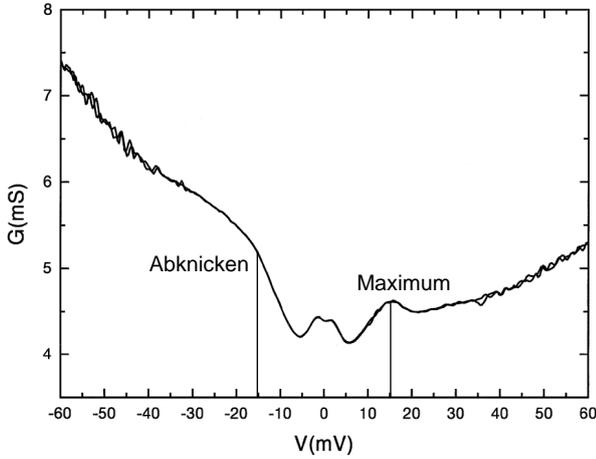
In Tunnelspektren von Hochtemperatur-Supraleitern wird sehr häufig ein asymmetrischer Hintergrund mit linear oder parabolisch ansteigender Leitfähigkeit beobachtet [209, 212, 217, 238–243], allerdings werden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -basierten Tunnelsystemen auch konstante Hintergrundleitfähigkeiten beobachtet [239, 244–247]. Außerdem gibt es Berichte über mit zunehmender Spannung abnehmende Hintergrundleitfähigkeit [248–250], was mit Heizeffekten erklärt werden kann. Da sich die Untersuchungen der meisten Veröffentlichungen auf den Bereich innerhalb der Energielücke bezieht, steht eine exakte Analyse der Ursache für die verschiedenen Mechanismen der Hintergrundleitfähigkeit noch aus. Zur Normierung der gemessenen Spektren ist die Wahl einer geeigneten Funktion zur Beschreibung des Hintergrundes notwendig. Durch den Mangel an in Frage kommenden Modellen erscheint eine phänomenologische Vorgehensweise sinnvoll, bei der eine Funktion gewählt wird, die zwar nicht auf physikalischen Modellen beruht, die Hintergrundleitfähigkeit des jeweiligen Kontakts aber ausreichend exakt beschreibt. Dies ist in Abschnitt 7.3 beschrieben.

### 7.1.2 Energielücke

Wie bereits erwähnt wurde, ist es mittels Tunnelspektroskopie möglich, die Zustandsdichte von BCS-Supraleitern an der Fermi-Kante abzubilden [5, 7]. Innerhalb der Energielücke ist die Leitfähigkeit auf Null reduziert, am Rande der Energielücke treten Kohärenzpeaks auf, was auch in Abbildung 7.2(a) am Beispiel von Blei zu sehen ist. Im Fall von Hochtemperatur-Supraleitern werden in diesem Maße ausgeprägte Maxima am Rand der Energielücke nicht beobachtet. Eine der Hauptursachen dürfte die große Hintergrundleitfähigkeit sein, wodurch schwach ausgeprägte Kohärenzmaxima überdeckt werden. Ebenso denkbar ist die Unterdrückung des  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameters an der Grenzfläche (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die Stärke der Ausprägung der Energielücken-Signatur in den Tunnelspektren variiert zwischen verschiedenen Proben und Veröffentlichungen. Insbesondere in STM-Messungen ist häufiger ein deutliches Kohärenzmaximum in der Hintergrundleitfähigkeit zu beobachten [251]. Bei Heterostrukturen ist es im Allgemeinen der Fall, dass sich die Energielücke nur durch ein Abknicken der Leitfähigkeit andeutet. In Abbildung 7.5 ist ein aus [210] entnommenes Tunnelspektrum eines  $(100)\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{In}$ -Kontakts bei 4.2 K gezeigt. Durch die ausgeprägte Asymmetrie der Hintergrundleitfähigkeit ist im positiven Spannungsbereich die Energielücke als Kohärenzmaximum bei etwa 15 mV zu erkennen, während sich bei der negativen Spannung nur ein Abknicken zeigt.

### 7.1.3 Null-Spannungs-Anomalien

In Tunnelsystemen mit Hochtemperatur-Supraleitern wird häufig ein ZBCP beobachtet, der im Rahmen der BTK-Theorie unter Annahme eines  $s$ -Wellen-Supraleiters (vgl. Ab-



**Abbildung 7.5:** Tunnelspektrum eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{In}$ -Kontakts mit Indium-Gegelektrode und (100)-Grenzfläche. Wegen des asymmetrischen Hintergrundes ist bei etwa 15 mV ein Maximum als Signatur der Energielücke zu sehen, während bei negativen Spannungen nur ein Abknicken der Kurve auftritt. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 4.2 K gemessen (aus [210]).

schnitt 2.3) nicht beschrieben werden kann. Als Ursache für eine erhöhte Leitfähigkeit kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage. Die mittlerweile gängigste Erklärung sind die aus der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie des Ordnungsparameters resultierenden gebundenen Andreev-Zustände (ABS<sup>1</sup>, vgl. Abschnitt 2.4.1 und [34]). In Kontakten mit zwei supraleitenden Elektroden besteht außerdem die Möglichkeit eines Josephson-Stroms [252, 253], während in S/N-Kontakten mit hoher Transparenz die Andreev-Reflexion zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke führt (vgl. Abschnitt 2.3 und [22, 254]). In diesem Fall fehlen allerdings die für Tunnelspektren typischen Kohärenz-Peaks<sup>2</sup> bei  $U = \Delta/e$ . Das auf inelastischem Tunneln über magnetische Zwischenzustände basierende Modell von Anderson und Appelbaum [54, 55, 255] wird seit 1968 zur Erklärung von ZBCP in N/I/N-Systemen verwendet [51, 52, 57, 256, 257]. Das Modell fand auch in Hochtemperatur-Supraleiter-Kontakten Anwendung, insbesondere bevor der Einfluss der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie diskutiert wurde [209, 238]. Keine dieser Erklärungen kann von vornherein ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit eines Josephson-Stroms besteht bei den in dieser Arbeit untersuchten Kontakten allerdings nicht, da stets eine Elektrode nicht supraleitend ist.

Zur Klärung des zugrunde liegenden Mechanismus ist es wichtig, die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des ZBCP zu untersuchen. Außerdem kann eine eventuell vorhandene Abhängigkeit von der Orientierung der Grenzfläche Aufschluss über seine Ursachen geben. Auf Andreev-Reflexion und  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie basierende Modelle hängen direkt mit der Supraleitung zusammen können deshalb oberhalb der Sprungtemperatur nicht zu Auftreten eines ZBCP führen. Ein durch magnetische Streuzentren verursachter ZBCP hingegen, wäre oberhalb von  $T_C$  prinzipiell beobachtbar. Allerdings nimmt in diesem Modell die Leitfähigkeit gemäß

$$G(U, T) \propto \ln \left( \frac{E_c}{|eU| + nk_B T} \right) \quad (7.2)$$

<sup>1</sup>engl. Andreev Bound States

<sup>2</sup>Bei S/I/S-Kontakten treten die Kohärenz-Peaks bei  $U = 2\Delta/e$  auf.

logarithmisch mit steigender Temperatur  $T$  ab. Dabei ist  $E_c$  eine obere Energiegrenze und  $n = 1.35$  [57]. Im Fall von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ist aufgrund der hohen Sprungtemperatur kein signifikanter Einfluss der magnetischen Streuzentren mehr zu erwarten. Dennoch wurden bereits ZBCP in Fe-dotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Pb-Kontakten beobachtet, was weiter unten diskutiert wird.

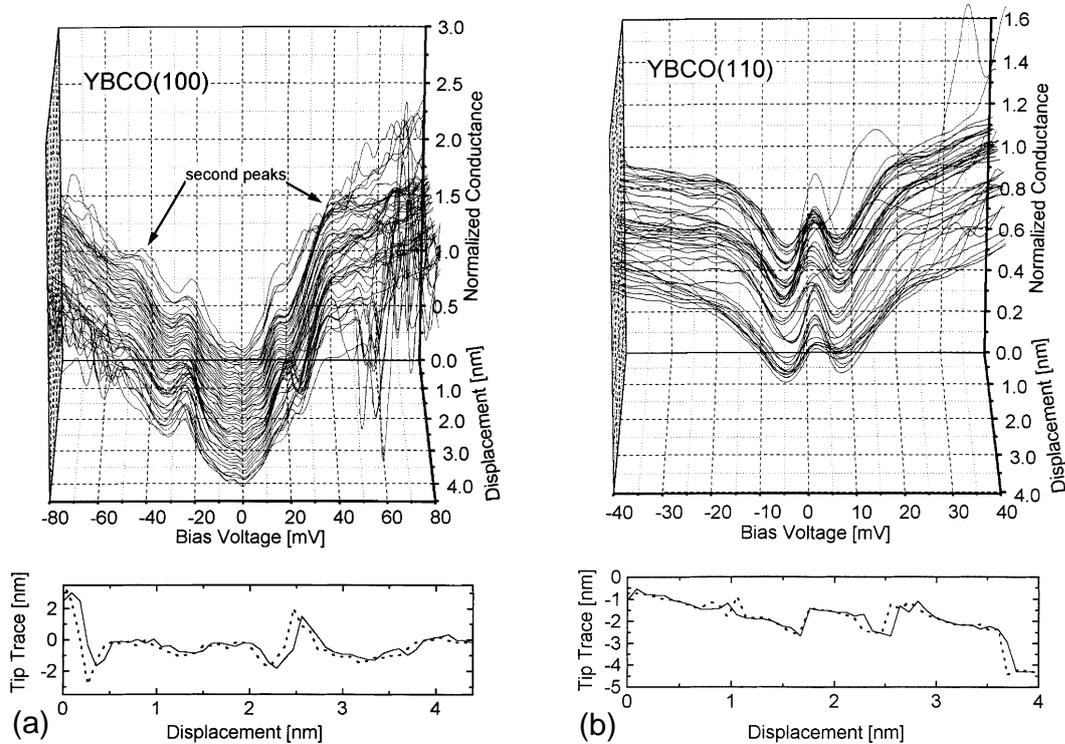
Die Beobachtung einer Aufspaltung des ZBCP im äußeren Magnetfeld gibt weitere Hinweise auf den zugrunde liegenden Mechanismus. Während ein durch Kondo-Streuung verursachter ZBCP mit steigendem Magnetfeld eine linear steigende Zeeman-Aufspaltung zeigt, entsteht im Fogelström-Modell [45] eine zunächst im Feld stark anwachsende Aufspaltung, die dann in ein nahezu gesättigtes Verhalten übergeht. Dieses Verhalten resultiert aus einer Doppler-Verschiebung der gebundenen Andreev-Zustände durch die vom Magnetfeld erzeugten Abschirmströme (vgl. Abschnitt 2.4.4). Sobald der Supraleiter in die Shubnikov-Phase übergeht, führt ein höheres Magnetfeld nicht mehr zu einem Ansteigen des Abschirmstroms, da das Magnetfeld in den Supraleiter eindringen kann. Daraus resultiert eine Sättigung der Aufspaltung.

Darüberhinaus gibt es für das Modell der  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie eine Orientierungsabhängigkeit der Grenzfläche. So ist für rein (001)-, (100)- und (010)-orientierte Grenzflächen kein ZBCP zu erwarten, da die ABS dann bei endlichen Energien auftreten (vgl. Abschnitt 2.4.1). Sobald die Orientierung eine Komponente der (110)-Richtung beinhaltet, kommt es durch die Phasendifferenz des anisotropen Ordnungsparameters zu gebundenen Zuständen bei  $E = 0$  und damit zu einem ZBCP. Die einzelnen Einflüsse auf das Verhalten des ZBCP werden im Folgenden anhand von Literaturdaten diskutiert.

### Orientierung der Grenzfläche

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Orientierungsabhängigkeit der Leitfähigkeitsspektren beschäftigen. Dabei wurden sowohl Messungen an Heterostrukturen, als auch STM-Messungen an kristallinen Proben und dünnen Filmen eingesetzt. Während dazu bei planaren Tunnelkontakten nicht  $c$ -achsenorientiert gewachsene Filme notwendig sind, bietet die Rampengeometrie den Vorteil, dass verschiedene Orientierungen mit  $c$ -achsenorientierten Filmen untersucht werden können.

**STM-Messungen** An polykristallinen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen haben Wilkins *et al.* [258] mit STM-Messungen einen ZBCP beobachtet, allerdings ist hier die Orientierung der Oberfläche an der gemessenen Stelle nicht bekannt. Eine von der (001)-Richtung abweichende Orientierung ist aufgrund der betrachteten Probe nahe liegend. Edwards *et al.* [259] haben durch atomare Auflösung der Oberflächen-Morphologie festgestellt, dass ein ZBCP auch durch eine Sauerstoff-Fehlstelle entstehen kann. Untersuchungen bei bekannter Orientierung der Oberfläche [260–268] zeigen konsistent mit den Erwartungen in der (100)-Richtung eine Energielücken-Struktur, während bei (110)-Orientierung häufig ein ZBCP beobachtet wird. Dabei sind die (100)-Spektren stark ortsabhängig. Da bereits leichte Fehlorientierungen zu endlichen ZBCP führen können (vgl. Abschnitt 2.4.1), ist dies durchaus plausibel.



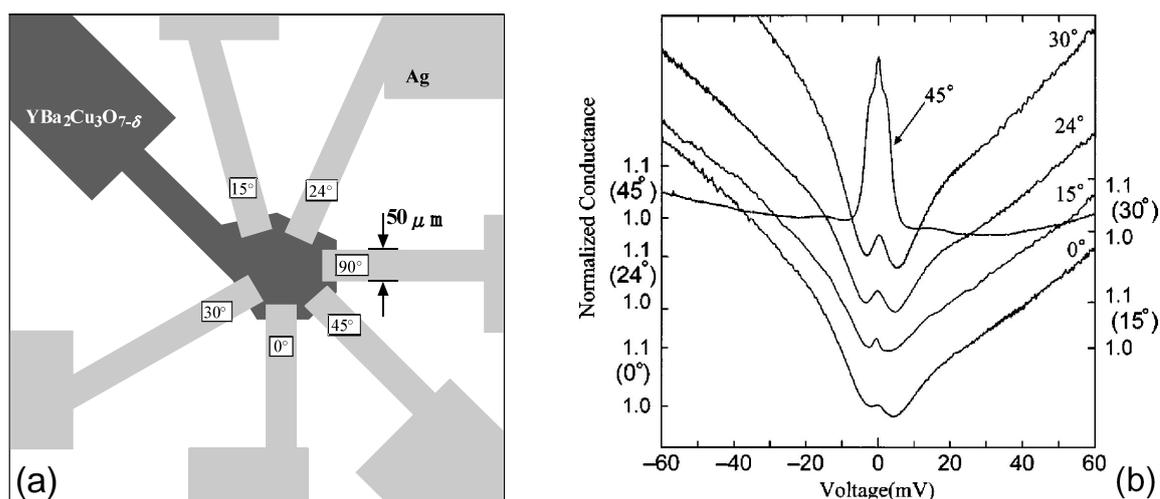
**Abbildung 7.6:** Durch STM gemessene Tunnelspektren an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen mit (a) (100)-Orientierung und (b) (110)-Orientierung der Oberfläche. Darunter ist jeweils ein Höhenprofil auf der Oberfläche gezeigt, entlang der die Spektren aufgenommen wurden. Die gestrichelte Linie gibt das Profil nach der Messung wieder (aus [264]).

Allerdings existieren auch Messungen, die in keiner der untersuchten Orientierungen einen ZBCP zeigen [261, 269, 270], einige nur in (100)-Richtung [84]. Dies zeigt deutlich die Komplexität der zugrunde liegenden Physik. Offensichtlich verursachen kleine Unterschiede in Kristall- und Oberflächenqualität unterschiedliches Verhalten bei Tunnelmessungen. Ortsaufgelöste STM-Messungen an (100)- [264] und (110)- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen [263, 264] zeigen mit dem ABS-Modell konsistentes Verhalten, wie Abbildung 7.6 zeigt. Während an der (100)-Oberfläche gemessene Spektren die erwartete Energielückenstruktur zeigen, ist in (110)-Spektren ein ZBCP zu sehen. In [263] wurde ein ZBCP an allen Positionen entlang einer 160 nm langen Linie auf der (110)-Oberfläche beobachtet. Durch diese räumliche Homogenität können magnetische Streuzentren nach dem Anderson-Appelbaum-Modell als Ursache für den dort beobachteten ZBCP ausgeschlossen werden, da eine unerwartet hohe Dichte magnetischer Streuzentren zur Erklärung erforderlich wäre. Gebundene Andreev-Zustände liefern hier eine plausible Erklärung. In [271] zeigen STM-Messungen an einer Kante zwischen zwei Facetten der Oberfläche einen ZBCP innerhalb einer V-förmigen Energielückenstruktur, woraus die Autoren zwei

verschiedene Anteile von Transport in (001)- und (110)-Richtung folgern. An Facetten mit reiner (110)-Orientierung sind die ZBCP deutlich stärker ausgeprägt und es ist keine Signatur der Energielücke zu sehen. Die Beobachtung von ZBCP in Tunnelspektren ist keineswegs auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  beschränkt. Untersuchungen an anderen Kuprat-Supraleitern, wie zum Beispiel  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [266, 268, 272] zeigen ebenfalls ZBCP in Abhängigkeit der Orientierung der Grenzfläche.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse einiger Beispiele von STM-Messungen an verschiedenen Hochtemperatur-Supraleitern zusammengefasst. Die mit  $\times$  markierten Resultate können im Modell der gebundenen Andreev-Zustände nur unter zusätzlichen Annahmen, wie zum Beispiel erhöhter Oberflächenrauigkeit verstanden werden.

**Rampenkontakte** In [241, 275–278] wurde die Orientierungsabhängigkeit von Tunnelspektren mit Rampenkontakten untersucht. Die präparierten Proben enthielten Rampen unterschiedlicher Orientierung, so dass die Richtungsabhängigkeit der Tunnelspektren an einer Probe untersucht werden konnte. In [275] tritt in Spektren der (110)-orientierten Grenzfläche ein ZBCP auf, während in Kontakten mit (100)-Orientierung meist eine deutliche Unterdrückung der Leitfähigkeit für Spannungen kleiner 15 mV zu beobachten ist. Gelegentlich werden in diesen Kontakten sehr kleine ZBCP beobachtet. Das Auftreten kleiner ZBCP in Kontakten mit (100)-Grenzflächen wird durch eine kleine Abweichung der Orientierung von dieser Richtung erklärt. In [277] haben Iguchi *et al.* mehrere Orientierungen zwischen (100) und (110) auf einer Probe untersucht. Die Probengeometrie ist in Abbildung 7.7(a) dargestellt. Es zeigt sich, dass ZBCP für jegliche Orientierung der Grenzfläche auftreten, ihre Höhe aber stetig mit steigendem Winkel gegenüber der  $a$ -



**Abbildung 7.7:** (a) Probengeometrie zur Bestimmung der Orientierungsabhängigkeit des ZBCP. Alle Messbrücken basieren auf derselben Elektrode. (b) Tunnelspektren der verschiedenen Orientierungen, zur besseren Übersicht vertikal verschoben (aus [277, 278]).

STM-Messungen			
Material	Probe, Orientierung	Ergebnis	Quelle
YBCO	PK	ZBCP	[258]
YBCO	EK, (001)	ZBCP an Sauerstoff-Fehlstelle	[259]
YBCO	DF, (100), (001)	ZBCP bei (100) × und (001) ×	[260]
YBCO	DF, (100)	ZBCP	[273]
YBCO	DF, (110)	kein ZBCP ×	[261]
YBCO	EK, (100), (110)	ZBCP bei (100) ×, kein ZBCP bei (110) ×	[262]
YBCO	DF, (110)	ZBCP	[263]
YBCO	DF, (100), (110)	ZBCP bei (110), kein ZBCP bei (100)	[264]
YBCO	DF, (100), (110)	ZBCP bei (110) und (100) ×	[265]
YBCO	EK, (100), (110)	ZBCP bei (100) × und (110)	[267]
YBCO	DF, (110), (100)	ZBCP bei (110), kleiner ZBCP bei (100) ×	[271]
BSCCO	EK, <i>ab</i> -Ebene	ZBCP bei niederohmigem Kontakt	[266]
BSCCO	EK, <i>ab</i> -Ebene	kein ZBCP ×	[269]
BSCCO	EK, <i>ab</i> -Ebene	kein ZBCP ×	[270]
BSCCO	EK, <i>ab</i> -Ebene	ZBCP nur bei (100) ×	[268]
BSCCO	DF	ZBCP nahe einer Stufe im Film	[272]
LSCO	EK, (100), (110)	ZBCP bei (100) ×, kein ZBCP bei (110) ×	[262]
Hg1201	DF, PK	ZBCP bei PK	[274]

**Tabelle 7.1:** Liste einiger STM-Messungen an Hochtemperatur-Supraleitern mit unterschiedlicher Orientierung der Oberfläche. Die mit × markierten Resultate können innerhalb des Modells der gebundenen Andreev-Zustände erst unter zusätzlichen Annahmen, wie zum Beispiel Oberflächenrauigkeit, Defekte, usw. verstanden werden.

Erklärung der Abkürzungen:

YBCO =  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,

BSCCO =  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,

LSCO =  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,

Hg1201 =  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (=  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+\delta}$  mit  $n = 0$ );

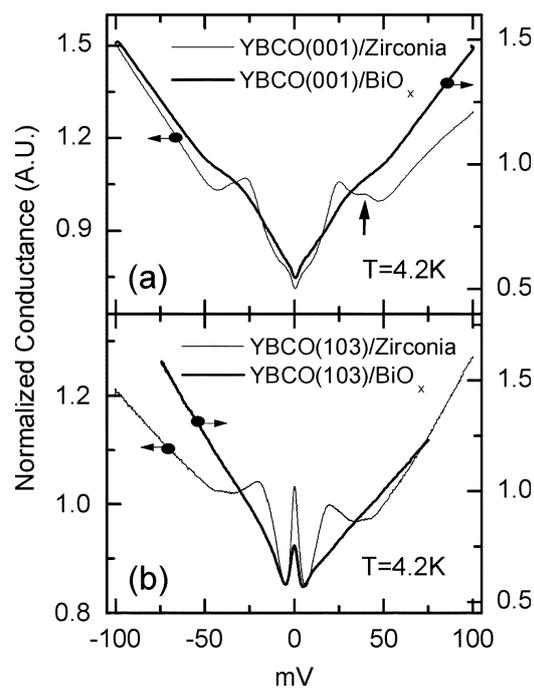
EK = Einkristall,

PK = Polykristall,

DF = dünner Film.

Achse zunimmt, wie in Abbildung 7.7(b) dargestellt ist. Dies ist mit theoretischen Vorhersagen über die Bildung gebundener Andreev-Zustände in einem  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter konsistent [35, 279]. Wie zuvor wird auch in dieser Messreihe ein ZBCP in der (100)-Orientierung beobachtet, was ebenfalls auf eine geringe Fehlorientierung oder auf Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist.

**Planare Kontakte** Messungen an planaren Kontakten von Lesueur *et al.* [209] zeigen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Pb-Kontakten für (001)-orientierte Filme die erwartete Energielücken-Struktur, während in Spektren von (100)- und (103)-orientierten Filmen ZBCP auftreten, die deutlich mehr spektrales Gewicht besitzen, als zum Beispiel die in Abbildung 7.7(b) bei (100)-Orientierung gemessenen. Als Ursache für den ZBCP wird das Appelbaum-Modell angeführt, der Einfluss der  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie wurde erst rund zwei Jahre nach dieser Veröffentlichung erstmals diskutiert. Das Auftreten hoher ZBCP in nominell (100)-orientierten Kontakten ist von mehreren Arbeitsgruppen beobachtet worden. Als Ursache



**Abbildung 7.8:** Vergleich von Tunnelspektren verschiedener Proben mit  $\text{ZrO}_2$ - beziehungsweise  $\text{BiO}_x$ -Barriere. Sowohl in (001)-, als auch in (103)-Orientierung sind die Merkmale der Tunnelcharakteristik von Energielücke und ZBCP bei Proben mit  $\text{ZrO}_2$  deutlicher ausgeprägt (aus [217]).

wird im Allgemeinen eine Grenzflächenrauigkeit diskutiert [280–282], was aufgrund von theoretischen Modellen (vgl. Abschnitt 2.4.5 und [45, 47]) plausibel erscheint. Dies könnte auch für die von Lesueur *et al.* gemessenen ZBCP zutreffen. Tunnelspektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{ZrO}_2/\text{Ag}$ -Kontakten [217] zeigen für die (001)-Orientierung die erwartete V-förmige Energielücken-Struktur, während bei (103)-Kontakten ein ZBCP beobachtet wird. In Abbildung 7.8 sind die Spektren im Vergleich zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Bi}$ -Kontakten, bei denen eine  $\text{BiO}_x$ -Barriere vorliegt, gezeigt. Hier zeigen sich die bereits oben angesprochenen besseren Eigenschaften der  $\text{ZrO}_2$ -Barriere. In der (001)-Orientierung ist im Kontakt mit der  $\text{ZrO}_2$ -Barriere die Energielücken-Signatur stärker ausgeprägt als in der Probe mit  $\text{BiO}_x$ -Barriere, bei der innerhalb der Energielücke nur eine leichte Unterdrückung der Leitfähigkeit zu erkennen ist. Im Vergleich dazu erscheinen im Kontakt mit optimierter Barriere deutliche Maxima bei  $U = \Delta/e$ . Auch im Spektrum der (103)-orientierten Proben sind diese Maxima nur im Fall der  $\text{ZrO}_2$ -Barriere zu sehen, während beide Proben einen ZBCP zeigen. Dieser ist allerdings bei der  $\text{BiO}_x$ -Probe schwächer ausgeprägt als bei der  $\text{ZrO}_2$ -Barriere. Zusätzlich zeigt sich mit diesem Barrierenmaterial eine gute Stabilität der Kontakte über einen Zeitraum von einem Jahr,

Messungen an Tunnelkontakten			
Material	Orientierung	Ergebnis	Quelle
YBCO/Pb	EK, <i>ab</i> -Körner	kein ZBCP $\times$	[283]
YBCO/Pb	(100), (103), (001)	ZBCP bei (100) $\times$ , (103), kein ZBCP bei (001)	[209]
Fe-YBCO/Pb	?	ZBCP (oberhalb $T_C$ ) $\times$	[238]
YBCO/Ag	(001)	ZBCP $\times$	[284]
YBCO/Ag, Au, Pt	(001)	ZBCP $\times$	[285]
Pr-YBCO/Pb	(100), (110) (103), (001)	ZBCP bei (100) $\times$ , (110), (103), kein ZBCP bei (001)	[286]
YBCO/In, Cu	(100), (110), (103), (001)	ZBCP bei (100) $\times$ , (110), (103), ZBCP bei (001) $\times$	[213]
YPBCO/Pb	(110), (103)	ZBCP	[287]
YBCO/Pb	(110)	ZBCP	[288]
YBCO/In	(100)	ZBCP $\times$	[210]
YBCO/Pb	(001)	ZBCP $\times$	[289]
YBCO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pb	(001)	ZBCP $\times$	[242]
Pr-YBCO/Pb, Cu	(100), (110), (103), (001)	ZBCP bei (100), (110), (103), kein ZBCP bei (001)	[212]
YBCO/In	(100), (110)	ZBCP bei (100), (110), Ca-dotiert: kein ZBCP	[280]
YBCO/In	(110)	ZBCP	[290]
YBCO/In	(100), (110)	ZBCP bei (100) $\times$ , (110)	[282]
YBCO/ZrO <sub>2</sub> /Ag	(103), (001)	ZBCP bei (103), kein ZBCP bei (001)	[217]
YBCO/Ag	(100), (110)	ZBCP bei (110), kein ZBCP bei (100)	[276]
YBCO/Ag	(100) - (110)	Höhe des ZBCP wächst von	[277]
BSCCO/Pb	(001)	ZBCP $\times$	[239]
BSCCO/Ag, Pb	<i>ab</i> -Ebene	ZBCP	[291]
BSCCO/CaF <sub>2</sub> /Ag	(100), (110)	ZBCP bei (110), kein ZBCP bei (100)	[292]
LSCO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pb	(110)	ZBCP	[242]

**Tabelle 7.2:** Auswahl verschiedener Ergebnisse von Messungen an unterschiedlichen Tunnelstrukturen. Für die mit  $\times$  markierten Resultate sind wieder zusätzliche Annahmen zum Modell der gebundenen Andreev-Zustände zur Erklärung notwendig. Erklärung der Abkürzungen:

YBCO = YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ,      BSCCO = Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,  
LSCO = La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>;      EK = Einkristall, sonst dünne Filme.

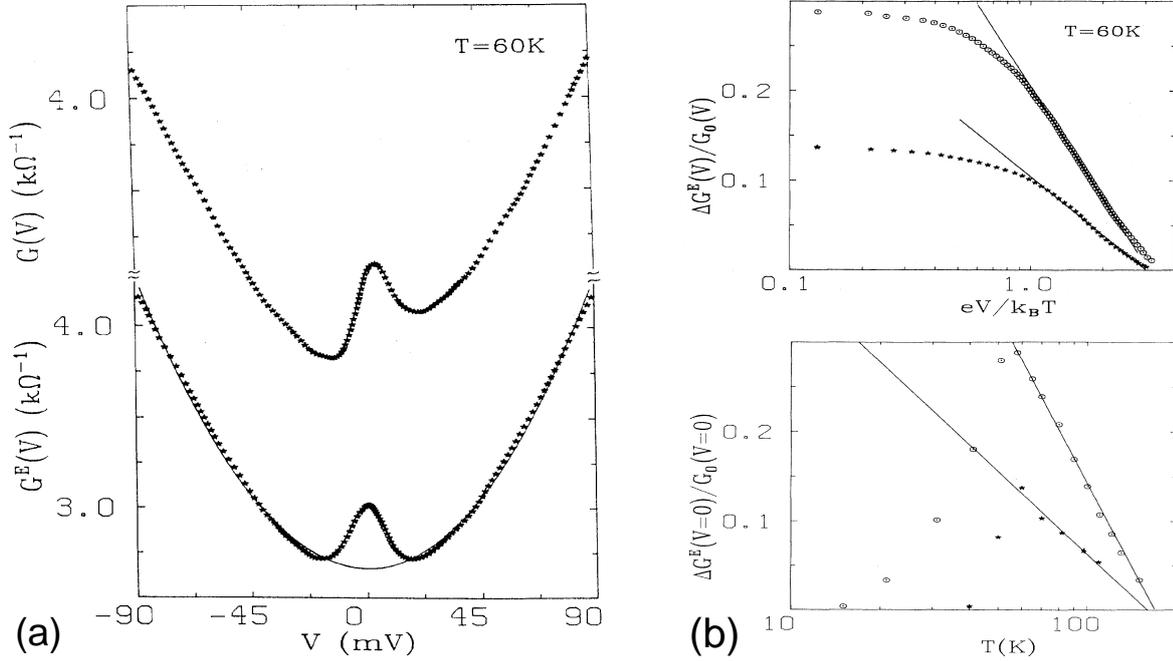
nach dem keine signifikanten Änderungen der spektralen Merkmale beobachtet wurden. Es scheint sich also bei  $\text{ZrO}_2$  um ein vielversprechendes Material für Tunnelbarrieren in Kontakten mit Hochtemperatur-Supraleitern zu handeln.

Tabelle 7.2 fasst einige Ergebnisse tunnelspektroskopischer Messungen an Heterostrukturen zusammen. Es lässt sich sagen, dass ZBCP in unterschiedlichen Tunnelsystemen beobachtet werden, wobei sich ein mit dem Modell der gebundenen Andreev-Zustände konsistentes Bild ergibt. Allerdings scheint die Abhängigkeit des ZBCP von der Orientierung sehr eng mit den Parametern der entsprechenden Probe, wie zum Beispiel Barrierenmaterial und Beschaffenheit der Grenzfläche, zusammen zu hängen, da ZBCP in allen untersuchten Orientierungen vorkommen können. Durch den Einfluss der Oberflächenrauigkeit von dünnen Filmen sind auch die an (100)- beziehungsweise (001)-orientierten Oberflächen erhaltenen Resultate mit dem Modell vereinbar (vgl. Abschnitt 2.4.5).

### Temperaturabhängigkeit

Neben der Orientierungsabhängigkeit spielt die Entwicklung des ZBCP mit fallender Temperatur eine wichtige Rolle bei der Klärung des zugrunde liegenden Mechanismus. Es ist jedoch anhand der experimentellen Daten schwierig zu entscheiden, ob die nach dem Appelbaum-Modell erwartete Temperaturabhängigkeit vorliegt, oder die durch das ABS-Modell vorhergesagte, da die Höhe des ZBCP in beiden Fällen mit fallender Temperatur nichtlinear ansteigt [293]. Ein wichtiger Hinweis ist die eventuelle Existenz des ZBCP oberhalb der Sprungtemperatur des Supraleiters, wie sie in [238] beobachtet wurde. Dort sind zur Verifizierung des Appelbaum-Modells  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakte mit Fe-dotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen untersucht worden. Details zur Herstellung der Kontakte sind in [231, 246, 283, 294, 295] zu finden. Wie in Abbildung 7.9(a) zu sehen ist, besteht der ZBCP noch bei 60 K, also oberhalb der Sprungtemperatur, die in der dargestellten Probe 57 K betrug. Hier scheidet das ABS-Modell als Ursache für den ZBCP aus. In Abbildung 7.9(b) sind die Energie- und die Temperaturabhängigkeit des ZBCP zweier Kontakte aufgetragen. Wie in der oberen Auftragung für  $T = 60$  K zu erkennen ist, gilt oberhalb von  $k_B T$  die im Anderson-Appelbaum-Modell erwartete logarithmische Abhängigkeit, während für kleine Energien unterhalb von  $k_B T$  die theoretische Kurve aufgrund thermischer Verschmierung verlassen wird. Vergleichbares gilt für die darunter dargestellte Temperaturabhängigkeit. Hier zeigen die Kurven oberhalb der Sprungtemperatur der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode die logarithmische Abhängigkeit von der Temperatur. Dieses Verhalten wurde auch von Shen und Rowell in [57] an  $\text{Sn}/\text{I}/\text{Sn}$ -Kontakten beobachtet<sup>1</sup>, ebenso an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzenkontakten [296],  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakten [284] und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakten [209]. Für die Temperaturabhängigkeit ist im Fall einer supraleitenden Elektrode eine Abweichung vom logarithmischen Verhalten zu erwarten. Befindet sich die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode im supraleitenden Zustand, dominiert die mit fallender Temperatur kleiner werdende Zustandsdichte der Quasiteilchen den Wert der Leitfähigkeit bei  $U = 0$ , so dass für die Temperaturabhängigkeit unterhalb von  $T_C$  kein logarithmischer Zusammenhang mehr besteht und die Höhe des ZBCP wieder abnimmt.

<sup>1</sup>Die isolierende Barriere (I) wurde durch Oxidation der unteren Sn-Elektrode gebildet.

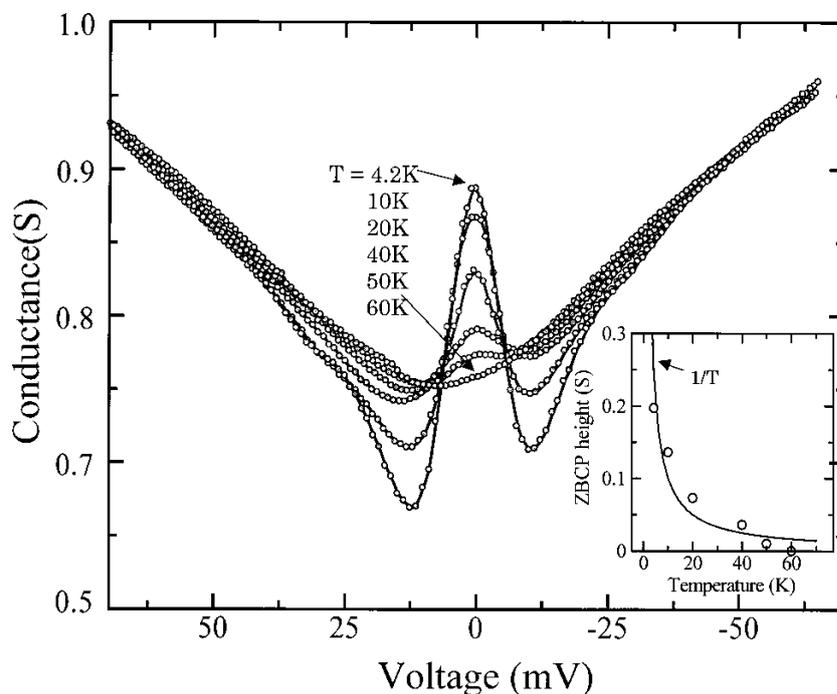


**Abbildung 7.9:** (a) Oben: Leitwertspektrum bei  $T = 60\text{ K}$  (oberhalb von  $T_C$ ). Unten: Die Asymmetrie wurde numerisch entfernt. (b) Oben: Normierte, symmetrische Leitfähigkeit zweier Kontakte. Unten ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  dargestellt (aus [238]).

Dies wurde in [209, 284, 296] nicht beobachtet, dort bildet sich der ZBCP erst unterhalb von  $T_C$ . Seine Höhe nimmt mit fallender Temperatur stetig zu, wie bei ZBCP im Modell gebundener Andreev-Zustände nach [297] zu erwarten ist:

$$G(U = 0, T) \propto \frac{1}{T}. \quad (7.3)$$

Bei den in Abbildung 7.10 gezeigten Untersuchungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Rampenkontakten aus [241] ist ebenfalls die nach Gleichung (7.3) erwartete Temperaturabhängigkeit der Höhe des ZBCP zu beobachten, bis der Peak bei 60 K verschwindet. Häufig wurden in Spektren, die einen mit steigender Temperatur kleiner werdenden ZBCP zeigen, beobachtet, dass dieser schon deutlich unterhalb von  $T_C$  verschwand, meistens bei 50 bis 60 K. Dies könnte einerseits mit dem Ansteigen der Hintergrundleitfähigkeit mit der Temperatur zusammenhängen, da dann ab einer bestimmten Temperatur der bereits sehr kleine ZBCP durch den Hintergrund vollständig überdeckt wird. Andererseits ist es denkbar, dass eine dünne Schicht im Supraleiter an der Grenzfläche existiert, die zum Beispiel durch Sauerstoffverlust ein geringeres  $T_C$  als der restliche Film besitzt. Dies ist zum Beispiel bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakten plausibel, bei denen der Isolator durch Oxidation einer Blei-Schicht mit Sauerstoff aus dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film entsteht. Bei den Rampenkontakten mit Ag-Gegenelektrode [241] könnte der Sauerstoffverlust durch die Rampen-



**Abbildung 7.10:** Leitfähigkeitsspektren eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Rampenkontakts bei verschiedenen Temperaturen bis 60 K. Der Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der Höhe des ZBCP (aus [241]).

herstellung entstanden sein. In [116] wurden an Korngrenz-Kontakten ZBCP beobachtet, die mit steigender Temperatur kleiner wurden und bei  $T_C$  verschwanden.

In Tabelle 7.3 sind einige Ergebnisse von Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des ZBCP zusammengefasst. Dabei sind der Temperaturbereich, der funktionale Zusammenhang zwischen Temperatur und Peak-Höhe, sowie das zur Beschreibung des ZBCP verwendete Modell angegeben. Im Allgemeinen ergibt sich ein mit dem ABS-Modell konsistentes Bild, lediglich an den Fe-dotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakten wurde ein ZBCP oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet, was im Rahmen des Anderson-Appelbaum-Modells verstanden werden kann.

### Verhalten im Magnetfeld

Ein wichtiger Anhaltspunkt zur Unterscheidung verschiedener Mechanismen für die Entstehung von ZBCP ist deren Verhalten in einem äußeren Magnetfeld. Wie bereits erwähnt sollte sich im Fall magnetischer Streuzentren in der Barriere eine mit dem Feld linear wachsende Zeeman-Aufspaltung zeigen (vgl. Abschnitt 2.5), während bei gebundenen Andreev-Zuständen eine bei höheren Feldern sättigende Aufspaltung erwartet wird (vgl. Abschnitt 2.4.4). Im letzteren Fall ist die Orientierung des Magnetfeldes gegenüber der  $ab$ -Ebene des Supraleiters wichtig, da der durch die gebundenen Zustände transportierte Strom nur dann eine Doppler-Verschiebung durch die Abschirmströme erfährt, wenn die

Messungen der Temperaturabhängigkeit			
Material	Orientierung	Ergebnis	Quelle
YBCO/Pb	(100), (103)	7.5–40 K, (AA)	[209]
YBCO/Ag	(001)	4.2–55 K, $\propto \ln(1/T)$ (AA)	[284]
YBCO/In, Cu	(100), (110), (103) (103)	4–30 K, $\propto \ln(1/T)$ (AA)	[213]
YBCO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pb	(001)	4.2–60 K	[242]
YBCO/ZrO <sub>2</sub> /Ag	(110)	4.2–50 K	[217, 298]
YBCO/Ag	(110)	4.2–60 K, $\propto 1/T$ (ABS)	[241, 275, 276]
Fe-YBCO/Pb		4.2–120 K, ZBCP ( $T > T_C$ ) $\propto \ln(1/T)$ (AA)	[238]
YBCO-KG		4.2–50 K, $\propto 1/T$ (ABS)	[116]
LSCO-KG		4.2–23 K, $\propto 1/T$ (ABS)	[116]

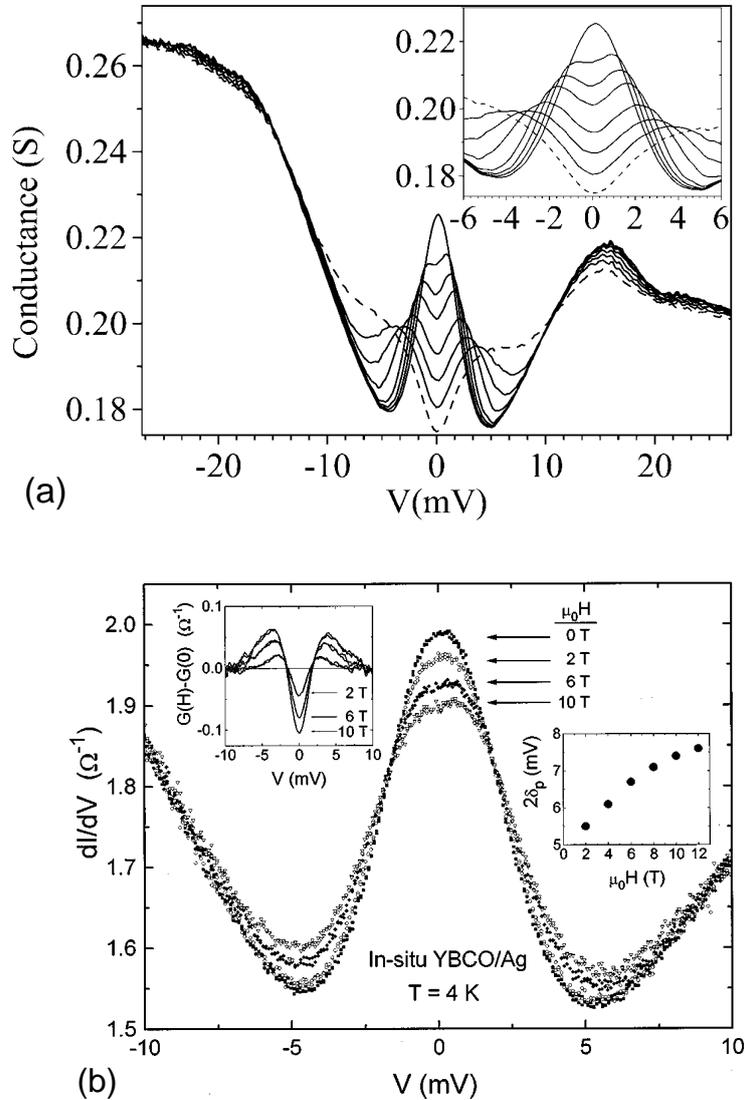
**Tabelle 7.3:** Zusammenfassung einiger Experimente zur Temperaturabhängigkeit des ZBCP in verschiedenen Tunnelstrukturen. Die Temperaturbereiche, in denen ein ZBCP beobachtet wurde, sind angegeben, ebenso ein eventuell ermittelter funktionaler Zusammenhang zwischen der Höhe des ZBCP und der Temperatur  $T$ . In Klammern ist jeweils das von den entsprechenden Autoren zur Interpretation verwendete Modell angegeben.

Erklärung der Abkürzungen: KG = Korngrenz-Kontakt, AA = Anderson-Appelbaum-Modell, ABS = Gebundene Andreev-Zustände

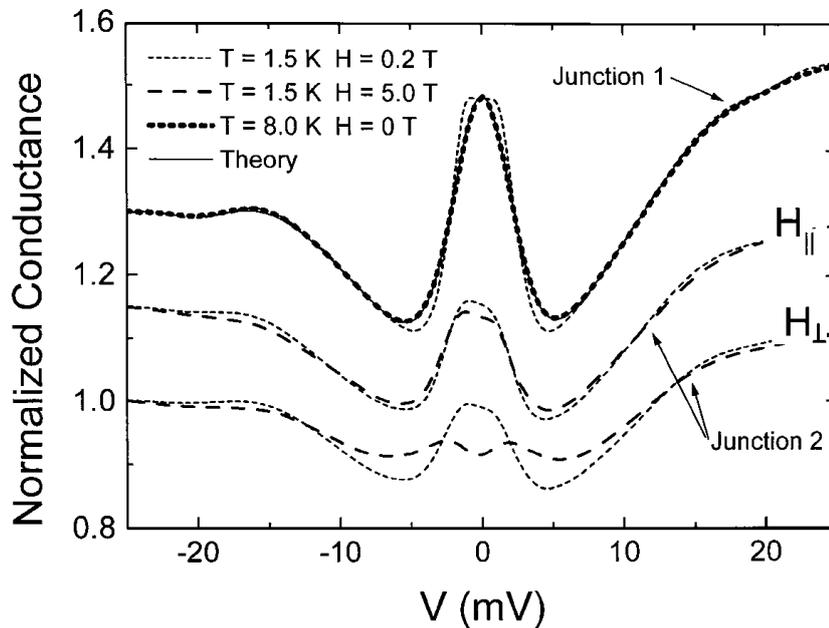
Richtung der beiden Ströme eine gemeinsame Komponente besitzt. Insofern ist bei der Ermittlung des dem Verhalten im Magnetfeld zugrunde liegenden Mechanismus die relative Orientierung von Magnetfeld und Probe von großer Bedeutung. Während im Rahmen des Appelbaum-Modells keine Anisotropie zu erwarten ist, sollte sich im Fall gebundener Andreev-Zustände ein signifikanter Unterschied zwischen  $H \parallel c$  und  $H \perp c$  ergeben. Im Fall  $H \parallel c$  fließen die erzeugten Abschirmströme in der  $ab$ -Ebene und können eine Dopplerverschiebung der Andreev-Zustände hervorrufen, wodurch diese zu endlichen Energien verschoben werden, und der ZBCP aufspaltet. Bei  $H \perp c$  ist dies nicht der Fall.

In den Experimenten werden häufig zwei Arten von Aufspaltungen beobachtet, im Folgenden als direkte, beziehungsweise indirekte Aufspaltung bezeichnet. Während bei der direkten Aufspaltung in Abbildung 7.11(a) der ZBCP in zwei Maxima bei endlichen Spannungen aufgespalten ist, findet bei der indirekten Aufspaltung, die in Abbildung 7.11(b) gezeigt ist, mit wachsendem Magnetfeld lediglich ein Transfer spektralen Gewichts vom ZBCP zu den seitlichen Minima statt. Wie der linke Inset von Abbildung 7.11(b) zeigt, lässt sich die indirekte Aufspaltung durch Subtraktion der Nullfeldkurve quantifizieren. So sind in den Spektren zwei Maxima bei endlichen Spannungen und ein Minimum bei  $U = 0$  zu beobachten. Im rechten Inset ist der Abstand der Maxima gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen, wodurch die Entwicklung der Aufspaltung deutlich wird.

Die in Abbildung 7.12 dargestellten Tunnelspektren eines (110)-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> /Pb-

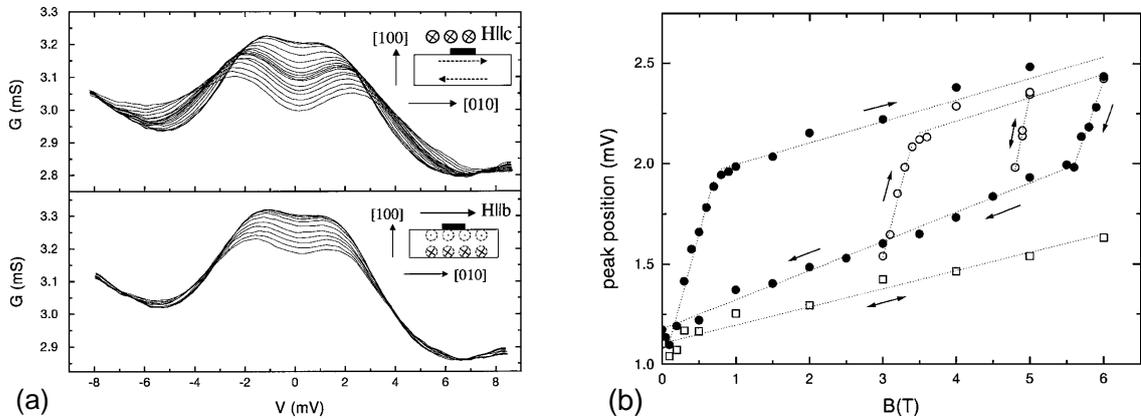


**Abbildung 7.11:** Vergleich der beobachteten Aufspaltungen. (a) Direkte Aufspaltung im Magnetfeld von 0 (obere Kurve) bis 4 T (gestrichelte Kurve) bei 4.2 K am Beispiel eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{In}$ -Kontakts. Hier bilden sich zwei separate Maxima bei endlichen Spannungen (aus [290]). (b) Bei der indirekten Aufspaltung findet lediglich ein Transfer spektralen Gewichts vom Maximum zu den Minima statt, hier am Beispiel eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakts im Magnetfeld von 0 bis 10 T. Der linke Inset zeigt die Spektren nach Subtraktion der Nullfeldkurve. Im rechten Inset ist der Abstand der so gewonnenen Maxima gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen (aus [284]).



**Abbildung 7.12:** Temperaturabhängigkeit („Junction 1“) und Magnetfeldabhängigkeit („Junction 2“) der Tunnelspektren von zwei Messbrücken eines (110)-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> /Pb-Kontakts. Die Aufspaltung des ZBCP im Magnetfeld weist eine starke Anisotropie bezüglich der Orientierung des Feldes auf (aus [288]).

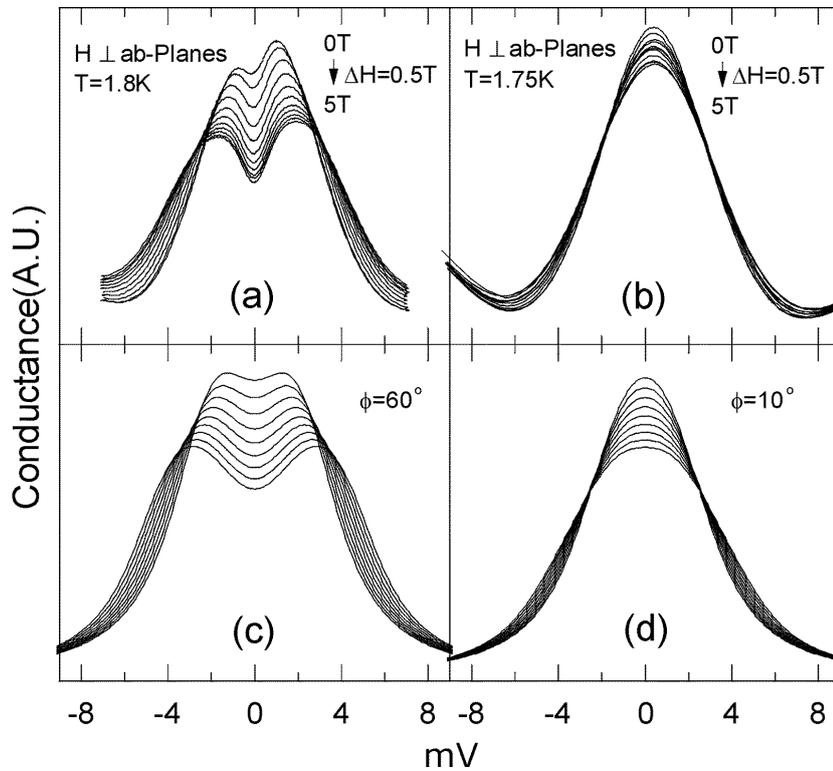
Kontakts [288] zeigen den erwarteten Unterschied zwischen den beiden Orientierungen des Magnetfelds. Die kleine Aufspaltung bei  $H \perp c$  wird mit einer geringen Fehlorientierung des Feldes erklärt, das minimal untersuchte Feld betrug 0.2 T, um die Blei-Elektrode im normalleitenden Zustand zu halten. Die Anisotropie des Verhaltens bezüglich der Magnetfeld-Orientierung wurde auch in [210] untersucht. Dabei zeigten Tunnelspektren von (100)-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> /In-Kontakten im externen, zur  $c$ -Achse parallelen Magnetfeld eine stärker wachsende Aufspaltung des ZBCP als bei dazu senkrechter Ausrichtung des Feldes, wie Abbildung 7.13(a) zeigt. Allerdings zeigt sich hier im Gegensatz zu den in Abbildung 7.12 dargestellten Ergebnissen auch bei  $H \perp c$  eine signifikante Aufspaltung in hohen Magnetfeldern. Details zur Magnetfeldabhängigkeit der Aufspaltung sind in Abbildung 7.13(b) gegeben. Für  $H \perp c$  (Quadrate) zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Aufspaltung und Feld. Im Fall  $H \parallel c$  (volle Kreise) wird der nach der Fogelström-Theorie (vgl. Abschnitt 2.4.4 und [45]) erwartete, starke Anstieg der Aufspaltung für Magnetfelder von 0 bis 0.8 T, gefolgt von einem wesentlich langsameren Ansteigen bis 6 T beobachtet. Bei anschließender Erniedrigung der magnetischen Flussdichte zeigt sich zunächst ein steiler Abfall bis etwa 5.5 T, der in einen schwächeren Abfall bis 0 T übergeht. Es entsteht die in Abbildung 7.13(b) gezeigte Hysterese, in der es möglich ist, zwischen den Ästen bei beliebigem Magnetfeld durch Umkehr der Sweep-Richtung zu wechseln (leere Kreise). Dabei ergibt sich jeweils bei Erhöhung des Feldes zunächst ein steiler Anstieg, der nach einer



**Abbildung 7.13:** Einfluss verschiedener Magnetfelder zwischen 0 bis 6 T auf einen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{In}$ -Kontakt bei 4.2 K. (a) Leitfähigkeitsspektren bei verschiedener Orientierung des Magnetfelds. Mit steigendem Magnetfeld spaltet der ZBCP auf. Oben: Aufspaltung für  $H \parallel c$ , unten: für  $H \perp c$ . Die jeweiligen Insets zeigen die Proben- und Feldgeometrie. (b) Abstand der Maxima im Magnetfeld. Die Quadrate zeigen die Aufspaltung für  $H \perp c$ , die leeren und vollen Kreise den Fall  $H \parallel c$ . (aus [210]).

gewissen Steigerung in den geringeren Anstieg übergeht. Dies weist Ähnlichkeiten zu den Ergebnissen von Covington *et al.* [213] auf, die jedoch an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Cu}$ -Kontakten bei höheren Feldern eine nahezu vollständig gesättigte Aufspaltung beobachteten, was nach der Theorie von Fogelström auch zu erwarten wäre. Den steilen Anstieg bei kleinen Feldern erklären Krupke *et al.* in [210] mit der Kopplung der ABS an die durch das Magnetfeld erzeugten Abschirmströme. Mit dem Eindringen von Fluss in den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film ab 0.8 T hat eine Erhöhung des Feldes keinen Einfluss mehr auf die Abschirmströme, die weitere Entwicklung der Aufspaltung wird vom Zeeman-Effekt bestimmt. Bei Erniedrigung des äußeren Feldes beginnen die Flussschläuche erst nach einer gewissen Änderung der Flussdichte den Supraleiter zu verlassen. In dieser Region wird der Abschirmstrom verringert, die Aufspaltung wird schnell kleiner. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in [209] an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakten beobachtet. Allerdings wurden hier keine Untersuchungen zu eventuell vorhandenen Hystereseeffekten angestellt. Auch in [242] und [280] wurde qualitativ dieselbe Abhängigkeit der Aufspaltung vom Magnetfeld gefunden, in [288] auch mit Hysterese.

Demgegenüber stehen Messungen, bei denen der ZBCP im Magnetfeld lediglich eine indirekte Aufspaltung zeigt [217, 241, 276, 284, 298]. Dies wird in [217] mit einer Abhängigkeit vom Öffnungswinkel des Tunnelkegels erklärt. Die dort untersuchten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{ZrO}_2/\text{Ag}$ -Kontakte zeigten im Allgemeinen eine indirekte Aufspaltung des ZBCP im Magnetfeld, wie in Abbildung 7.14(b) dargestellt ist. Lediglich bei einer Probe wurde die in Abbildung 7.14(a) gezeigte, direkte Aufspaltung beobachtet. Bei den nach der Fogelström-Theorie [45] (vgl. Abschnitt 2.4.4) durchgeführten Vergleichsrechnungen, die



**Abbildung 7.14:** Vergleich des ZBCP zweier Proben mit  $\text{ZrO}_2$ -Barriere. Spektrum (a) zeigt eine Nullfeld-Aufspaltung, die mit zunehmendem Magnetfeld wächst, in (b) wird eine indirekte Aufspaltung beobachtet. In den Spektren (c) und (d) sind Simulationsrechnungen gezeigt, in denen unterschiedliche Öffnungswinkel des Tunnelkegels  $\phi$  angenommen wurden, um das beobachtete Verhalten zu erklären (aus [217]).

in Abbildung 7.14(c) und (d) dargestellt sind, wurden verschiedene Öffnungswinkel  $\phi$  des Tunnelkegels angenommen. Während ein großer Öffnungswinkel von  $60^\circ$  eine Aufspaltung erzeugt, ist dies beim kleineren Winkel von  $10^\circ$  nicht der Fall. Dies ist mit der Fogelström-Theorie konsistent, da zur Kopplung zwischen den Quasiteilchenströmen der gebundenen Andreev-Zustände und den Abschirmströmen eine ausreichend große, gemeinsame Komponente parallel zur Grenzfläche vorhanden sein muss. Die gemeinsame Komponente ist bei kleinen Öffnungswinkeln nicht groß genug, um die Tunnelcharakteristik signifikant zu beeinflussen. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den Vergleichsrechnungen der Messungen von Covington *et al.* [212, 213], bei denen sich für die beobachtete, direkte Aufspaltung an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Cu}$ -Kontakten ein Öffnungswinkel von  $3^\circ$  ergab. In [288] wurden für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakte nach der Fogelström-Theorie  $15^\circ$  ermittelt. Hier könnte der Einfluss einer Grenzflächenrauigkeit von Bedeutung sein. Auch in [210] wurde ein kleiner Öffnungswinkel von  $3.5^\circ$  aus dem Fogelström-Modell berechnet, um den starken Anstieg der in Abbildung 7.13(b) gezeigten Aufspaltung zu erklären. Unter der Annahme glatterer Grenzflächen in den Kontakten mit  $\text{ZrO}_2$ -Barriere im Vergleich zu den

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Pb- beziehungsweise YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Cu-Kontakten wäre eine hinreichend dünne Barriere zum Erhalt eines großen Öffnungswinkels erforderlich. An den dickeren Barrieren mit kleinem Öffnungswinkel könnten die Ladungsträger durch Streuprozesse an den raueren Grenzflächen eine Komponente parallel zur Oberfläche erhalten und dann durch die Abschirmströme eine Doppler-Verschiebung erfahren.

Durch den Vergleich der Tunnelspektren von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Filmen verschiedener Schichtdicken erhielten Dagan *et al.* in [211] Ergebnisse, die gegen eine Interpretation innerhalb der Fogelström-Theorie sprechen. Dabei wurden Schichtdicken von 80 bis 240 nm untersucht. Für Schichtdicken  $d$  unterhalb der London-Eindringtiefe  $\lambda_{ab}$ , die für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> bei etwa 180 nm liegt [299], wird eine Reduktion der Abschirmströme im externen, parallel zu Oberfläche und  $c$ -Achse angelegten, Magnetfeld  $H$  erwartet. Dabei gilt für den Impuls des Paar-Kondensats:

$$p_S = e\lambda_{ab}H \tan\left(\frac{d}{2\lambda_{ab}}\right), \quad (7.4)$$

mit der Elementarladung  $e$ . Die gemessenen Tunnelspektren zeigen keinen Einfluss der Schichtdicke auf die Aufspaltung des ZBCP und deren Entwicklung im Magnetfeld. Die Autoren folgern daraus das Scheitern des Fogelström-Modells und geben eine Erklärung im Rahmen des Modells von R. B. Laughlin [300] zur magnetischen Induktion eines Ordnungsparameters mit  $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ -Wellensymmetrie an. In [282] werden sowohl das Fogelström- als auch das Laughlin-Modell zur Erklärung der Hysterese in der Feldabhängigkeit der Aufspaltung des ZBCP herangezogen.

In Tabelle 7.4 sind einige experimentelle Ergebnisse zum Verhalten des ZBCP im externen Magnetfeld angegeben, mit Angabe der beobachteten Art der Aufspaltung, eventuell vorhandener Hysterese in der Feldabhängigkeit und des zur Erklärung verwendeten Modells. Bei Angabe der Feldabhängigkeit als „ $\propto H$ “ wurde bei kleinen Magnetfeldern zunächst ein steiler Anstieg der Aufspaltung beobachtet, der oberhalb eines bestimmten Feldes in einen flacheren Anstieg übergeht (vgl. Abb. 7.13). „ $\propto H$ “ bezeichnet einen linearen Zusammenhang zwischen Aufspaltung und Magnetfeld.

### Gebrochene Zeitumkehrsymmetrie

Die Aufspaltung des ZBCP im externen Magnetfeld ist prinzipiell sowohl im Rahmen des Anderson-Appelbaum-Modells, als auch mit gebundenen Andreev-Zuständen erklärbar. Es gibt allerdings in einigen Veröffentlichungen eine Aufspaltung des ZBCP auch ohne externes Magnetfeld [210, 212, 213, 217, 265, 288, 303–306], was im Rahmen des ABS-Modells durch die Existenz eines Zustands mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie (BTRS<sup>1</sup>) erklärt werden kann. Im Anderson-Appelbaum-Modell entsteht die Aufspaltung durch den Zeeman-Effekt im Magnetfeld, weshalb eine Nullfeldaufspaltung hiermit nicht vereinbar ist. Wie in Abschnitt 2.4.3 bereits diskutiert wurde, kann dieser Zustand durch die Unterdrückung des  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameters an der Grenzfläche entstehen, wodurch subdominante Ordnungsparameter an Bedeutung gewinnen. Die Bildung zum Beispiel eines

<sup>1</sup>engl. Broken Time Reversal Symmetry.

Messungen im Magnetfeld			
Material	Orientierung	Ergebnis	Quelle
YBCO/Pb	(100), (103)	0.13–5 T, dA, $\propto H$ (AA)	[209]
YBCO/Ag	(001)	0–12 T, indA (AA)	[284]
YBCO/In, Cu	(110), (103)	$H \parallel c$ , 0–5 T, dA, $\propto H$ (FT)	[213]
YBCO/Pb	(110)	$H \parallel c$ , 0–5 T, große dA, $\propto H$ , Hyst (FT) $H \perp c$ , 0–5 T, kleine dA (FT)	[288]
YBCO/In	(100)	$H \parallel c$ , 0–6 T, große dA, $\propto H$ , Hyst $H \perp c$ , 0–6 T, kleine dA, $\propto H$ (FT)	[210]
YBCO/In	(110)	$H \parallel c$ , 0–6 T, dA, $\propto H$ , Hyst (LT)	[301]
YBCO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pb	(110)	$H \parallel c$ , 0–6 T, indA	[302]
YBCO/In	(100), (110)	$H \parallel c$ , 0–5 T, dA, $\propto H$ , Hyst (LT)	[280]
YBCO/In	(110)	$H \parallel c$ , 0–4 T, dA, $\propto H$ (LT)	[290]
YBCO/In	(100), (110)	$H \parallel c$ , 0–6 T, dA, $\propto H$ (FT, LT)	[282]
YBCO/ZrO <sub>2</sub> /Ag	(110)	0–5 T, indA und dA (FT)	[217, 298]
YBCO/Ag	(110)	$H \parallel a$ , 0–5 T, indA (FT)	[241, 276]
YBCO-KG		$H \parallel c$ , 0–9 T, indA, $\propto H$ (FT)	[116]
LSCO-KG		$H \parallel c$ , 0–9 T, indA, $\propto H$ (FT)	[116]

**Tabelle 7.4:** Einige Experimente zur Magnetfeldabhängigkeit des ZBCP in verschiedenen Tunnelkontakten. Falls bekannt, ist die Orientierung von  $H$  relativ zur Probe angegeben, ebenfalls der untersuchte Magnetfeldbereich, die Art der beobachteten Aufspaltung und ihre Entwicklung im Magnetfeld. Dabei wird der Einfachheit halber nur zwischen  $\propto H$  und  $\propto H$  unterschieden, wobei  $\propto H$  einen linearen Zusammenhang zwischen Aufspaltung und Magnetfeld bezeichnet,  $\propto H$  hingegen eine Abhängigkeit wie in Abbildung 7.13(b). In Klammern ist das jeweils zur Interpretation verwendete Modell angegeben, wobei zu beachten ist, dass die Theorie gebundener Andreev-Zustände zum Zeitpunkt der Veröffentlichung von [209] und [284] noch nicht existierte.

Erklärung der Abkürzungen:

dA = direkte Aufspaltung,

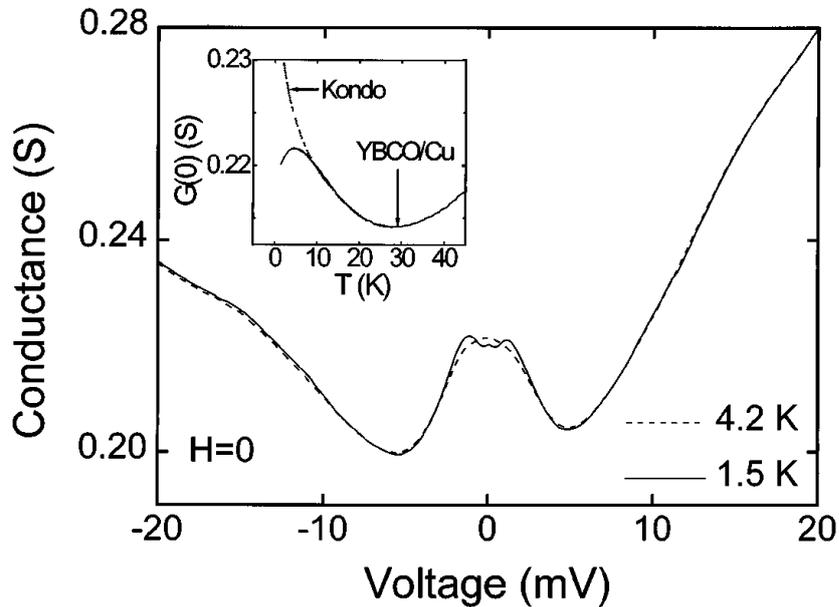
indA = indirekte Aufspaltung,

Hyst = Hysterese in der Magnetfeldabhängigkeit,

AA = Anderson-Appelbaum-Modell,

FT = Fogelström-Theorie,

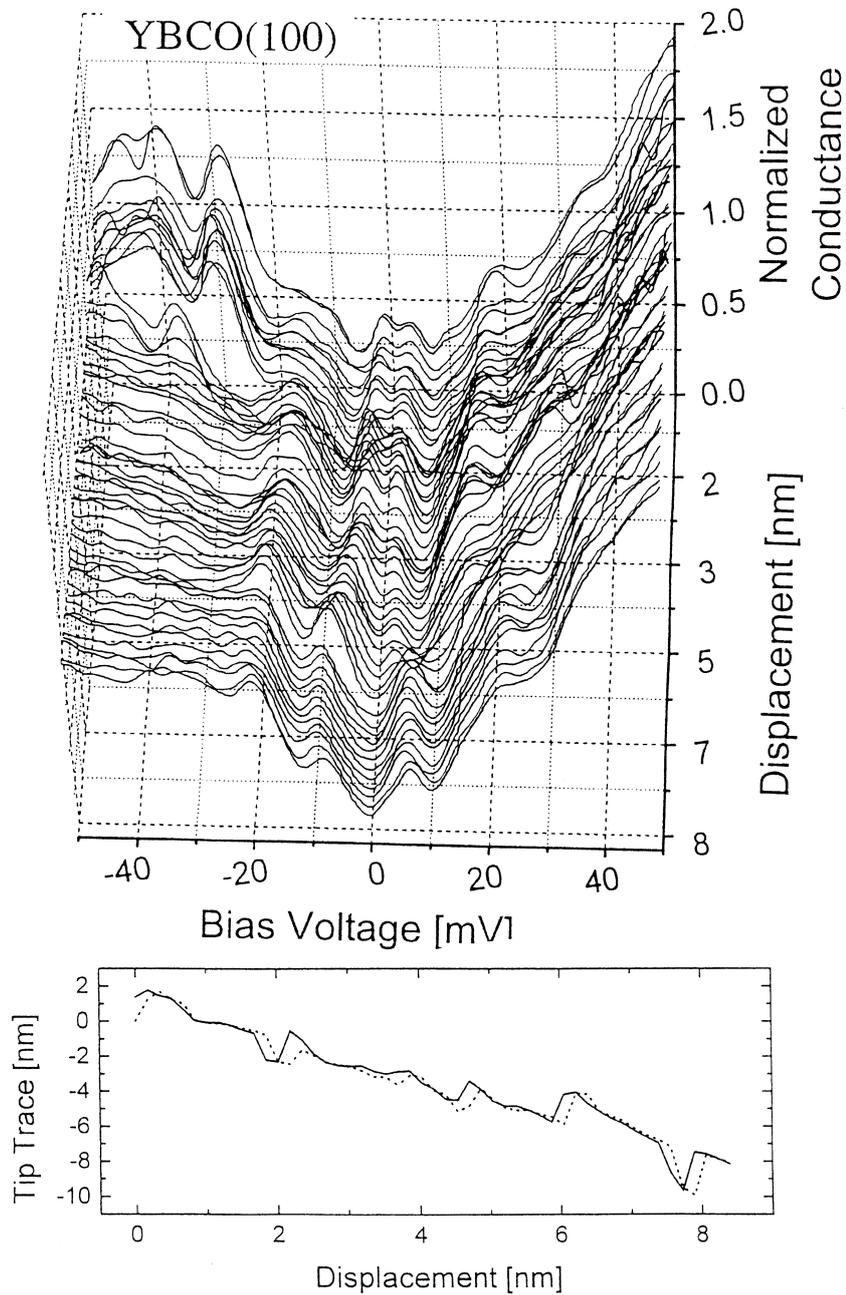
LT = Laughlin-Theorie



**Abbildung 7.15:** Aufspaltung des ZBCP eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Cu}$ -Kontakts im Nullfeld. Der Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei  $U = 0$ , die bei tiefen Temperaturen von  $G(0, T) \propto \ln(T)$  abweicht, dem im Fall von Kondo-Streuung erwarteten Temperaturverlauf (aus [213]).

$d_{x^2-y^2}+is$ - oder  $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ -Zustands wird von spontanen Oberflächenströmen begleitet, die durch Kopplung an die gebundenen Andreev-Zustände, analog zum Einfluss eines externen Magnetfelds, zu einer Aufspaltung des ZBCP im Nullfeld führen.

In Heterostrukturen wurde in verschiedenen Systemen eine Nullfeld-Aufspaltung beobachtet [210, 213, 217, 307]. Die in Abbildung 7.15 dargestellten Tunnelspektren eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Cu}$ -Kontakts zeigen bei 1.5 K eine Aufspaltung des ZBCP. Im Inset ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  aufgetragen. Unterhalb von etwa 6 K weicht  $G(0, T)$  von dem durch Kondo-Streuung erwarteten Zusammenhang  $G \propto \ln(T)$  ab. Allerdings ist die Aufspaltung bei dieser Temperatur noch nicht in den Tunnelspektren zu erkennen. Die Autoren werten das beobachtete Verhalten als Hinweis auf einen BTRS-Zustand und diskutieren eine  $is$ -Beimischung innerhalb des Fogelström-Modells [45]. Die in [304] vorgestellten Ergebnisse an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Pb}$ -Kontakten verschiedener Orientierung zeigen eine Aufspaltung des ZBCP unterhalb von 30 K in (110)-Kontakten. Das Maximum des ZBCP ist unterhalb dieser Temperatur zu negativer Spannung verschoben, es zeigt sich allerdings noch keine eindeutige Aufspaltung mit zwei getrennten Maxima. Dies ist erst bei 1.3 K der Fall. Vergleichsrechnungen nach der Fogelström-Theorie ergaben eine ungewöhnlich große Amplitude des  $is$ -Ordnungsparameters von  $\Delta_s = 0.4\Delta_d$ , wobei  $\Delta_d$  die Amplitude des  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameters bezeichnet. Allerdings handelte es sich hierbei nicht um Messungen im Nullfeld, da sie sonst durch die bei Temperaturen unter 7.2 K einsetzende Supraleitung in der Blei-Elektrode verfälscht worden wären. Um das Blei im normalleitenden Zustand zu halten wurde ein Magnetfeld von 0.25 T angelegt.



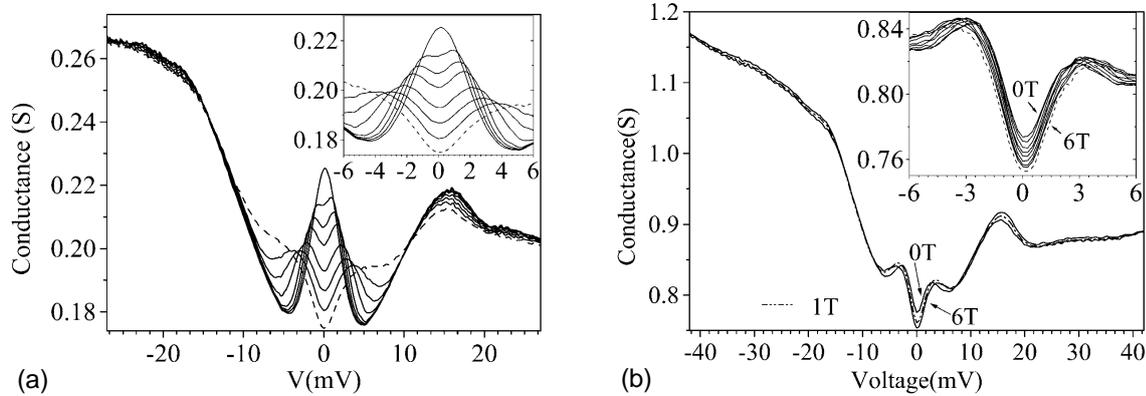
**Abbildung 7.16:** STM-Tunnelspektren mit Nullfeld-Aufspaltung des ZBCP eines (100)- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films an verschiedenen Stellen der Oberfläche. Der untere Graph zeigt das Höhenprofil der Linie, entlang derer die Spektren aufgenommen wurden (aus [265]).

Aufgrund des in anderen Untersuchungen beobachteten, steilen Anstiegs der Aufspaltung für kleine Magnetfelder (vgl. Abb. 7.13), erscheint ihre in [304] gemessene Größe durchaus plausibel. Hier zeigt sich die Problematik der supraleitenden Gegenelektroden bei der Untersuchung von Hochtemperatur-Supraleitern. Eine bessere Wahl ist zum Beispiel Indium als Gegenelektrode, da hier die Sprungtemperatur bei etwa 3.4 K liegt und folglich Messungen im Nullfeld bis zu dieser Temperatur möglich sind. Die in Abbildung 7.13 auf Seite 121 gezeigten Tunnelspektren wurden an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{In}$ -Kontakten gemessen und zeigen unterhalb von 6 K eine Aufspaltung des ZBCP.

Ortsaufgelöste STM-Messungen in [265] an einer (100)-Oberfläche zeigen einen im Nullfeld aufgespaltenen ZBCP. Die Größe der Aufspaltung variiert dabei auf einer Skala weniger Nanometer auf der Proben-Oberfläche, wie Abbildung 7.16 zeigt. Dies könnte ein Hinweis auf eine Abhängigkeit des BTRS-Zustands von der Dotierung sein, was im Folgenden diskutiert wird.

**Dotierungsabhängigkeit** Wie bereits erwähnt gibt es Untersuchungen zur Dotierungsabhängigkeit der in Tunnelspektren beobachteten Effekte. Dabei wurde hauptsächlich die Abhängigkeit der Aufspaltung des ZBCP von der gewählten Dotierung untersucht. In [280] wurde die Magnetfeld-Abhängigkeit der Aufspaltung von ZBCP bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{In}$ -Kontakten verschiedener Dotierung untersucht. Das Auftreten eines spontanen BTRS-Zustands, also einer Nullfeld-Aufspaltung des ZBCP, wird in Zusammenhang mit einer Überdotierung (durch Substitution von Y durch Ca) gebracht. Bei optimal dotierten Proben tritt bei  $|U| = 17$  mV ein Peak auf, der der Energielücke des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  zugeordnet wird. In Kontakten mit (100)-Orientierung wird eine Nullfeld-Aufspaltung des ZBCP beobachtet, die im externen Feld den in Abbildung 7.13(b) dargestellten Verlauf zeigt ( $\propto H$ ). Ebenfalls zeigt sich die Hysterese in der Feldabhängigkeit. Proben mit (110)-orientierter Oberfläche zeigen im Wesentlichen das gleiche Verhalten, allerdings tritt keine Nullfeld-Aufspaltung auf. Als Ursache für das verschiedene Verhalten wird eine geringfügig unterschiedliche Dotierung diskutiert. Die mit 20% Ca dotierten Kontakte zeigen keinen ZBCP, hier wird lediglich eine Unterdrückung der Leitfähigkeit für  $|U| < 11$  mV beobachtet. Dies spricht für die erwartete Reduktion der Energielücke im überdotierten Film. Zusätzlich lässt sich in dem gezeigten Spektrum noch eine Unterdrückung der Leitfähigkeit für Spannungen  $|U| < 2$  mV erahnen, die von den Autoren als „spontane Energielücke“ interpretiert wird. Im externen Magnetfeld wächst die Breite der Unterdrückung langsam an. Das Fehlen des ZBCP führt zu der Annahme, dass ein BTRS-Zustand nach dem Fogelström-Modell nicht existiert. Stattdessen wird zur Erklärung der beobachteten Phänomene das Laughlin-Modell herangezogen, das von den Autoren um einen Term zur Berücksichtigung der Dotierung erweitert wird. Demzufolge soll in den überdotierten Proben ein spontanes magnetisches Moment vorliegen, das die zweite Energielücke induziert.

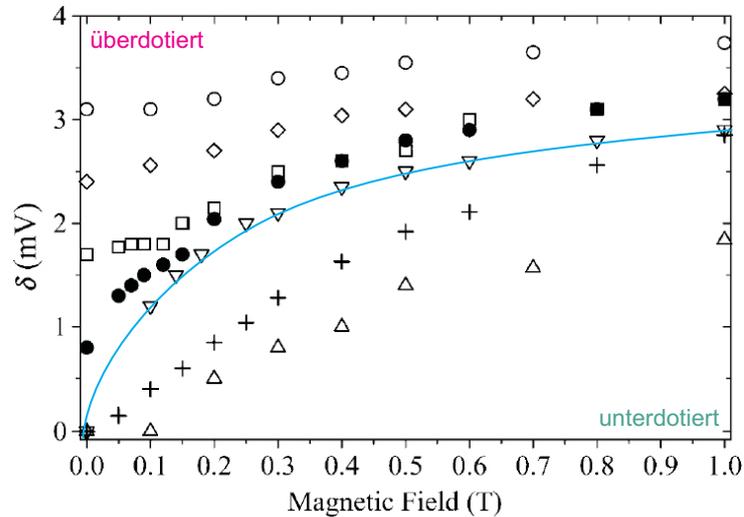
Durch detailliertere Untersuchungen zur Dotierungsabhängigkeit in [290] wird diese Interpretation untermauert. Hier wird die Überdotierung der Proben über den Sauerstoffgehalt definiert. Für die in Abbildung 7.17(a) dargestellte unterdotierte Probe konnte keine Nullfeld-Aufspaltung beobachtet werden, die feldinduzierte Aufspaltung wächst mit steigendem Magnetfeld an. Die Entwicklung der Aufspaltung für Proben verschiedener



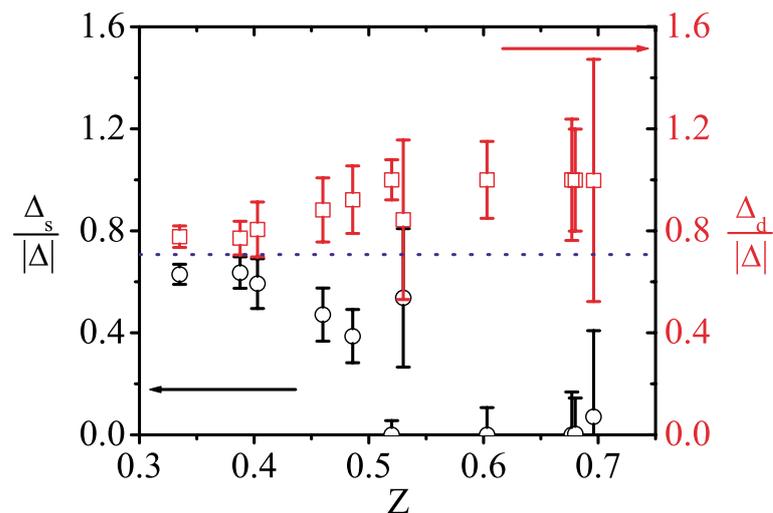
**Abbildung 7.17:** Vergleich der Tunnelspektren von Proben unterschiedlicher Dotierung bei 4.2 K. (a) zeigt die Entwicklung der Aufspaltung des ZBCP einer unterdotierten Probe im parallel zur  $c$ -Achse angelegten Magnetfeld von 0 T (höchstes Maximum) bis 4 T (gestrichelte Linie). In (b) ist die im Nullfeld bereits vorhandene Aufspaltung des ZBCP einer überdotierten Probe gezeigt. Ihre Größe nimmt im Magnetfeld nur langsam zu. Im jeweiligen Inset ist der relevante Bereich der Spektren vergrößert dargestellt (aus [290]).

Dotierung ist in Abbildung 7.18 dargestellt. Die Messdaten für die zwei unterdotierten Proben sind durch Dreiecke, beziehungsweise Kreuze dargestellt. Für Felder bis zu 0.6 T wächst die Aufspaltung schnell, bei höheren Feldern weitaus langsamer. Bei den in Abbildung 7.17(b) gezeigten Tunnelspektren einer überdotierten Probe wird eine Nullfeld-Aufspaltung beobachtet, die mit steigendem Magnetfeld nur langsam größer wird. Dazu ist anzumerken, dass in dem gezeigten Spektrum die Aufspaltung im Nullfeld bereits so groß ist, dass die zwei inneren Maxima auch als Signatur einer zweiten Energielücke interpretiert werden können [280]. Die beiden Peaks bei etwa  $\pm 3$  mV beginnen schon mit dem Hintergrund zu verschmelzen, so wie die Aufspaltung der unterdotierten Proben in sehr hohen Feldern. Wie die Messdaten der überdotierten Proben (alle Messpunkte oberhalb der umgekehrten Dreiecke) in Abbildung 7.18 zeigen, scheint es eine Dotierung zu geben, oberhalb derer die Nullfeld-Aufspaltung auftritt. Die Autoren sehen bei dieser „Übergangs-Dotierung“ die schon in [280] diskutierte Änderung der Symmetrie des Ordnungsparameters, durch die eine Nullfeld-Aufspaltung des ZBCP verursacht wird. In [280] wurde allerdings in den Tunnelspektren der überdotierten Proben kein ZBCP beobachtet. Die Existenz einer „Übergangs-Dotierung“, bei der der Übergang zum Zustand mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie geschieht, wird auch bei STM-Messungen an überdotierten  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filmen gefunden [251], wobei sowohl gesputterte, als auch durch PLD hergestellte Filme untersucht wurden. Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Grad der Dotierung und der Größe der Aufspaltung.

Auch Punktkontakt-Messungen können Aufschluss über die Symmetrie des Ordnungsparameters und damit über die Existenz eines BTRS-Zustands geben. Von Kohen *et al.*



**Abbildung 7.18:** Abhängigkeit der Aufspaltung des ZBCP von Magnetfeld und Dotierung. Dabei geht die Dotierung von unterdotiert (Dreiecke und Kreuze) über optimal dotiert (umgekehrte Dreiecke) zu überdotiert (volle Kreise, Quadrate, Rauten, offene Kreise). Die durchgezogene Linie kennzeichnet die optimale Dotierung. Bei der zu den vollen Kreisen gehörigen „Übergangs-Dotierung“ hatte die Energielücke ihren größten Wert, bei höherer Überdotierung zeigt sich eine Nullfeld-Aufspaltung (aus [290]).



**Abbildung 7.19:** Abhängigkeit des relativen Gewichts der Paarpotenzial-Komponenten  $\Delta_s/|\Delta|$  (Kreise, linke Skala) und  $\Delta_d/|\Delta|$  (Quadrate, rechte Skala) vom Barrierenparameter  $Z$ . Für kleine  $Z$  scheinen beide Komponenten gegen den Wert  $1/\sqrt{2}$  zu konvergieren (gestrichelte Linie) (aus [308]).

[308] durchgeführte Punktkontakt-Messungen an Ca-substituierten (100)- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen ergeben durch Vergleich mit einer Theorie von Tanaka *et al.* [84] einen  $d_{x^2-y^2}+is$ -Ordnungsparameter. Vergleichsrechnungen anderer Symmetrien ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}+s$ ) konnten die gemessenen Spektren nur für sehr geringe Öffnungswinkel des Tunnelkegels beschreiben, was eine geringe Transparenz der Grenzfläche voraussetzen würde. Dies ist bei den hochtransparenten Punktkontakten nicht der Fall. Die Messungen ergaben einen Zusammenhang zwischen den Amplituden der  $d_{x^2-y^2}$ -, beziehungsweise  $s$ -Komponente und der Transparenz des jeweiligen Kontakts. Wie in Abbildung 7.19 dargestellt ist, beträgt die  $is$ -Komponente  $\Delta_s$  für hohe Transparenzen ( $Z < 0.5$ ) bis zu 80% der  $d_{x^2-y^2}$ -Amplitude  $\Delta_d$ . Bei geringeren Transparenzen ( $Z > 0.5$ ) hingegen, verliert sie schnell an Gewicht.

Die Autoren diskutieren als Erklärung eine Erweiterung des von Ohashi [309] vorgeschlagenen Proximity-Effekts, bei dem in der normalleitenden Elektrode ein  $s$ -symmetrisches Paarpotenzial induziert wird. Dadurch wird das  $d_{x^2-y^2}$ -Paarpotenzial im Hochtemperatur-Supraleiter zusätzlich zum gewöhnlichen Proximity-Effekt unterdrückt. Kohen *et al.* schlugen nun vor, dass sich zur Kompensation der Unterdrückung im Supraleiter ein  $is$ -Paarpotenzial bildet. Dies entspricht den Vorhersagen von Tanuma *et al.* [310] für einen (110)-Kontakt. Dort wurde im Rahmen einer selbstkonsistenten Berechnung des Paarpotenzials ermittelt, dass die Amplitude des  $is$ -Ordnungsparameters mit zunehmender Unterdrückung des  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Potenzials ansteigt. Folglich kann das Auftreten eines BTRS-Zustands auch durch einen Proximity-Effekt hervorgerufen werden.

#### 7.1.4 Zusammenfassung

- Viele Präparationstechniken finden *ex-situ* statt, wodurch die Qualität der Grenzflächen verringert wird. Dieser Nachteil kann mit Hilfe der Rampengeometrie weitestgehend vermieden werden.
- Die verwendeten Barrieren entstehen häufig auf natürliche Weise durch Bildung von Metall-Oxiden an der Grenzfläche der S/N-Kontakte und sind somit in ihren Eigenschaften kaum beeinflussbar.
- Durch die Bildung der Oxidbarriere entsteht im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  durch Sauerstoff-Entzug eine Degradierung der Oberfläche, was die Kontrolle der Kontakteigenschaften weiter erschwert und Einfluss auf die in den Tunnelspektren auftretenden Merkmale haben kann.
- Die wesentlichen Resultate lassen sich im Rahmen des Modells gebundener Andreev-Zustände interpretieren, allerdings sind einige Details, insbesondere zur Magnetfeldabhängigkeit, noch nicht vollständig verstanden.
- ZBCP können nicht nur an (110)-Oberflächen beobachtet werden, sondern treten in allen Orientierungen auf. Dies ist auf den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen.

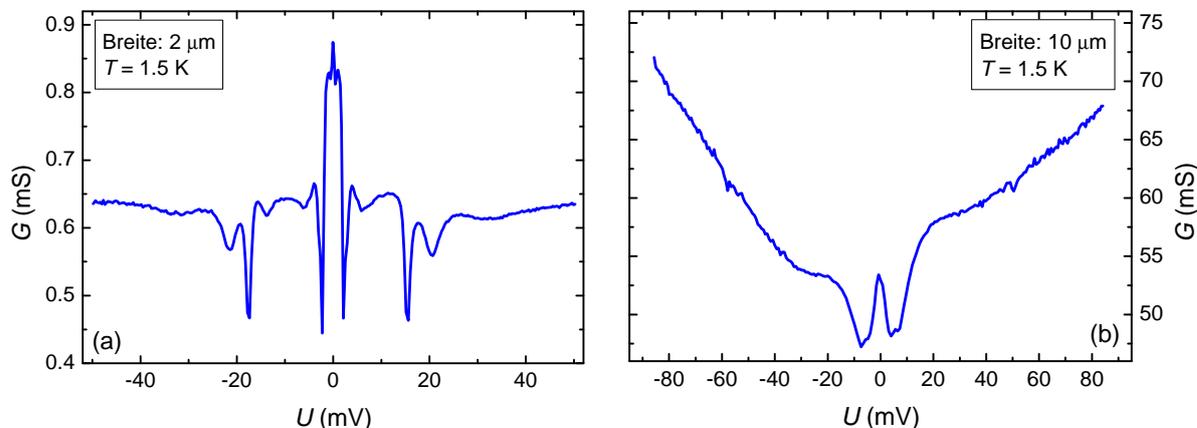
- Alle beobachteten ZBCP, die nicht eindeutig auf Spin-Streuung zurückzuführen sind, verschwinden oberhalb von  $T_C$  und legen daher das ABS-Modell nahe. Auch die qualitative Entwicklung der Peak-Höhe mit steigender Temperatur ist mit dem Modell vereinbar, dies gilt allerdings ebenfalls für das Anderson-Appelbaum-Modell.
- Für die in einigen Experimenten beobachtete Aufspaltung des ZBCP mit oder ohne Magnetfeld ist noch keine einheitliche Erklärung gefunden worden, obwohl viele Ergebnisse innerhalb der Theorie von Fogelström verstanden werden können. Es gibt aber auch dazu widersprüchliche Beobachtungen.
- Die Dotierung und der Sauerstoffgehalt spielen insbesondere an der Grenzfläche offenbar eine große Rolle für die Existenz eines BTRS-Zustands, allerdings sind die Zusammenhänge noch nicht zufriedenstellend geklärt. Insbesondere ist eine genaue Kenntnis der Dotierung an der Grenzfläche kaum zu erlangen.

## 7.2 Allgemeine Kontakteigenschaften

Nach dem Überblick der Literatur werden im Folgenden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen diskutiert. Zur Untersuchung der Grenzflächen wurden, wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, verschiedene Kontakttypen verwendet. Während S/N- und S/I/N-Kontakte mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  als unterer Elektrode,  $\text{SrTiO}_3$  als isolierender Barriere und Gold als Normalleiter realisiert wurden, bestand bei S/F- und S/I/F-Kontakten<sup>1</sup> die untere Elektrode aus  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und die obere aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Als Barrierenmaterial kam auch hier  $\text{SrTiO}_3$  zum Einsatz. Im Idealfall sollte sich bei S/N- und S/F-Kontakten eine Grenzfläche hoher Transparenz ergeben, während die Proben mit isolierender Barriere im Tunnellimit vorliegen. Es zeigte sich in den Messungen, dass dies nicht immer der Fall war. Insbesondere bei S/F-Kontakten wurde ausschließlich Tunnelverhalten beobachtet, was in Abschnitt 8.2.1 eingehend diskutiert wird. Aber auch nominelle S/N-Kontakte ohne  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere zeigten Tunnelverhalten. Eine mögliche Ursache könnte ein Verlust von Sauerstoff in der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode während des Transports von der Depositionskammer in den Elektronenstrahl-Verdampfer, der nicht in einer Sauerstoffatmosphäre stattfinden konnte, sondern bei Drücken im Bereich von  $10^{-9}$  mbar. Der Sauerstoffverlust könnte zur Bildung einer isolierenden Barriere führen, so dass die resultierenden Kontakte Tunnelverhalten zeigten. Dennoch konnten Proben präpariert werden, deren Transportverhalten vermutlich durch Andreev-Reflexion bestimmt wurde. Dies waren Proben mit dünner  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere im Bereich von 2–3 nm. Durch die  $\text{SrTiO}_3$ -Schicht könnte ein Sauerstoffverlust verhindert worden sein. Bei solch dünnen Barrieren ist ein Kurzschluss zwischen den Elektroden wahrscheinlich, durch den die Ladungsträger die isolierende Barriere umgehen können und die Andreev-Reflexion beim Ladungstransport an Bedeutung gewinnt.

Zur Unterscheidung der Kontakte können zwei zentrale Charakteristika herangezogen werden. Zum einen ist im Fall eines Tunnelkontakts mit Hochtemperatur-Supraleitern eine spannungsabhängige Hintergrundleitfähigkeit zu erwarten, während dies bei einer hochtransparenten Grenzfläche nicht der Fall ist (vgl. Abschnitt 7.1.1). Andererseits ist die Signatur der supraleitenden Energielücke, also Kohärenzmaxima oder eine Unterdrückung der Leitfähigkeit unterhalb einer gewissen Spannung, ein deutlicher Hinweis auf eine geringe Transparenz der Grenzfläche. Ein Vergleich zweier Leitfähigkeitsspektren mit unterschiedlicher Barrierentransparenz ist in Abbildung 7.20 gezeigt. Während das in 7.20(a) dargestellte Spektrum einen konstanten Hintergrund besitzt, zeichnet sich das in (b) gezeigte durch eine mit zunehmender Spannung oberhalb von etwa 20 mV linear steigende Leitfähigkeit aus, wie es in Tunnelkontakten häufig beobachtet wird. Zusätzlich ist eine deutliche Unterdrückung der Leitfähigkeit für Spannungen kleiner als 20 mV zu sehen, was als Signatur der supraleitenden Energielücke der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode verstanden werden kann. Die bei  $U = 0$  auftretenden Maxima werden später diskutiert (Abschnitt 8.2.3 bzw. 7.4.1). Beim direkten Vergleich der Spektren fällt auf, dass die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Kontaktbreite auf nahezu demselben Niveau liegt. Im Fall des Andreev-Kontakts in Abbildung 7.20(a) ist die eigentliche Kontaktfläche durch die Kurz-

<sup>1</sup>Messergebnisse zu diesen Proben werden in Kapitel 8 diskutiert.



**Abbildung 7.20:** Kontakte mit verschiedener Barrierentransparenz. (a) Hochtransparenter (110)-S/I/F-Kontakt mit 2 nm dicker Barriere. (b) (110)-S/I/N-Kontakt mit geringer Transparenz und 3 nm dicker Barriere. Beide Spektren wurden bei einer Temperatur von 1.5 K gemessen.

schlüsse zwischen den Elektroden gegeben, so dass sie deutlich kleiner als beim Kontakt in Abbildung 7.20(b) ist.

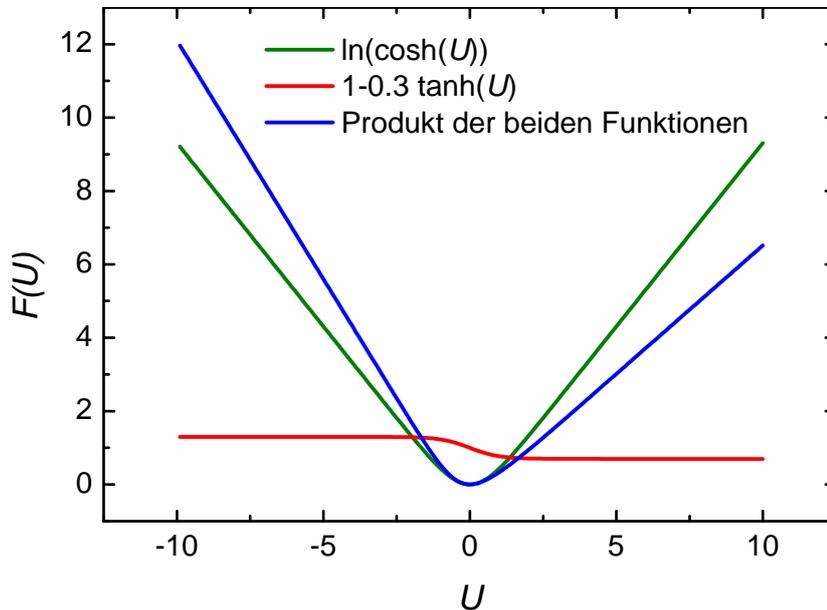
### 7.3 Normierung

Da die hier untersuchten Phänomene nach heutigem Kenntnisstand nicht zu einem asymmetrischen Hintergrund führen, ist es sinnvoll, diesen aus den Spektren durch Normierung zu entfernen. Eine Normierung der Spektren erfolgte gegebenenfalls durch eine empirische Funktion, die den Verlauf der Kurven im normalleitenden Zustand widerspiegelt. Dies bedeutet im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter nicht zwangsläufig  $T > T_C$ , da häufig schon unterhalb der Sprungtemperatur des Films keine spektralen Merkmale, außer der mit zunehmender Spannung steigenden Hintergrundleitfähigkeit, mehr auftreten. Die Frage nach den Ursachen kann nicht eindeutig beantwortet werden. Eine Möglichkeit ist eine gestörte Schicht an der Grenzfläche, die ein reduziertes  $T_C$  aufweist und die Eigenschaften der Spektren maßgeblich bestimmt. Im Allgemeinen können alle Kurven einer Messserie mit einem Parametersatz angepasst werden, da sie sich für  $U > \Delta/e$  nicht unterscheiden. Dies ist allerdings nicht immer der Fall, wie das Beispiel in Abbildung 7.22(a) zeigt. Eine phänomenologische Funktion zur Beschreibung der Hintergrundleitfähigkeit ist

$$L(U) = \ln [\cosh(P_1 U)]. \quad (7.5)$$

Sie steigt für positive und negative  $x$ -Werte linear an und ist stetig bei  $x = 0$ . Der Parameter  $P_1$  bestimmt dabei die Steigung und die Breite des linearen Bereichs. Die eventuell in den Tunnelspektren vorhandene Asymmetrie wird durch Multiplikation mit

$$A(U) = 1 - P_2 \tanh(P_3 U) \quad (7.6)$$



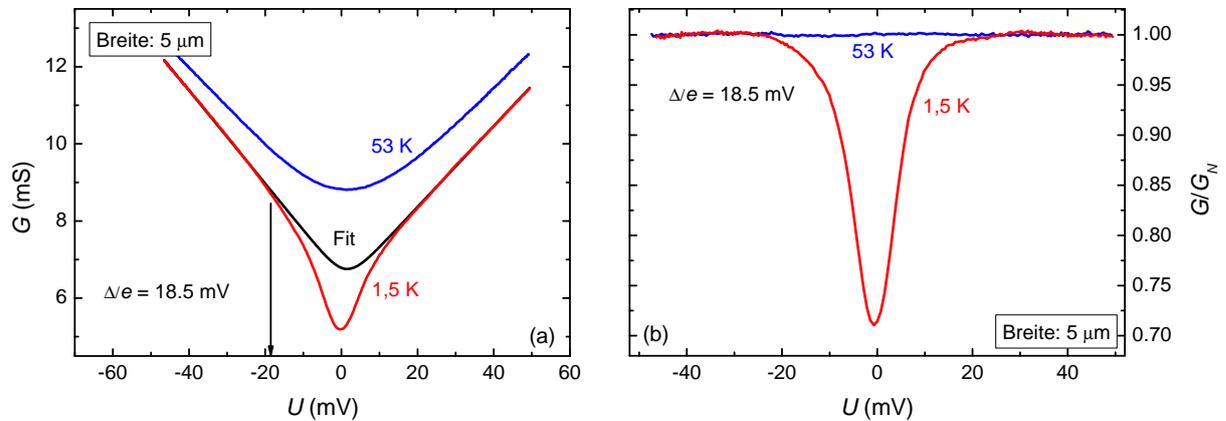
**Abbildung 7.21:** Zur Normierung verwendete Funktion und ihre Bestandteile.

hinzugefügt. Die Fit-Parameter  $P_2$  und  $P_3$  bestimmen das Ausmaß und den Verlauf der Asymmetrie. Abbildung 7.21 zeigt den Verlauf der beiden Funktionen und ihr Produkt. Zur Anpassung muss noch ein absoluter Versatz der Funktion berücksichtigt werden, da die Spektren im Allgemeinen nicht im Nullpunkt liegen. Dies geschieht durch zwei weitere Parameter  $P_4$  (Versatz auf der  $U$ -Achse) und  $P_5$  (Versatz auf der  $G$ -Achse), so dass insgesamt die Funktion

$$F(U) = [1 - P_2 \tanh(P_3(U + P_4))] \ln [\cosh(P_1(U + P_4))] + P_5 \quad (7.7)$$

zur Normierung der Spektren verwendet wurde.

Abbildung 7.22 zeigt zum Vergleich Spektren eines S/I/N-Kontakts bei 1.5 K und 53 K. Teilabbildung (a) zeigt die unnormierten, (b) die normierten Spektren. Zur Normierung wird das jeweilige Spektrum durch die nach Formel (7.7) bestimmte Fitfunktion dividiert. Dadurch wird die bei 53 K gemessene Kurve auf einen konstanten Wert von 1 gebracht, der Hintergrund ist also vollständig entfernt. Für das Spektrum bei 1.5 K wurde die Fitkurve nur für Bereich außerhalb der Energielücke,  $|U| > 20$  mV, bestimmt. Die so erhaltene Fitkurve ist in Abbildung 7.22(a) eingezeichnet. Nach Division der Messdaten durch die Fitkurve ist der Bereich außerhalb der Energielücke ebenfalls konstant, während für kleinere Spannungen die Auswirkung der Energielücke deutlicher zu erkennen sind als zuvor. Da in der folgenden Diskussion der Messergebnisse sowohl normierte, als auch nicht normierte Daten gezeigt werden, sind normierte Spektren zur besseren Unterscheidung entsprechend gekennzeichnet.



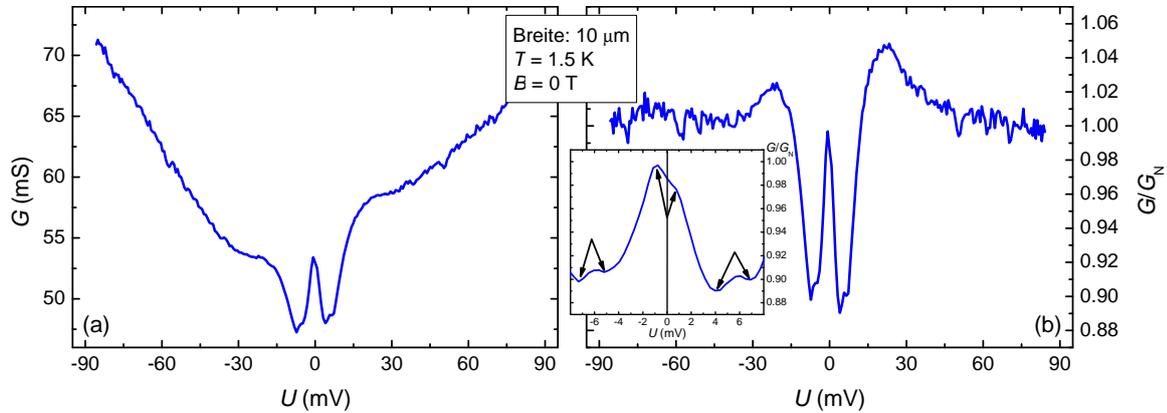
**Abbildung 7.22:** Spektren eines S/I/N-Kontakts. (a) Messdaten bei 1.5 und 53 K. In (b) sind die mittels der Funktion nach Formel (7.7) normierten Spektren gezeigt.

## 7.4 Supraleiter/Normalleiter-Kontakte

Bei der Präparation der S/I/N- und S/N-Kontakten wurde Gold als normalleitende Elektrode verwendet. Das Gold bildet an der Grenzfläche keine isolierende Oxid-Barriere, wie es bei den in der Literatur häufig verwendeten Materialien Blei und Indium der Fall ist.

### 7.4.1 Tunnelkontakte

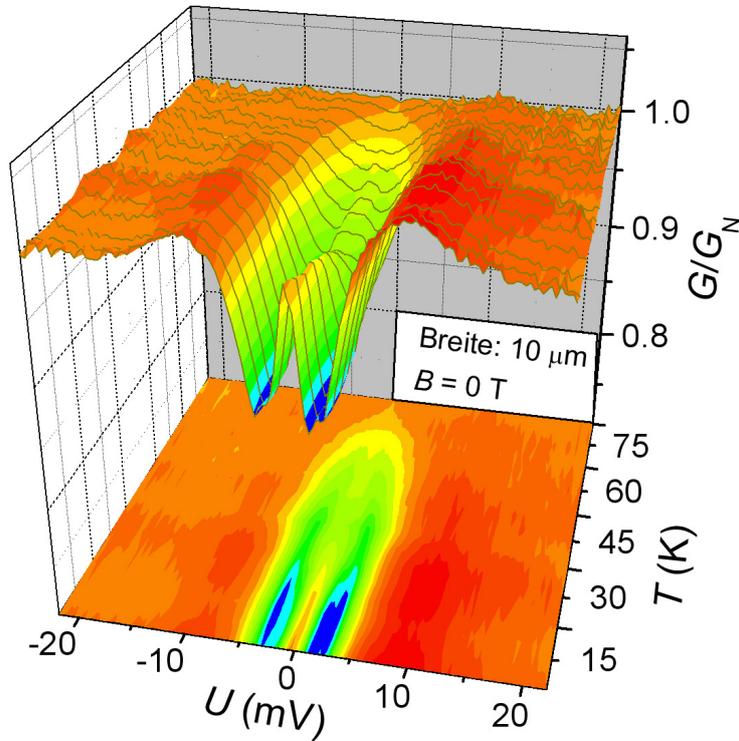
Das in Abbildung 7.23(a) gezeigte Spektrum eines (110)-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/Au-Kontakts mit 3 nm dicker Barriere weist die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Charakteristika eines Tunnelspektrums auf, also die mit zunehmender Spannung wachsende Leitfähigkeit und eine Unterdrückung der Leitfähigkeit für  $|U| < 22$  mV. Diese Signatur der Energielücke ist im normierten Spektrum in Abbildung 7.23(b) deutlich als Kohärenzmaximum zu sehen. Der ZBCP ist ein weiteres Anzeichen für die Existenz einer Tunnelbarriere, die Minima neben ihm zeigen eine Aufspaltung. Der Inset von Abbildung 7.23(b) zeigt eine vergrößerte Darstellung des ZBCP, worin eine Asymmetrie des Peaks um  $U = 0$  zu beobachten ist. Diese Andeutung einer Aufspaltung könnte ein Hinweis auf die Existenz eines Zustands mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie sein, da die Messung ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt wurde (vgl. Abschnitte 2.4.3 und 7.1.3). In Abbildung 7.23(a) fällt die bei dieser Probe besonders ausgeprägte Asymmetrie des Hintergrundes in den unnormierten Daten auf. So liegt das Minimum der Hintergrundleitfähigkeit aus bisher ungeklärten Gründen bei etwa -10 mV. Eine ähnlich starke Asymmetrie haben Lesueur *et al.* in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Pb-Kontakten beobachtet [209], ebenso Dagan *et al.* an YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/In-Kontakten [302].



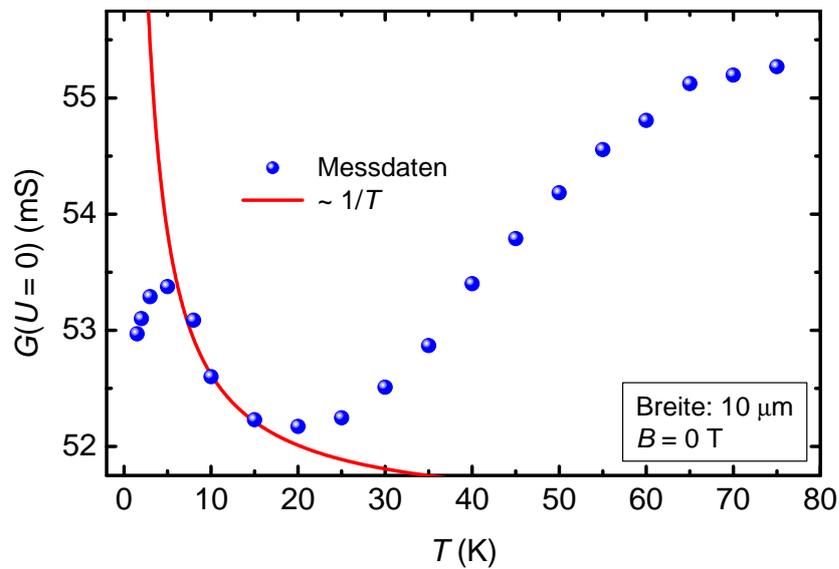
**Abbildung 7.23:** Leitfähigkeitsspektrum eines (110)-S/I/N-Kontakts. (a) In den Messdaten zeigen sich die typischen Merkmale eines Tunnelspektrums: steigender Hintergrund, Signatur der Energielücke und ZBCP. (b) Im normierten Spektrum ist die Hintergrundleitfähigkeit konstant, die Kohärenz-Peaks treten deutlich hervor. Der Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung des ZBCP.

### Temperaturabhängigkeit

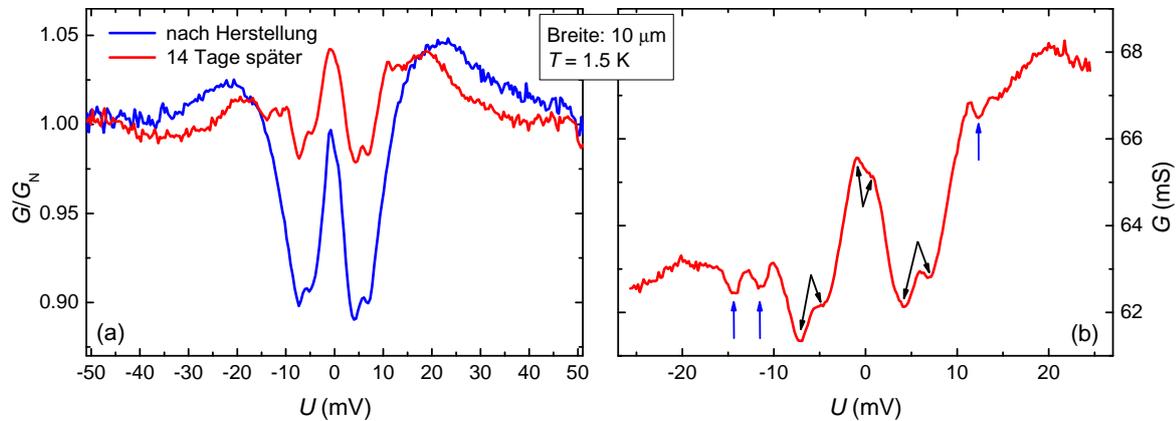
Die Entwicklung des normierten Spektrums mit zunehmender Temperatur ist in Abbildung 7.24 von 1.5 bis 75 K gezeigt. Oberhalb dieses Temperaturbereichs sind alle spektralen Merkmale verschwunden, es tritt keine qualitative Änderung des Spektrums mehr auf. Alle in der Abbildung gezeigten Spektren wurden mit einem Satz von Fit-Parametern normiert,  $G_N$  war also nicht temperaturabhängig. Während die Kohärenzmaxima erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur flacher werden und unterhalb der gemessenen Sprungtemperatur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films von 88 K verschwinden, gibt es mit steigender Temperatur zunehmend Anregungen innerhalb der Energielücke, so dass die Tiefe der Minima abnimmt und der ZBCP kleiner wird. Abbildung 7.25 zeigt die Entwicklung der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  mit der Temperatur. Unterhalb von 20 K wächst die Leitfähigkeit mit fallender Temperatur, da der ZBCP an spektralem Gewicht gewinnt. Die durchgezogene Kurve zeigt eine  $1/T$ -Abhängigkeit, die nach dem Modell der gebundenen Andreev-Zustände für  $G(0)$  erwartet wird (vgl. Abschnitt 7.1.3). Unterhalb von etwa 6 K wächst der ZBCP nicht mehr proportional zu  $1/T$ , sondern verliert mit fallender Temperatur an Höhe. Dieses Verhalten des ZBCP wurde schon von Covington *et al.* [213] an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Cu}$ -Kontakten beobachtet, die ebenfalls unterhalb von 6 K eine Abweichung von der  $1/T$ -Abhängigkeit zeigten (vgl. Abb. 7.15 auf Seite 125). Die Autoren haben dies mit dem Einsetzen einer Nullfeld-Aufspaltung interpretiert, die in den Tunnelspektren noch nicht sichtbar ist [213]. In den hier untersuchten Tunnelspektren tritt die Asymmetrie des ZBCP (vgl. Inset in Abb. 7.23) erst unterhalb von 3 K auf. Ab dieser Temperatur kann das Verhalten als Nullfeldaufspaltung interpretiert werden, im Temperaturbereich zwischen 3 und 6 K ist dies jedoch fraglich.



**Abbildung 7.24:** Normierte Tunnelspektren der Probe aus Abbildung 7.23: Entwicklung der spektralen Merkmale mit zunehmender Temperatur von 1.5 bis 75 K.



**Abbildung 7.25:** Leitfähigkeit der Probe aus Abbildung 7.24 bei  $U = 0$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogene Kurve zeigt die nach der Theorie von gebundenen Andreev-Zuständen erwartete  $1/T$ -Abhängigkeit.

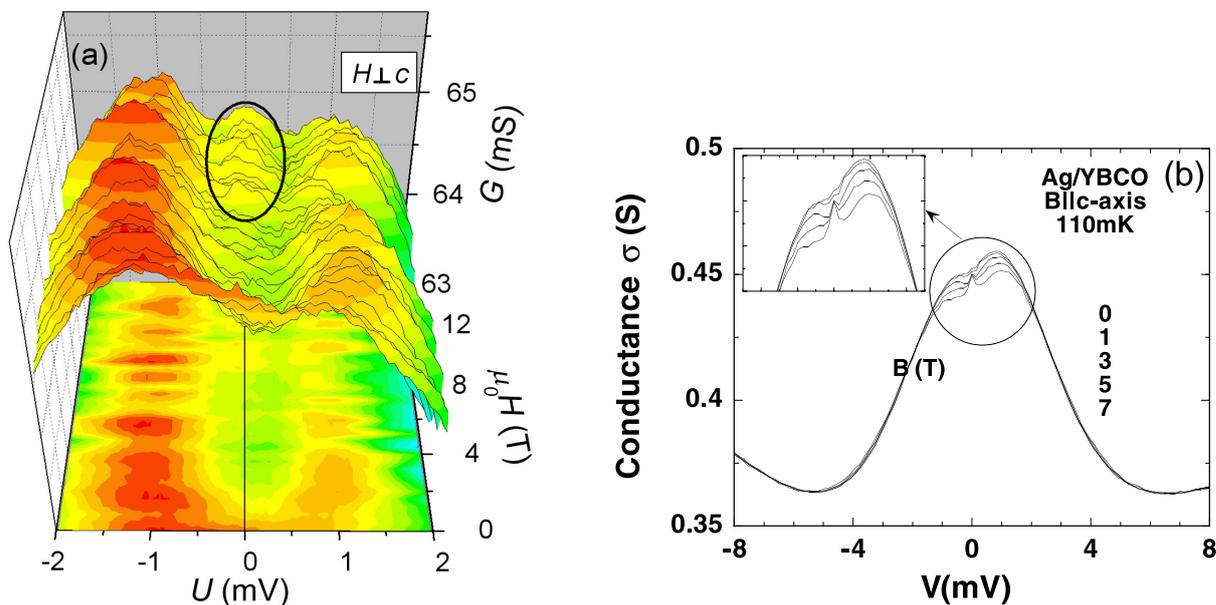


**Abbildung 7.26:** (a) Normierte Tunnelspektren der Probe aus Abbildung 7.23 während der ersten Messserien nach der Herstellung und 14 Tage später. (b) Details eines unnormierten Spektrums nach der Veränderung. Während die spektralen Merkmale um  $U = 0$  im Vergleich zu vorher qualitativ identisch geblieben sind (verbundene Pfeile), treten am Rand der Energielücke Minima auf, die vorher nicht beobachtet wurden (einzelne Pfeile).

Nach einigen Temperaturzyklen zur Bestimmung der Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur zeigte sich eine Veränderung der Leitfähigkeit der Probe. Dies könnte auf eine Änderung der Sauerstoff-Stöchiometrie an der Grenzfläche zurückzuführen sein. Dafür spricht auch die Verkleinerung der Energielücke, die nach der Änderung nicht eindeutig zu bestimmen ist. Abbildung 7.26(a) zeigt zum Vergleich die normierten Spektren vor und nach der Veränderung. Während sich die Position der Kohärenzmaxima um etwa 3 mV zu kleineren Spannungen verschoben hat, verringert sich die Tiefe der Minima von 89% auf 98% des Hintergrundes. Zwischen Kohärenzmaximum und Abfall der Leitfähigkeit liegt ein Plateau mit nahezu konstanter Leitfähigkeit. Die Struktur des Plateaus ist in Abbildung 7.26(b) gezeigt. Innerhalb der Kohärenzmaxima weist das Spektrum im positiven Spannungsbereich ein, bei negativen Spannungen zwei Minima auf, deren Ursache bisher nicht geklärt werden konnte. Bei niedrigeren Spannungen fällt die Leitfähigkeit stark ab. Die spektralen Merkmale innerhalb dieses Bereichs sind qualitativ identisch zu den Spektren vor der Veränderung. So zeigt sich wie vorher eine Aufspaltung der Minima. Beim ZBCP weist um  $U = 0$  eine Asymmetrie auf, was ein Anzeichen einer Aufspaltung ist.

### Verhalten im Magnetfeld

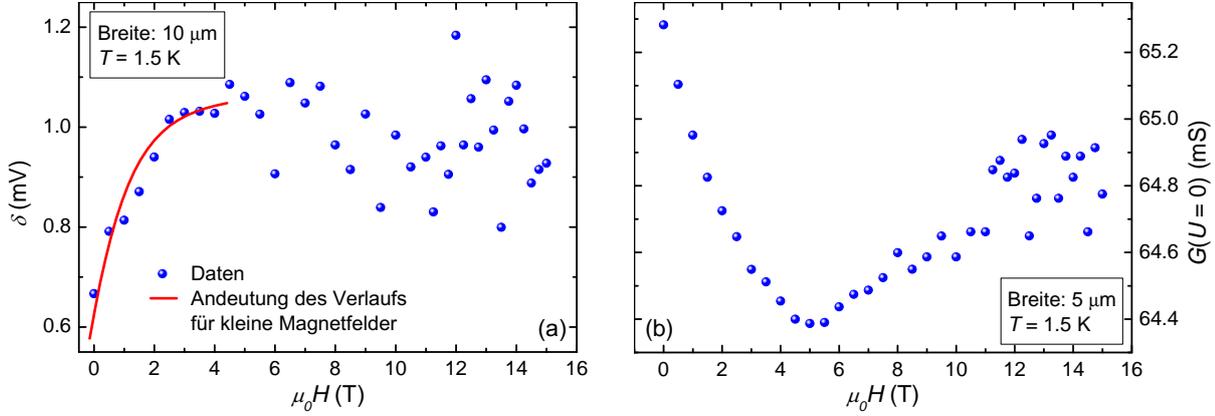
Für Untersuchungen im Magnetfeld stand zum Zeitpunkt der Messungen nur eine Feldgeometrie zur Verfügung, so dass  $H$  nur in der Filmebene angelegt werden konnte, also stets  $H \perp c$  galt. Das Magnetfeld lag ebenfalls senkrecht zur Richtung des Stroms. Zur Überprüfung der Theorie von Fogelström *et al.* (vgl. Abschnitt 2.4.4 und [45]) wäre es allerdings notwendig, das Feld parallel zur  $c$ -Achse anzulegen, damit die gebundenen



**Abbildung 7.27:** (a) Tunnelspektren der Probe aus Abbildung 7.23: Entwicklung der Aufspaltung bei 1.5 K im Magnetfeld  $H \perp c$  von 0 (vorne) bis 15 T (hinten). Durch die anfangs wachsende Aufspaltung sinkt die Leitfähigkeit bei  $U = 0$  zunächst ab. Oberhalb von 11 T entwickelt sich ein Maximum in der Mitte des aufgespaltenen ZBCP. (b) Tunnelspektren eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakts im Magnetfeld. Auf hier wird bei hohen Feldern  $H \parallel c$  ein Maximum bei  $U = 0$  beobachtet. Zu beachten ist die unterschiedliche Orientierung des Magnetfeldes im Vergleich der Messungen (aus [311]).

Andreev-Zustände an die Abschirmströme koppeln können. In Abbildung 7.27(a) ist die Entwicklung der Aufspaltung im äußeren Magnetfeld von 0 bis 15 T bei einer Temperatur von 1.5 K gezeigt. Zunächst wächst die Aufspaltung an, wodurch das Leitfähigkeitsniveau bei  $U = 0$  absinkt. Oberhalb von 11 T ist innerhalb des aufgespaltenen ZBCP ein neues Maximum bei  $U = 0$  zu beobachten, wodurch die Leitfähigkeit wieder ansteigt. Ein ähnliches Verhalten haben Sawa *et al.* [311] an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakten bei einer Temperatur von 110 mK beobachtet. Die in Abbildung 7.27(b) dargestellten Tunnelspektren dieser Kontakte zeigen ohne äußeres Magnetfeld eine ähnliche Andeutung einer Aufspaltung des ZBCP. Mit steigendem Magnetfeld wird das Niveau der Leitfähigkeit um  $U = 0$  verringert, bei höheren Feldern tritt ein Peak bei  $U = 0$  auf. Zu beachten ist die im Vergleich zu den Messungen aus Abbildung 7.27(a) verschiedene Orientierung des Magnetfeldes parallel zur  $c$ -Achse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films. Ein weiterer Unterschied ist das Fehlen der Aufspaltung der Minima im Vergleich zu dem in Abbildung 7.26(b) gezeigten Spektrum. Insofern ist ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Aufspaltung und dem des zentralen Maximums bei hohen Magnetfeldern nicht erwiesen.

Abbildung 7.28(a) zeigt die Abhängigkeit der Aufspaltung  $\delta$  vom Magnetfeld. Dabei



**Abbildung 7.28:** (a) Größe der Aufspaltung  $\delta$  aus Abbildung 7.27(a) bei 1.5 K im Magnetfeld  $H \perp c$  von 0 bis 15 T. Bis etwa 3 T steigt die Aufspaltung stark an, während ihre Größe bei höheren Feldern stark fluktuiert. (b) Entwicklung der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  derselben Probe mit steigendem Magnetfeld.

ist  $\delta$  als

$$\delta = \frac{1}{2}(|M_+| - |M_-|) \quad (7.8)$$

definiert.  $M_+$  und  $M_-$  bezeichnen die Positionen der Maxima des aufgespaltenen ZBCP. Bis etwa 3 T wächst die Aufspaltung an, was durch die Hilfslinie angedeutet ist. Für größere Felder tritt eine Sättigung ein, wobei starke Fluktuationen in der Aufspaltung auftreten. Davon abgesehen ist das Verhalten mit dem nach der Theorie von Fogelström *et al.* [45] vereinbar (vgl. Abb. 2.20 auf Seite 29), bei der die Aufspaltung durch Kopplung der gebundenen Andreev-Zustände an die durch das externe Magnetfeld verursachten Abschirmströme zunächst mit dem Magnetfeld wächst und dann in eine Sättigung übergeht. Ein ähnliches Verhalten ist auch schon an S/I/N-Kontakten beobachtet worden [209, 210, 288], was in Abschnitt 7.1.3 diskutiert wurde. Die beobachtete Abhängigkeit kam, wie in der Fogelström-Theorie erwartet, nur für  $H \parallel c$  zustande, sobald  $H \perp c$  gewählt wurde, zeigte sich lediglich ein linearer Anstieg der Aufspaltung mit dem Magnetfeld. Die Sättigung der Aufspaltung tritt im Allgemeinen bei Magnetfeldern um 1 T auf.

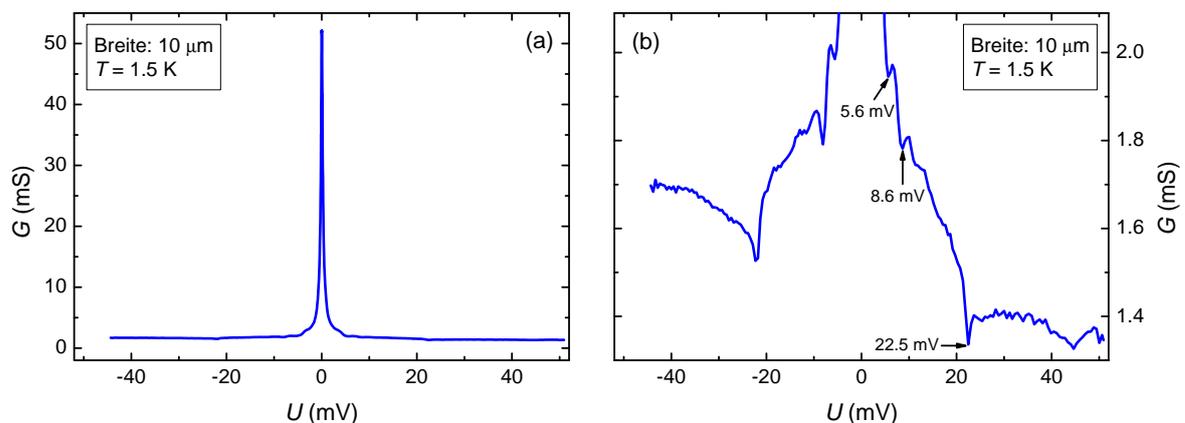
In den hier untersuchten Proben würde eine Fehlorientierung im Magnetfeld einen Anteil des Feldes parallel zur  $c$ -Achse zur Folge haben. Allerdings wäre ein Fehlwinkel von etwa  $15^\circ$  notwendig um mit nominell 3 T angelegtem Magnetfeld eine Komponente von 0.8 T parallel zur  $c$ -Achse zu erzeugen. Eine solche Fehlorientierung ist allerdings auszuschließen. Über einen Einfluss der Konfiguration der Flusslinien in der Probe könnten hier höchstens Spekulationen angestellt werden.

### Zusammenfassung

- Leitfähigkeitsspektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ -Kontakten zeigen typische Charakteristika von Tunnelspektren.
- Bei  $U = 0$  tritt ein ZBCP auf, der im Nullfeld eine Aufspaltung zeigt. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz eines BTRS-Zustands.
- Mit steigender Temperatur wird der ZBCP kleiner und verschwindet oberhalb von etwa 70 K.
- Im Magnetfeld wird die Aufspaltung des ZBCP bis zu Feldern von etwa 3 T größer, danach ist eine Sättigung zu erkennen. Allerdings treten in diesem Bereich starke Fluktuationen auf.
- Bei Magnetfeldern oberhalb von 11 T tritt bei  $U = 0$  ein weiteres Maximum auf, das auch in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakten beobachtet wurde [311]. Die Ursache hierfür ist bisher unklar.

### 7.4.2 Andreev-Kontakte

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen an Kontakten diskutiert, bei denen der Transport zumindest teilweise über Andreev-Reflexion stattfindet. Dies war in Tunnelkontakten mit einer Barrierendicke von nominell 3 nm der Fall, bei denen ungewöhnlich hohe ZBCP beobachtet wurden. In Abbildung 7.29(a) ist ein solches Beispiel gezeigt. Obwohl eine Erhöhung der Leitfähigkeit innerhalb der Energielücke auf Andreev-Reflexion an der Grenzfläche schließen lässt, ist die Höhe des Peaks nicht im Rahmen der BTK-Theorie erklärbar (vgl. Abschnitt 2.3). So ist für  $U < \Delta/e$  eine doppelt so hohe



**Abbildung 7.29:** (a) Tunnelspektrum eines (100)-S/I/N-Kontakts mit hohem ZBCP bei einer Temperatur von 1.5 K. (b) zeigt eine Vergrößerung des Bereichs 1.3 und 2.1 mS. Hier sind mehrere Minima zu sehen.

Leitfähigkeit wie für  $U > \Delta/e$  zu erwarten (vgl. Abb. 2.13 auf Seite 22). Beim Spektrum in Abbildung 7.29(a) hingegen ist die Leitfähigkeit bei  $U = 0$  um einen Faktor 40 größer als bei 40 mV. Allerdings zeigt die in Abbildung 7.29(b) dargestellte Vergrößerung, dass sie bereits bei Spannungen unterhalb von etwa 22 mV im Vergleich zur konstanten Hintergrundleitfähigkeit zu steigen beginnt, was für das Vorliegen von Andreev-Reflexion an einer transparenten Grenzfläche spricht. Zusätzlich treten drei zu  $U = 0$  symmetrische Minima auf. Ein Minimum oberhalb der Energielücke wird in Punktkontakt-Spektren diverser Supraleiter häufig beobachtet. Dazu zählen zum Beispiel Messungen an Nb/Cu [58], Nb/Pt [312], Pt-Ir/Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [313], Au/MgB<sub>2</sub> [314], Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> [315] und UBe<sub>13</sub> [316]. Als Ursachen wurden der Proximity-Effekt [317] und bei polykristallinen Proben eine Josephson-Kopplung zwischen den Körnern diskutiert [318]. Systematische Untersuchungen des Minimums zeigen eine Abhängigkeit von der Größe der Kontaktfläche [319]. Mit kleiner werdender Fläche verschwindet das Minimum, woraus die Autoren einen Einfluss des herrschenden Transportregimes ableiten. Nach ihrer Interpretation tritt das Minimum nur dann auf, wenn sich der Kontakt im diffusiven Limit befindet. Der Radius  $a$  der Kontaktfläche ist in diesem Fall deutlich größer als die freie mittlere Weglänge  $l$  der Ladungsträger. Für den Widerstand des Kontakts gilt nach Maxwell [320]:

$$R_M = \frac{\rho}{2a} \quad \text{für } l \ll a. \quad (7.9)$$

Die Leitfähigkeit hängt dabei vom Widerstand  $\rho$  der Elektroden ab:

$$\rho = \frac{mv_F}{ne^2l}. \quad (7.10)$$

Dabei ist  $m$  die Elektronenmasse,  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit und  $n$  die Elektronendichte. Gleichung (7.9) gilt nur für Elektroden gleichen Materials, für verschiedene wird ein gewichteter Widerstand  $\rho_{\text{eff}}$  verwendet. Im ballistischen Regime gilt umgekehrt  $a \ll l$  und der Widerstand ist nach Sharvin [321]

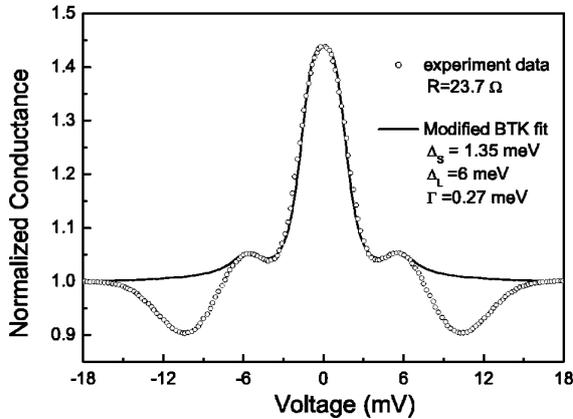
$$R_S = \frac{4}{3} \frac{\rho l}{\pi a^2} \quad \text{für } a \ll l. \quad (7.11)$$

Da  $\rho \sim 1/l$  gilt, ist  $R_S$  von der mittleren freien Weglänge  $l$  unabhängig. Für Kontakte zwischen beiden Grenzfällen hat Wexler [322]

$$R_W = R_S + \Gamma(l/a)R_M \quad (7.12)$$

angegeben.  $\Gamma$  liegt in der Größenordnung von 1 und ändert sich mit  $l/a$  nur wenig. Das Transportverhalten des Punktkontakts hängt vom Verhältnis  $\zeta = R_M/R_S$  ab, das sich bei  $U = \Delta/e$  sprunghaft ändert, da die Quasiteilchen ab dieser Spannung im Supraleiter freie Zustände vorfinden. Dies führt zu einem Minimum im gemessenen Spektrum [319]. Für kleine Werte von  $\zeta$  nimmt die Ausprägung der Minima ab, bis sie im ballistischen Grenzfall nicht mehr beobachtet werden.

Das Auftreten weiterer Minima in Punktkontakt-Spektren wurde von Li *et al.* [314] diskutiert. Sie beobachteten in MgB<sub>2</sub>/Pt-Ir-Kontakten das in Abbildung 7.30 gezeigte

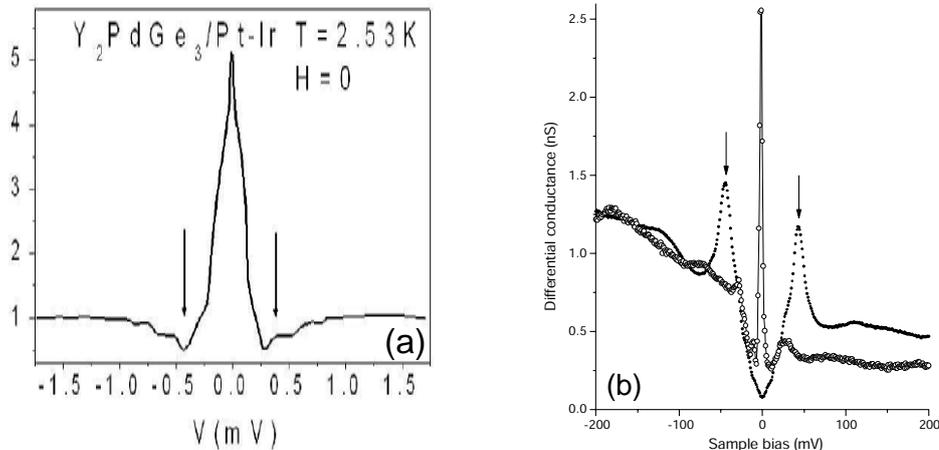


**Abbildung 7.30:** Leitfähigkeitsspektrum eines  $\text{MgB}_2/\text{Pt-Ir}$ -Kontakts. Die Minima werden als Folge zweier Energielücken interpretiert (aus [314]).

Spektrum, worin zwei Minima auftreten. Daraus folgern die Autoren die Existenz zweier Energielücken in  $\text{MgB}_2$ . In den hier untersuchten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakten könnten die zusätzlichen Minima auf einen Zustand mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie hinweisen (vgl. Abschnitt 2.4.3). Allerdings ist in diesem Zusammenhang das Auftreten eines dritten Minimums nicht zu erklären.

Zur Interpretation des hohen Maximums bei  $U = 0$  liefert das oben beschriebene Modell der verschiedenen Transportregime einen Anhaltspunkt. Bei Kontakten aus einem Metall hoher Leitfähigkeit und einem Supraleiter geringer Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand ist ein höheres Maximum bei  $U = 0$  zu erwarten, als in der BTK-Theorie vorhergesagt wird. So wurde an  $\text{Y}_2\text{PdGe}_3/\text{Pt-Ir}$ -Punktkontakten das in Abbildung 7.31(a) dargestellte Spektrum gemessen [319]. Hier tritt eine Erhöhung um einen Faktor 5 auf. Durch den starken Abfall von  $R_S/R_M$  bei  $U = \Delta/e$ , ist die Leitfähigkeit außerhalb der Energielücke geringer als in der BTK-Theorie erwartet wird. Bei Normierung des Spektrums auf einen Wert der Leitfähigkeit für  $U > \Delta/e$  erscheint der Peak bei  $U = 0$  höher als in der BTK-Theorie erwartet. Eine alternative Erklärung für das hohe Maximum bei  $U = 0$  ist resonante Streuung von Quasiteilchen an Fremdatomen. Die in Abbildung 7.31(b) wiedergegebenen STM-Messungen<sup>1</sup> von Pan *et al.* [323] zeigen den Einfluss von Zink-Verunreinigungen auf das Tunnelspektrum einer  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Oberfläche. Durch die Fremdatome wird die Supraleitung gestört, was sich an der Reduktion der Energielücke bemerkbar macht. Die Kohärenzmaxima sind zu kleineren Spannungen verschoben und in ihrer Höhe deutlich reduziert. Bei  $U = 0$  tritt zusätzlich ein hoher ZBCP auf, der durch resonante Quasiteilchenstreuung an den Verunreinigungen verursacht wird. Er scheint von seiner Breite her vergleichbar mit dem Maximum aus Abbildung 7.29(a) zu sein. Diese liegt bei beiden Peaks im Bereich einiger Millivolt. Der Verlauf des Spektrums im Bereich zwischen der Signatur der Energielücke und dem Maximum ist jedoch bei den Kurven sehr unterschiedlich. Während die Leitfähigkeit im Fall der  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Probe bis zum Einsetzen des Maximums abfällt, steigt sie beim in Abbildung 7.29(b) gezeigten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakt für Spannungen unterhalb von etwa 22 mV an. Dies ist ein

<sup>1</sup>Hierbei handelt es sich um Messungen im Tunnellimit.



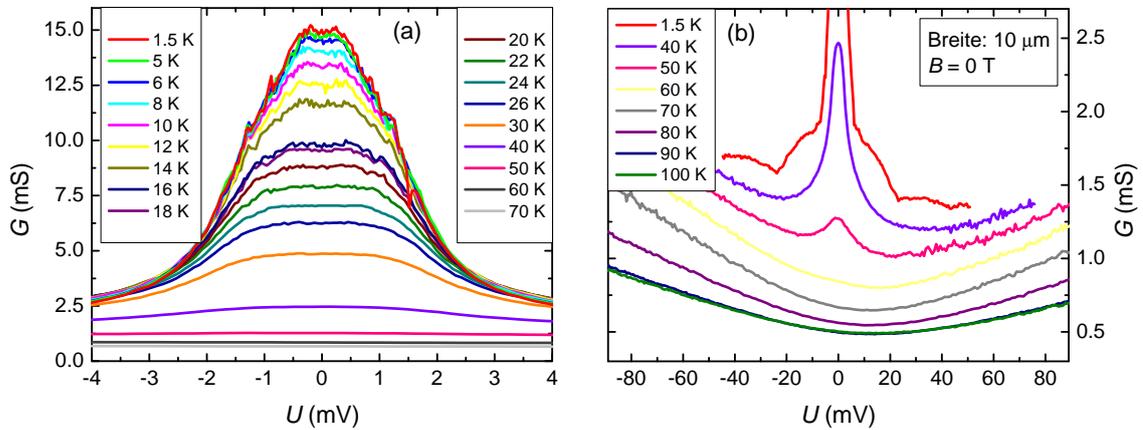
**Abbildung 7.31:** Zwei mögliche Ursachen für hohe Maxima bei  $U = 0$ . (a) Kontakt zwischen einem Metall mit hoher Leitfähigkeit und einem Supraleiter mit geringer Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand (aus [319]). (b) STM-Messungen an einer mit Zinkatomen verunreinigten  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ -Oberfläche bei 4.2 K (Kreise). Es treten ein hoher ZBCP und eine Reduktion von Energielücke und Kohärenzmaxima im Vergleich zur Oberfläche ohne Fremdatom (Punkte) auf (aus [323]).

Hinweis für das Vorliegen von Andreev-Reflexion an der Grenzfläche.

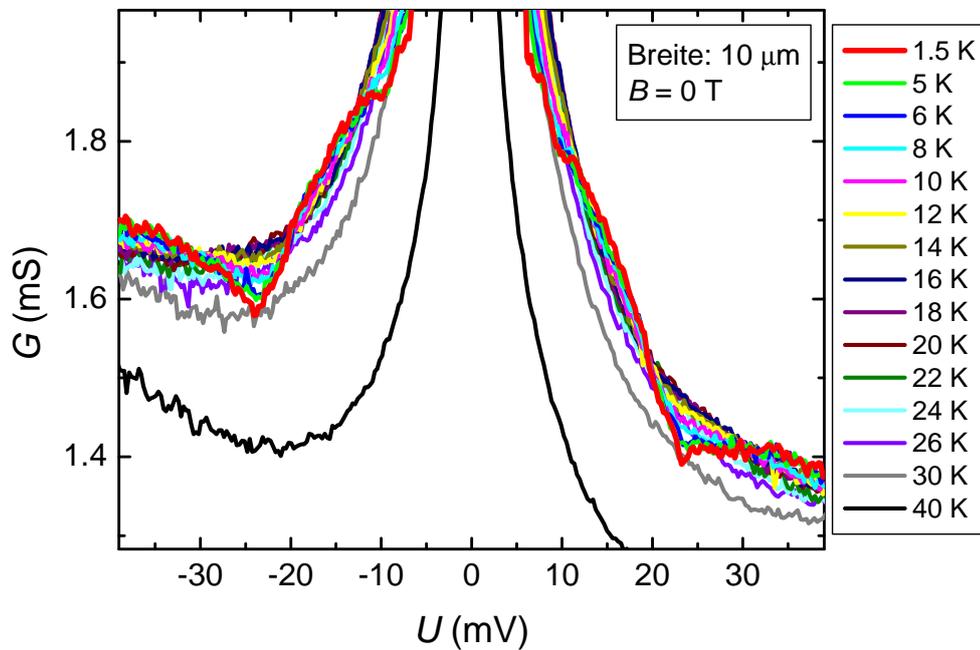
### Temperaturabhängigkeit

Bei Betrachtung der in Abbildung 7.32(a) dargestellten Entwicklung des Spektrums aus Abbildung 7.29 zeigt sich ein Plateau um  $U = 0$ , das mit zunehmender Temperatur breiter wird. Hierbei könnte es sich um einen Lebensdauerseffekt handeln, der proportional zu  $k_B T$  wächst. In Abbildung 7.32(b) ist ein größerer Spannungsbereich dargestellt. Bei höheren Temperaturen ist eine spannungsabhängige Hintergrundleitfähigkeit zu beobachten, die auf die Existenz einer Tunnelbarriere schließen lässt. Insofern ist nicht klar, ob hier ein Teil des Stroms durch die  $SrTiO_3$ -Barriere fließt, der bei höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnt. Dies könnte der Fall sein, wenn die  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Elektrode an den Stellen des transparenten Kontakts zur Gold-Elektrode ein geringes Sauerstoff-Defizit aufweist. Dieses könnte beim Transfer von der PLD-Kammer zum Elektronenstrahl-Verdampfer durch das herrschende Vakuum entstehen. Das Sauerstoff-Defizit reduziert die Sprungtemperatur der  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Elektrode in diesen Bereichen, so dass zwar bei tiefen Temperaturen Andreev-Reflexion stattfindet, das  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  aber schon deutlich unterhalb seiner nominellen Sprungtemperatur von etwa 90 K in den normalleitenden Zustand übergeht. Einen Hinweis auf die reduzierte Sprungtemperatur liefert das Verschwinden des zentralen Maximums oberhalb von 60 K.

Abbildung 7.33 zeigt die Entwicklung der Minima mit steigender Temperatur. Bei der

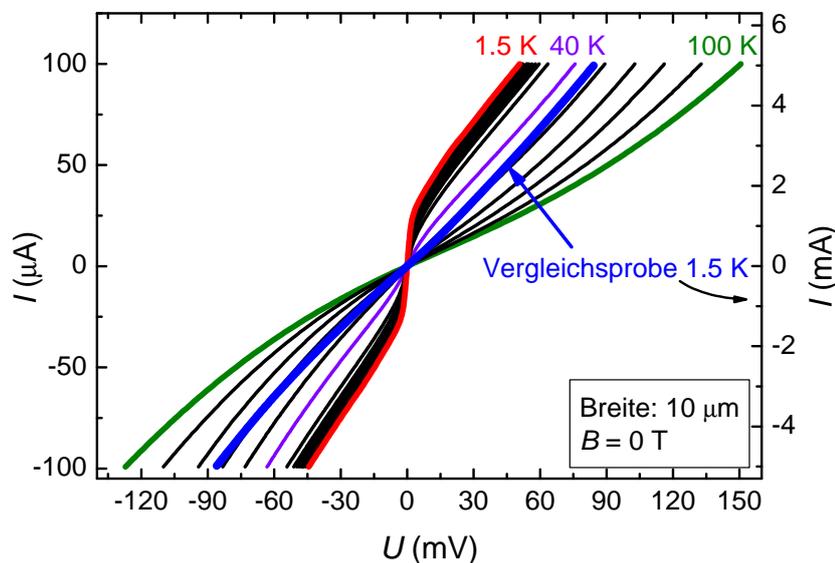


**Abbildung 7.32:** Entwicklung der Spektren in verschiedenen Temperatur- und Spannungsbereichen. (a) Zentrales Maximum bei 1.5 bis 100 K. (b) Größerer Spannungsbereich für Temperaturen von 1.5 bis 100 K. Die spannungsabhängige Hintergrundleitfähigkeit deutet auf die Existenz einer Tunnelbarriere hin.



**Abbildung 7.33:** Detaillierte Betrachtung der Spektren aus Abbildung 7.32. Hier zeigt sich bereits ein Ansteigen der Leitfähigkeit unterhalb von etwa 24 mV, was als Energielücke des Supraleiters interpretiert werden kann.

hier untersuchten Probe war nur das äußere Minimum deutlich zu erkennen, es lag hier bei etwa 24 mV. Ein zweites Minimum ist andeutungsweise bei etwa 10 mV zu erkennen. Im Vergleich zu der in Abbildung 7.29(b) gezeigten Probe sind beide Minima um etwa 1.5 mV zu höheren Spannungen verschoben. Mit steigender Temperatur nimmt ihre Tiefe ab, was typisch für die Minima in Punktkontakt-Spektren ist [315, 319, 324, 325]. Die Leitfähigkeit liegt bis etwa 26 K für Spannungen oberhalb der Energielücke bei allen Spektren auf gleichem Niveau, bei höheren Temperaturen verringert sich ihr Absolutwert kontinuierlich. In den Spektren aus Abbildung 7.33 zeigt sich auch eine Asymmetrie zwischen den beiden Ästen des Spektrums. Diese entwickelt sich mit steigender Temperatur zu den in Abbildung 7.32(b) dargestellten Tunnelkennlinien.



**Abbildung 7.34:** Strom-Spannungs-Kennlinien der Spektren aus Abbildung 7.32 bei verschiedenen Temperaturen von 1.5 bis 100 K. Der Verlauf der Kennlinien ändert sich mit steigender Temperatur kontinuierlich zu tunnelartigem Verhalten. Zum Vergleich ist die Kennlinie eines typischen Tunnelkontakts gezeigt (aus Abb. 7.23).

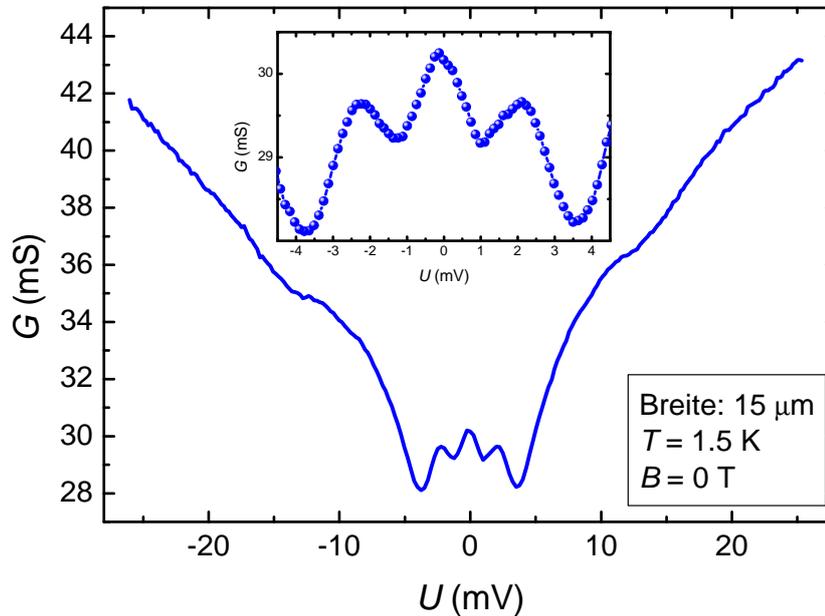
Bei Betrachtung der entsprechenden Strom-Spannungs-Kennlinien ist eine qualitative Änderung des Verlaufs mit steigender Temperatur zu beobachten, wie in Abbildung 7.34 gezeigt ist. Solange das zentrale Maximum ein hohes spektrales Gewicht besitzt, ähnelt die Kurvenform der typischer Andreev-Kennlinien. Der steile Anstieg der Kennlinie bei kleinen Spannungen hängt mit dem hohen Maximum bei  $U = 0$  in den Leitfähigkeitsspektren zusammen. Mit steigender Temperatur verliert das Maximum in den Leitfähigkeitsspektren an spektralem Gewicht und die Form der Kennlinien verändert sich kontinuierlich zu einem typischen Tunnelkontakt bei 100 K. Zum Vergleich ist die Strom-Spannungs-Kennlinie eines typischen Tunnelkontakts eingezeichnet, dessen Leitfähigkeitsspektrum in Abbildung 7.23 auf Seite 136 dargestellt ist.

### Zusammenfassung

- In Kontakten mit nominell 3 nm dicker Barriere kann in Leitfähigkeitsspektren ein hohes Maximum bei  $U = 0$  auftreten. Die Leitfähigkeit ist bei  $U = 0$  bis zu einem Faktor 40 höher als bei 40 mV. Das Maximum könnte auf die schlechte Leitfähigkeit der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode im normalleitenden Zustand oder auf Streuung an Verunreinigungen zurückzuführen sein.
- Das Ansteigen der Leitfähigkeit unterhalb von etwa 22 mV deutet auf Andreev-Reflexion an einer Grenzfläche mit hoher Transparenz hin.
- Ursache für die transparente Grenzfläche sind vermutlich Kurzschlüsse in der Barriere.
- Die Minima bei  $\pm 22$  mV werden aufgrund der im Vergleich zur freien Weglänge der Elektronen großen Kontaktfläche beobachtet, was in Punktkontakt-Spektren häufig der Fall ist.
- Minima bei kleineren Spannungen könnten Hinweis auf zweite Energielücke sein.
- Mit zunehmender Temperatur ist ein spannungsabhängiger Hintergrund zu beobachten, was auf die Existenz einer Tunnelbarriere hindeutet, die für höheren Spannungen den Transport dominiert.

### 7.4.3 Kontakte mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Zwischenschicht

Trotz der optimierten Behandlung der Rampenoberfläche ist es nicht gelungen, Kontakte mit hochtransparenter Grenzfläche zu präparieren, die eindeutig Andreev-Verhalten zeigten. Um den Einfluss eventuell verbliebener Schädigungen der Rampenoberfläche nach dem Ätz- und Reinigungsprozess zu untersuchen, wurden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakte ohne Barriere präpariert. Diese zeigten sowohl in der Entwicklung des Widerstands mit der Temperatur, als auch in den Strom-Spannungs-Kennlinien das gleiche Verhalten wie ein  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film. Bei Vorliegen einer isolierenden Barriere wäre Josephson-Verhalten zu erwarten gewesen. Die kritische Stromdichte war im Vergleich zu einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film lediglich um eine Größenordnung reduziert.



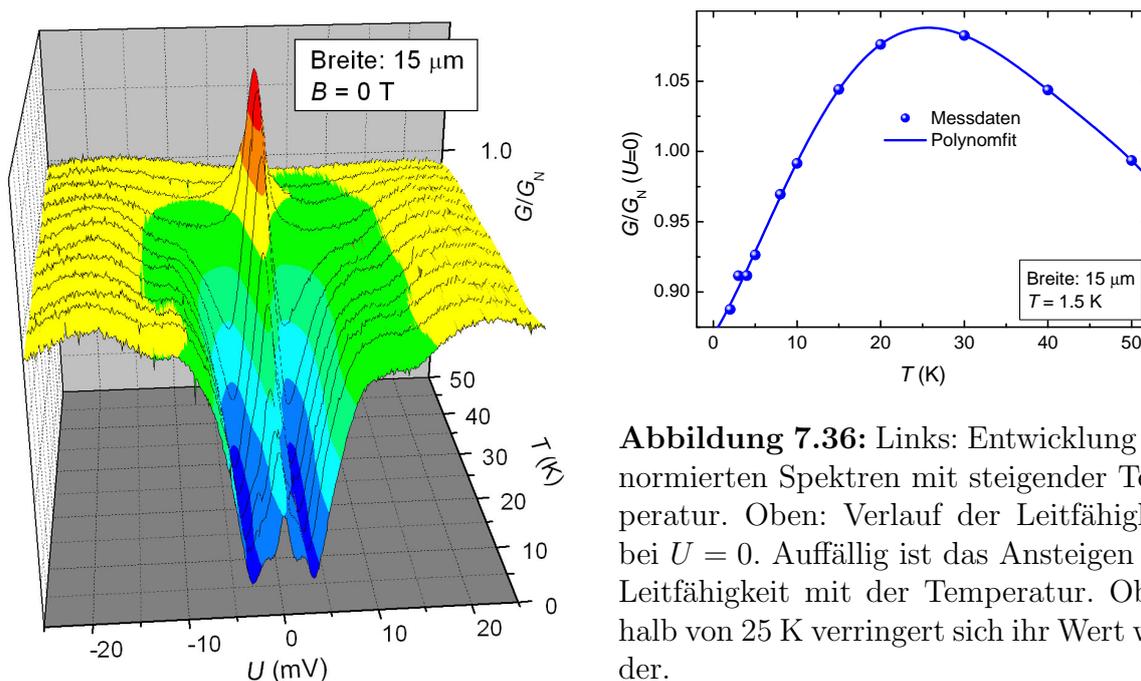
**Abbildung 7.35:** Tunnelspektrum eines (100)- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakts mit 5 nm  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Zwischenschicht.

Zur Verbesserung der Transparenz in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakten wurde die in [326] verwendete Methode zur Optimierung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}/\text{Nb}$ -Josephson-Kontakten in den hier entwickelten Rampenprozess integriert. Dazu wird vor der Präparation der Gold-Elektrode auf die gereinigte Rampe eine 5 nm dicke  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht deponiert. Messungen an der parallel zur Rampe strukturierten Kontrollbrücke (vgl. Abb. 6.21 auf Seite 98) zeigen, dass diese Zwischenschicht im Bereich des Substrats selbst nicht supraleitend ist. Dies ist wichtig, damit der Film die darüberliegende Gold-Elektrode nicht kurzschließt und so den Ladungstransport dominiert. Auf der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Rampe hingegen findet die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Zwischenschicht optimale Wachstumsbedingungen und ist supraleitend, was von Smilde *et al.* [326] an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}/\text{Nb}$ -Josephson-Kontakten gezeigt wurde. Wie in Abbildung 7.35 dargestellt ist, weisen auch die auf diese Weise hergestellten Kontakte Tunnelcharakteristika auf. Die Entstehung einer Tunnelbarriere

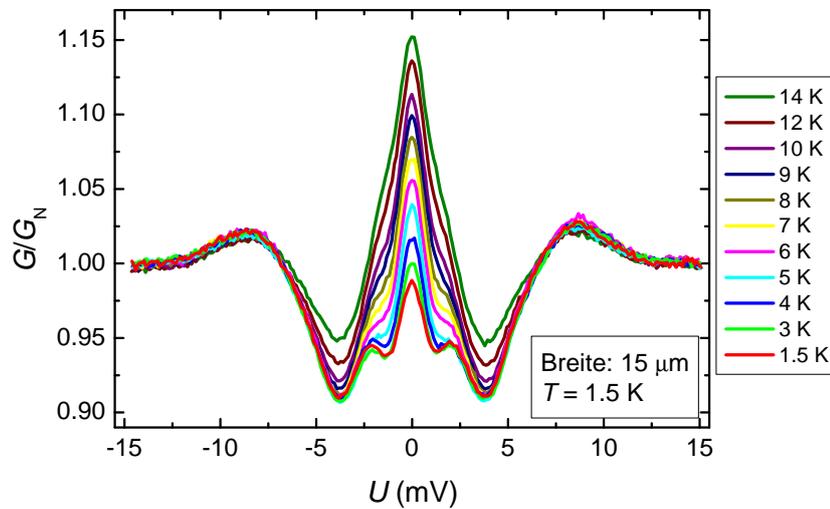
re bei der Herstellung der Rampe kann aber ausgeschlossen werden, da ansonsten für die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakte Josephson-Verhalten zu erwarten wäre. Allerdings ist denkbar, dass die Rampenoberfläche beim *in-situ*-Transfer der Proben von der PLD-Kammer zum Verdampfer durch das Vakuum – aufgrund der hohen Beweglichkeit der Sauerstoff-Ionen im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  – bereits soweit degeneriert ist, dass die Transparenz der Grenzfläche signifikant gesunken ist und ein Tunnelkontakt entsteht. Darin könnte auch die Ursache für den relativ kleinen Wert der Energielücke liegen, der nach Abbildung 7.35 nur etwa 11 meV beträgt. Die mit Zwischenschicht präparierten Tunnelkontakte zeigen dennoch interessante Merkmale in den Tunnelspektren, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

### Temperaturabhängigkeit

Das in Abbildung 7.35 dargestellte Spektrum eines (100)- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakts mit 5 nm dicker  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Zwischenschicht zeigt neben der für Tunnelspektren typischen Hintergrundleitfähigkeit und der Signatur der Energielücke des Supraleiters bei etwa 11 mV ein Maximum bei  $U = 0$  und zwei kleinere Maxima bei etwa 2 mV. Während Maxima innerhalb der Energielücke bei allen anderen Proben mit steigender Temperatur kleiner wurden, zeigt sich bei der Entwicklung der Tunnelspektren mit der Temperatur in Abbildung 7.36 ein ungewöhnliches Verhalten. Das zentrale Maximum wird zunächst mit steigender Temperatur größer. Erst oberhalb von etwa 25 K nimmt die Höhe wieder ab, wie sich aus der in Abbildung 7.36 dargestellten Temperaturabhängigkeit der normierten Leitfähigkeit bei  $U = 0$  ergibt. Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf eines Polynomfits dritter Ordnung wieder. Detaillierte Untersuchungen der Entwicklung bei kleinen Temperaturen unterhalb von 14 K sind in Abbildung 7.37 gezeigt. Das zentrale Maximum



**Abbildung 7.36:** Links: Entwicklung der normierten Spektren mit steigender Temperatur. Oben: Verlauf der Leitfähigkeit bei  $U = 0$ . Auffällig ist das Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Oberhalb von 25 K verringert sich ihr Wert wieder.

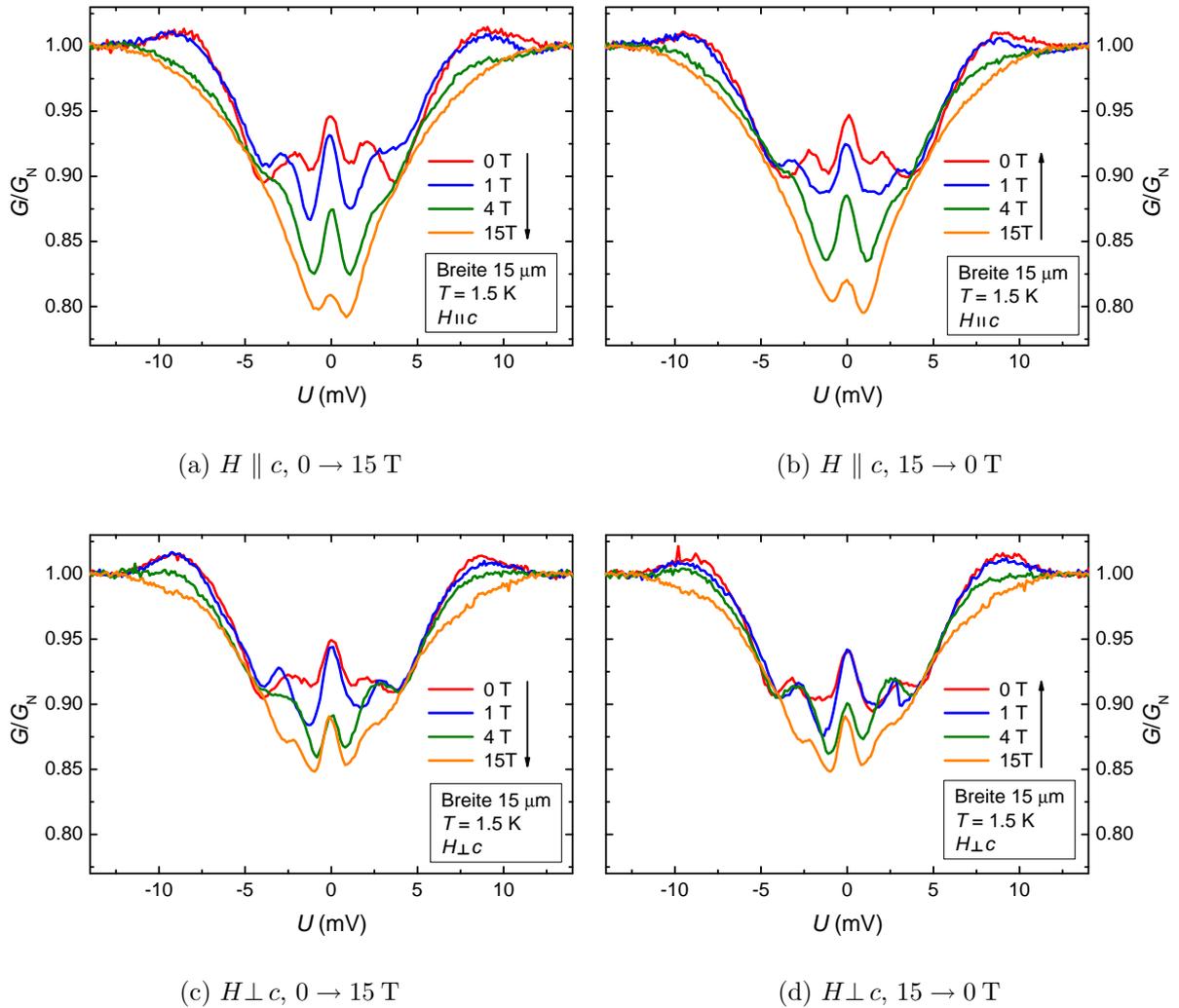


**Abbildung 7.37:** Details der Entwicklung der spektralen Merkmale zwischen 1.5 und 14 K. Es ist nicht möglich, die Entwicklung der drei Maxima einzeln zu verfolgen.

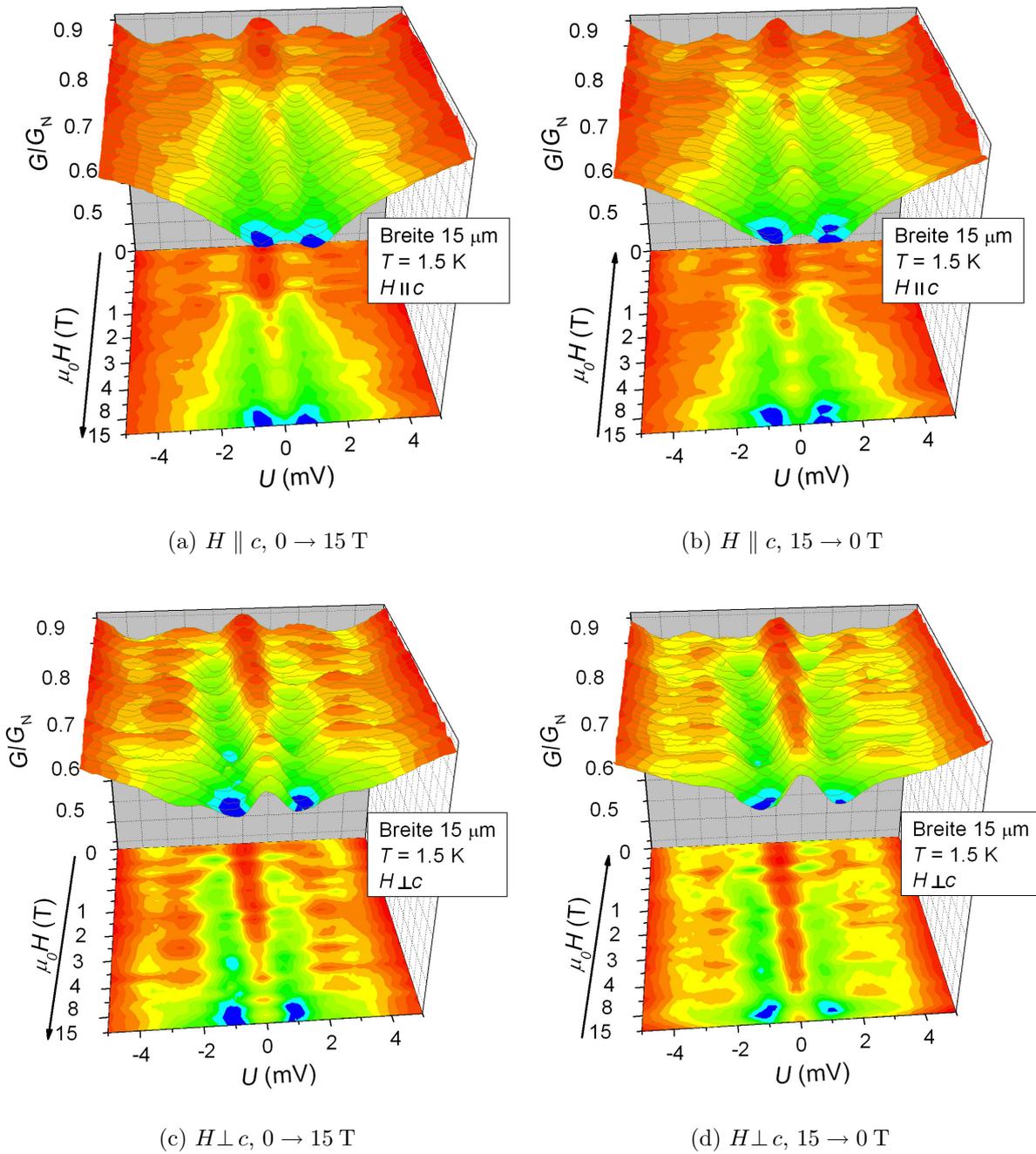
entwickelt sich zu einer Einhüllenden der beiden äußeren Maxima, während seine Höhe deutlich zunimmt. Die Anteile der drei Maxima an dem Peak sind nicht mehr zu trennen. Insbesondere lässt sich nicht unterscheiden, ob der mittlere Peak an Höhe und Breite zunimmt, oder ob lediglich die Minima zwischen den drei Peaks verschwinden. Insofern ist eine Interpretation im Rahmen der bekannten theoretischen Modelle nur bedingt möglich. So lassen sich die äußeren Maxima als aufgespaltener ZBCP interpretieren, falls davon ausgegangen werden kann, dass sie mit steigender Temperatur an Höhe verlieren und sich ihr Abstand verringert. Dies ist jedoch anhand der Spektren nicht zu belegen. Insbesondere entspricht die Form des Maximums bei 14 K nicht der üblicherweise beobachteten eines thermisch verrundeten Peaks.

### Verhalten im Magnetfeld

Für die Messungen im Magnetfeld stand erstmals ein Probenstab zur Verfügung, mit dem die Probe im Kryostaten bei tiefen Temperaturen gedreht werden konnte. Die Abbildungen 7.38 und 7.39 zeigen jeweils Messungen bei 1.5 K von 0 bis 15 T, beziehungsweise 15 bis 0 T in zwei verschiedenen Orientierungen. Während das Magnetfeld bei den Messungen der Teilabbildungen (a) und (b) parallel zur  $c$ -Achse ausgerichtet war, wurde es bei (c) und (d) jeweils in der  $ab$ -Ebene angelegt. Dabei sind die Skalen der Teilabbildungen zur besseren Vergleichbarkeit jeweils gleich gewählt. Die Übersicht in Abbildung 7.38 zeigt den prinzipiellen Einfluss des Magnetfelds, während die Entwicklung mit steigendem und fallendem Magnetfeld detailliert in Abbildung 7.39 dargestellt sind. Bei parallel zur  $c$ -Achse angelegtem Magnetfeld (Abb. 7.38(a)) wandern die beiden äußeren der drei Maxima mit wachsendem Feld auseinander, bis sie oberhalb von etwa 4 T in die seitlichen Flanken des Spektrums übergehen. Das zentrale Maximum wird kleiner und zeigt kein



**Abbildung 7.38:** Entwicklung der spektralen Merkmale unter Einfluss eines externen Magnetfeldes bis 15 T. (a)  $H$  wurde parallel zur  $c$ -Achse angelegt und von 0 bis 15 T erhöht, (b) unter gleicher Geometrie für kleiner werdende Felder, (c) und (d) entsprechen den beiden ersten Messreihen mit senkrecht zur  $c$ -Achse angelegtem Feld.



**Abbildung 7.39:** Detaillierte Darstellung der Entwicklung aus Abbildung 7.38(a) – (d).

Anzeichen einer Aufspaltung. Wird die Stärke des Magnetfelds wieder reduziert, wird die Entwicklung nahezu vollständig umgekehrt. Alle spektralen Merkmale sind an denselben Positionen wie vorher in nahezu identischer Ausprägung vorhanden. Liegt das Magnetfeld in der  $ab$ -Ebene, fällt die Reduktion der Höhe des zentralen Maximums deutlich geringer aus, was in Abbildung 7.38(c) zu sehen ist. Außerdem verändern die äußeren Maxima ihre Position nicht, sondern werden nur in der Höhe unterdrückt. Auch bei dieser Feldgeometrie treten keine dauerhaften Effekte auf. Im Allgemeinen ist der Einfluss des Magnetfelds bei dieser Ausrichtung deutlich geringer als bei  $H \parallel c$ . Was im Vergleich der Messungen auffällt, ist die Schwankung in der Ausprägung und Position der äußeren Maxima. Dies wird insbesondere bei Betrachtung der vollständigen Messreihen in Abbildung 7.39 deutlich. Die Teilabbildungen (c) und (d) zeigen den Fall  $H \perp c$ , wobei es für Felder bis etwa 4 T keine systematische Abhängigkeit der Maxima vom Magnetfeld zu geben scheint. In den Abbildungen 7.39(a) und (b) hingegen liegt diese Grenze bei etwa 1 T, oberhalb derer die äußeren Maxima vom Feld systematisch beeinflusst werden und bei hohen Feldern in den seitlichen Flanken verschwinden.

### Zusammenfassung

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakte sind von den Transporteigenschaften her mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen vergleichbar.
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakte hingegen sind Tunnelkontakte. Ein Sauerstoffverlust im Vakuum vor der Deposition der Goldschicht könnte zur Degradierung der Grenzfläche führen und die Transparenz verringern.
- Bei Kontakten mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Zwischenschicht wurden ein in drei Maxima aufgespaltener ZBCP beobachtet.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Höhe der Maxima bis etwa 25 K zu. Dieses Verhalten ist für ZBCP völlig untypisch.
- Oberhalb von etwa 10 K sind die drei Maxima zu einem verschmolzen.
- Für Magnetfelder mit  $H \parallel c$  werden die seitlichen Maxima unterdrückt, während das mittlere auch bei 15 T noch auftritt. Die Leitfähigkeit wird durch große Magnetfelder im Bereich kleiner Spannungen stark reduziert.
- Für Magnetfelder mit  $H \perp c$  werden die seitlichen Maxima erst bei deutlich höherem Magnetfeld unterdrückt. Die Leitfähigkeit bei kleinen Spannungen beginnt erst ab diesem Feld zu fallen.



---

## Transporteigenschaften von Supraleiter/Ferromagnet-Kontakten

---

Wie im vorherigen Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an Supraleiter/Ferromagnet-Kontakten vorgestellt. Begonnen wird wieder mit einem Überblick der Literatur, bevor die eigenen Messergebnisse diskutiert werden.

### 8.1 Überblick

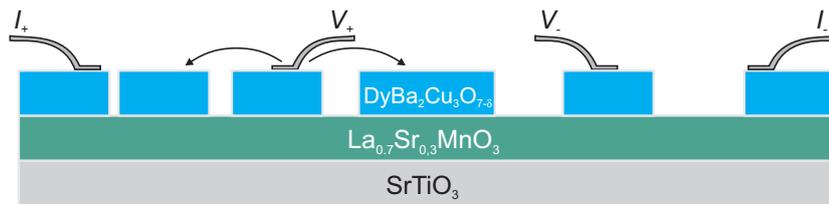
Die Untersuchungen an S/F-Kontakten mit Hochtemperatur-Supraleitern lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Zum einen ist es möglich, durch Injektion spinpolarisierter Ladungsträger aus dem Ferromagneten in den Supraleiter die Transporteigenschaften der Cooper-Paare zu beeinflussen. Andererseits kann der Einfluss der Spinpolarisation auf die Quasiteilchenzustände untersucht werden, was auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Das Hauptaugenmerk in diesem Abschnitt liegt daher auf Untersuchungen zu diesem Themenbereich. Dabei werden sowohl Messungen an Strukturen mit Gegenelektroden aus ferromagnetischen Übergangsmetallen, als auch dotierten Manganaten vorgestellt.

#### 8.1.1 Erste Experimente

Seit der „Wiederentdeckung“ der dotierten Manganate Anfang der 90er Jahre werden sie in Heterostrukturen mit Hochtemperatur-Supraleitern untersucht. Erste Arbeiten von Kasai *et al.* [327] zum Proximity-Effekt in *c*-achsenorientierten Mehrfachlagen der Schichtfolge  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  auf MgO-Substraten in Abhängigkeit der Dicke der Manganatschicht zeigten in Strom-Spannungs-Kennlinien eine supraleitende Kopplung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten. Selbst im Fall einer 500 nm dicken Zwischenschicht war ein kritischer Strom von  $I_C = 0.34$  mA bei einer Temperatur von 9 K nachweisbar. Dies ist bemerkenswert, da zum einen die Kohärenzlänge in *c*-Richtung nur etwa 3 Å beträgt und andererseits in anderen Arbeiten mit anderen Barrierenmaterialien, zum Beispiel  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in [328], teilweise bei sehr geringen Dicken von wenigen Nanometern schon kein Suprastrom mehr beobachtet wurde. Untersuchungen mit dem Transmissions-Elektronen-Mikroskop zeigten glatte Grenzflächen zwischen den Schichten, weshalb Kurzschlüsse als Ursache für die Kopplung auszuschließen sind. In [329] stellten Kasai *et al.* detailliertere Untersuchungen mit verschiedenen Dotierungen der Manganat-Barriere an und schlugen einen neuartigen Proximity-Effekt vor, der auf antiferromagnetischen Spinfluktuationen beruht. Sie stützten sich vor allem auf die Tatsache, dass die dotierten

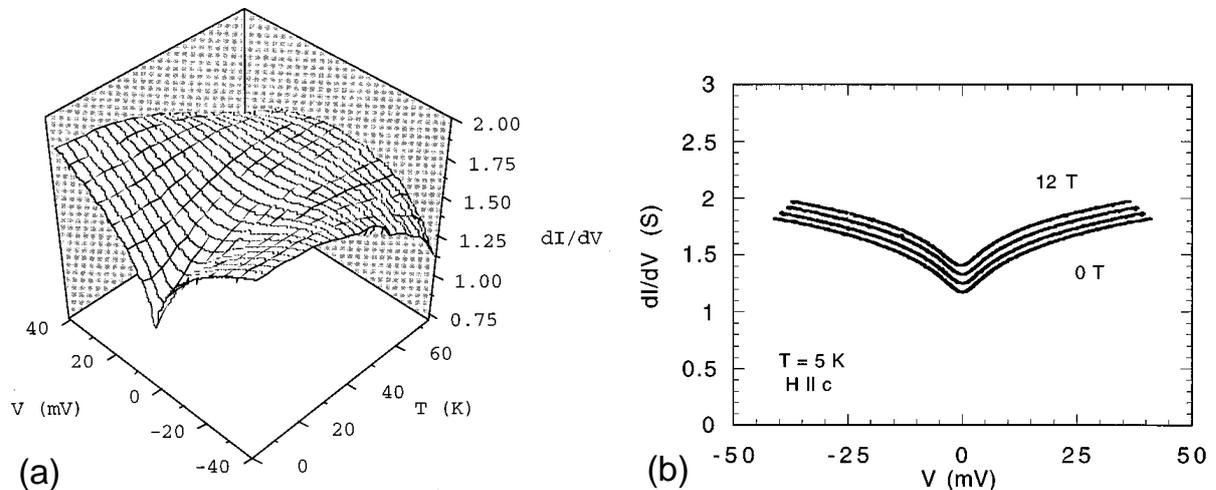
Manganate zwar in der  $ab$ -Ebene ferromagnetische Ordnung zeigen, in der  $c$ -Richtung aber antiferromagnetisch sind. Der Proximity-Effekt wurde nicht in der Dotierungsregion mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit beobachtet, sondern bei deutlich höheren Widerständen der Manganatfilme. Untersuchungen der Kennlinien im Magnetfeld zeigten ansatzweise eine zu Josephson-Kontakten ähnliche Abhängigkeit, die Oszillationsamplitude und -periode war aber mit keinem bekannten Modell vereinbar.

Messungen von Lawler *et al.* [330] an Heterostrukturen gleichen Aufbaus zeigten einen sehr kleinen Widerstand im Bereich unterhalb der Sprungtemperatur des Supraleiters, der jedoch bei tieferen Temperaturen wieder anstieg. Als Ursache hierfür wurde die mögliche Interdiffusion von Kupfer-Atomen in das Manganat angegeben. Untersuchungen von Helmholt *et al.* [122] hatten gezeigt, dass eine solche Dotierung die ferromagnetische Ordnung in Manganaten zerstört und sich ein halbleitendes Spin-Glas ausbildet. Zusätzlich wurde die Diffusion von Mangan in den Supraleiter erwogen, die eine Reduktion der Sprungtemperatur und eine Erhöhung des Widerstands zur Folge hätte.



**Abbildung 8.1:** Von Vas'ko *et al.* verwendete Struktur. Die Abstände zwischen den Spannungsabgriffen sind unterschiedlich groß. Die Eigenschaften einer S/F-Grenzfläche lassen sich damit durch Extrapolation aus mehreren Messungen ermitteln (nach [331]).

Untersuchungen zur Spin-Injektion in Hochtemperatur-Supraleiter von Vas'ko *et al.* [332] zeigen eine Reduktion des kritischen Stroms in  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Bilagen mit steigendem Injektionsstrom bis hin zur vollständigen Unterdrückung. Zum besseren Verständnis dieses Effekts wurden in [331, 333] Tunnelmessungen an Grenzflächen desselben Materialsystems vorgenommen. In Abbildung 8.1 ist die verwendete Kontaktgeometrie schematisch dargestellt. Die Filme sind  $c$ -achsenorientiert gewachsen, durch die Wahl des Manganats als untere Elektrode handelt es sich um S/F/S-Kontakte. Die Eigenschaften einer S/F-Grenzfläche wurden durch Extrapolation aus den Messungen mit verschiedenen Abständen der  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektroden gewonnen. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 8.2 dargestellt und zeigen einen nahezu linearen Hintergrund, der nach Ansicht der Autoren auf resistives Heizen der Probe bei höheren Spannungen ( $> 25$  mV) zurückzuführen ist. Zusätzlich tritt eine Reduktion der Leitfähigkeit bei kleinen Spannungen für Temperaturen unterhalb von 60 K auf, was die Temperaturabhängigkeit in Abbildung 8.2(a) zeigt. Den Einfluss eines externen Magnetfelds zeigt Abbildung 8.2(b). Bei 12 T erhöht sich die Leitfähigkeit bei  $U = 0$  um 14%, bei  $U = 40$  mV um 5%; die Größe des Minimums bei Spannung Null nimmt also mit wachsendem Feld ab. Der magnetoresistive Effekt des Manganats beträgt bei der betrachteten Temperatur von 5 K weniger als 1%, kann also nicht alleine für den beobachteten Effekt verantwortlich sein. Um

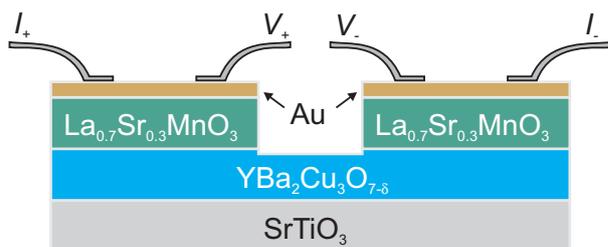


**Abbildung 8.2:** Messungen an  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Bilagen. (a) zeigt die Entwicklung der Spektren mit der Temperatur, (b) den Einfluss eines Magnetfeldes bei  $T = 5 \text{ K}$  (aus [331]).

einen Zusammenhang zwischen der Existenz des Minimums und dem Ferromagnetismus des Manganats zu belegen wurden Kontrollexperimente durchgeführt, in denen das Manganat durch Gold, beziehungsweise durch das paramagnetische Metall  $\text{LaNiO}_3$ , ersetzt wurde. In beiden Fällen konnte keine Reduktion der Leitfähigkeit bei kleinen Spannungen beobachtet werden. Als Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen führen die Autoren das Minimum der Leitfähigkeit auf eine Unterdrückung der Andreev-Reflexion durch die Spinpolarisation des Manganats zurück (vgl. Abb. 3.6 auf Seite 42). TEM-Untersuchungen der Grenzfläche hatten keine Hinweise auf Fremdphasen oder eine Barriere gegeben, weshalb Tunneln ausgeschlossen werden konnte. Die Form des Minimums besitzt eine V-förmige Struktur, ist also mit einer  $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie der Energielücke vereinbar.

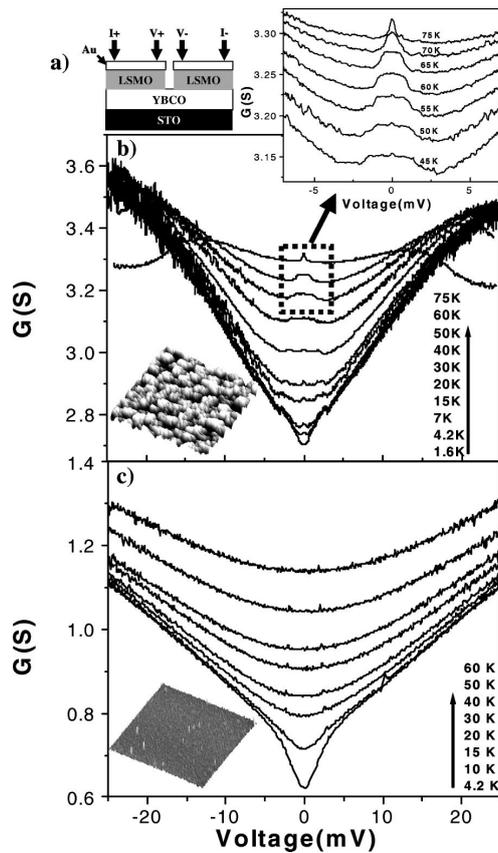
### 8.1.2 Einfluss der Spinpolarisation auf den ZBCP

Chen *et al.* haben in [334]  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Grenzflächen untersucht. Die verwendete Struktur ist in Abbildung 8.3 schematisch gezeigt. Die Filme sind



**Abbildung 8.3:** Von Chen *et al.* verwendete Struktur. Durch die Wahl des Supraleiters als untere Elektrode wird der Widerstand bei tiefen Temperaturen hauptsächlich durch die Grenzflächen bestimmt (nach [334]).

wie bei den Arbeiten von Vas'ko *et al.* *c*-achsenorientiert, allerdings wurde YBCO hier als untere Elektrode verwendet. Dies hat den Vorteil, dass der Strompfad zwischen den Manganat-Elektroden bei tiefen Temperaturen keinen Widerstand besitzt und so keinen Beitrag zum gemessenen Widerstand leistet. Die Effekte an der Grenzfläche sollten so deutlich zu beobachten sein. Zusätzlich wird resistives Heizen durch hohe Ströme weitgehend unterbunden. Der supraleitende Film stellt außerdem eine Äquipotenzialfläche dar, die für eine homogene Stromverteilung im Kontakt sorgt.



**Abbildung 8.4:** Tunnelspektren unterschiedlich hergestellter Kontakte bei verschiedenen Temperaturen. Die zugehörigen AFM-Bilder zeigen die Oberflächen der jeweiligen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode (aus [334]).

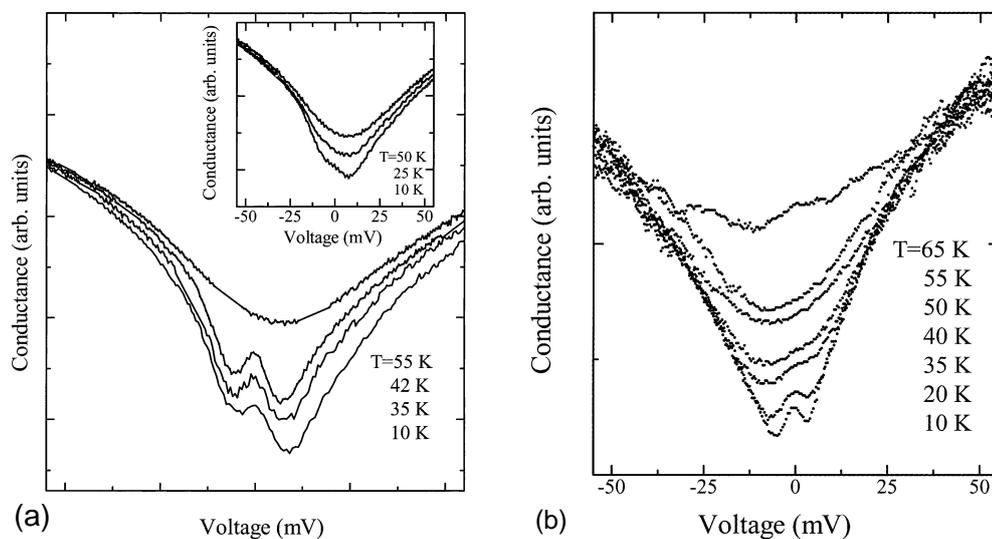
gen in [335–337] berechnet wurde. Demnach gilt für die Leitfähigkeit bei kleinen Spannungen:

$$G(U) = G_0 \left[ 1 + \left( \frac{|eU|}{\Delta_c} \right)^n \right], \quad (8.1)$$

wobei  $G_0$  die Leitfähigkeit bei  $U = 0$ ,  $\Delta_c$  eine Konstante und  $0.5 < n < 1$  ist. Nach Entfernung der so gewonnenen Hintergrundleitfähigkeit zeigen die Kurven auch bei Tem-

Untersucht wurden Kontakte mit unterschiedlich hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen. Dabei unterschied sich die Energiedichte des Lasers am Target des verwendeten PLD-Prozesses. Bei niedriger Energiedichte wächst der Film nicht mit optimaler Stöchiometrie, woraus eine wesentlich glattere Oberfläche resultiert. Die Filme mit optimaler Stöchiometrie zeigen deutliches Inselwachstum. Dies ist auch an den AFM-Bildern in Abbildung 8.4 zu sehen. Die Bilder zeigen jeweils einen  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt mit gleicher Höhenskalierung. Bei den in Abbildung 8.4(b) gezeigten Spektren von Proben mit rauer Grenzfläche tritt neben einem nahezu V-förmigen Hintergrund auch ein kleiner ZBCP oberhalb von 40 K auf, der mit steigender Temperatur schärfer wird und bei 75 K verschwindet. Proben mit glatten Filmen zeigen lediglich eine Unterdrückung der Leitfähigkeit unterhalb von 15 K bei kleinen Spannungen, wie die Spektren in Abbildung 8.4(c) verdeutlichen. Bei Kontrollmessungen an Proben mit Silber beziehungsweise  $\text{LaNiO}_3$  als Gegenelektrode zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  wird ein ZBCP bei 1.5 K beobachtet, der mit steigender Temperatur thermisch verschmiert und oberhalb von 30 K verschwindet. Zur besseren Darstellung der Effekte der Manganat-Supraleiter-Grenzfläche wurden die Spektren normiert, wobei die Zustandsdichte des Manganats analog zu Tunnelmessungen

peraturen unterhalb von 40 K einen ZBCP. Die Spektren wurden mit nach der Theorie von Žutić [338] berechneten Spektren verglichen; sie zeigen gute qualitative Übereinstimmung. Die Berechnung der Spektren berücksichtigte die Spinpolarisation und eine Differenz der Fermi-Wellenvektoren. Zusätzlich fand eine Mittelung über verschiedene Orientierungen der Grenzflächen statt. Dadurch wird dem durch die raue Oberfläche entstehenden, nicht zur  $c$ -Achse parallelen Anteil des Transports Rechnung getragen. Eine Erhöhung der Spinpolarisation resultiert im Modell in einem weniger ausgeprägten ZBCP. Dies ist konsistent mit den wesentlich höheren ZBCP in den Kontrollmessungen.

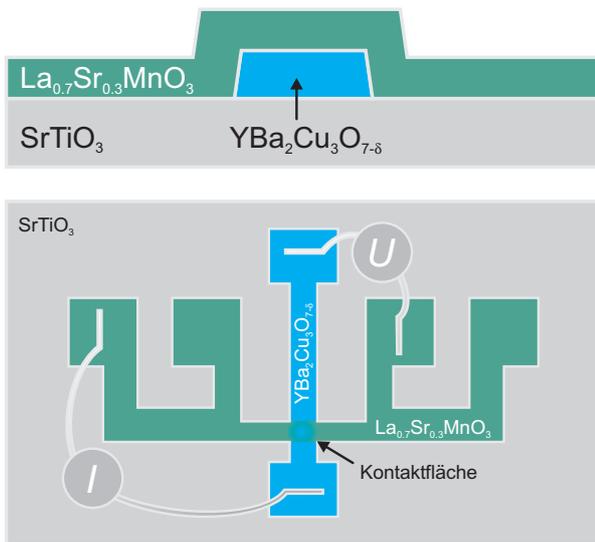


**Abbildung 8.5:** Einfluss einer ferromagnetischen Elektrode: Gezeigt sind Tunnelspektren von (a) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Au- und (b) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Au/Co-Kontakten mit (110)-Orientierung der Grenzfläche. Der Inset in (a) zeigt Spektren eines (100)-orientierten Kontakts. Während in (a) ein deutlicher ZBCP bis zu Temperaturen von 42 K auftritt, ist dieser im Fall der ferromagnetischen Gegenelektrode (b) in der Höhe reduziert (aus [339]).

In [339] haben Lee *et al.* YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Au- und YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Au/Co-Kontakte zur Untersuchung des Einflusses einer ferromagnetischen Elektrode auf ABS verwendet. Die Zwischenschicht aus Gold dient als Barriere für Sauerstoffdiffusion und verbessert so die Kontakteigenschaften [340]. Dabei wurden jeweils zwei unterschiedlich orientierte YBCO-Filme verwendet,  $c$ -achsenorientiert beziehungsweise 20° verkippt dazu. Während in den Tunnelspektren der verkippten YBCO/Au-Kontakte ein ZBCP unterhalb von 42 K auftritt, ist dies bei den rein  $c$ -achsenorientierten Proben nicht der Fall, wie in Abbildung 8.5(a) dargestellt ist. Die in Abbildung 8.5(b) gezeigten Spektren von Kontakten mit Kobalt-Elektrode in der verkippten Konfiguration zeigen einen kleinen ZBCP bei Temperaturen unterhalb von nur 20 K, ein Hinweis auf die Unterdrückung der gebundenen Andreev-Zustände durch die im Kobalt herrschende Spinpolarisation.

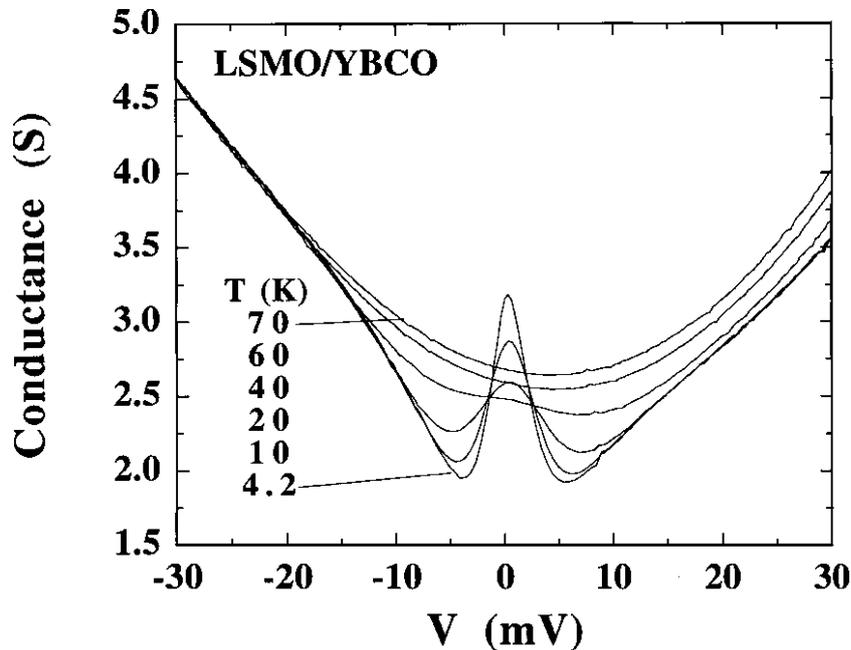
### 8.1.3 Spin-Filter-Effekt

In den Arbeiten von Sawa *et al.* [281, 311, 341–345] wurde  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  als Ferromagnet verwendet. In [281] werden die Präparationsmethode beschrieben und Ergebnisse zum spinpolarisierten Tunneln vorgestellt. Die Grenzflächen zwischen den mit PLD hergestellten Elektroden wurden *ex-situ* in Überlapp-Geometrie präpariert, wie Abbildung 8.6 zeigt. Dabei kreuzen sich die zu Stegen geätzten Elektroden, wodurch eine Grenzfläche parallel zur Substratoberfläche entsteht. TEM-Untersuchungen der Grenzfläche zeigen le-



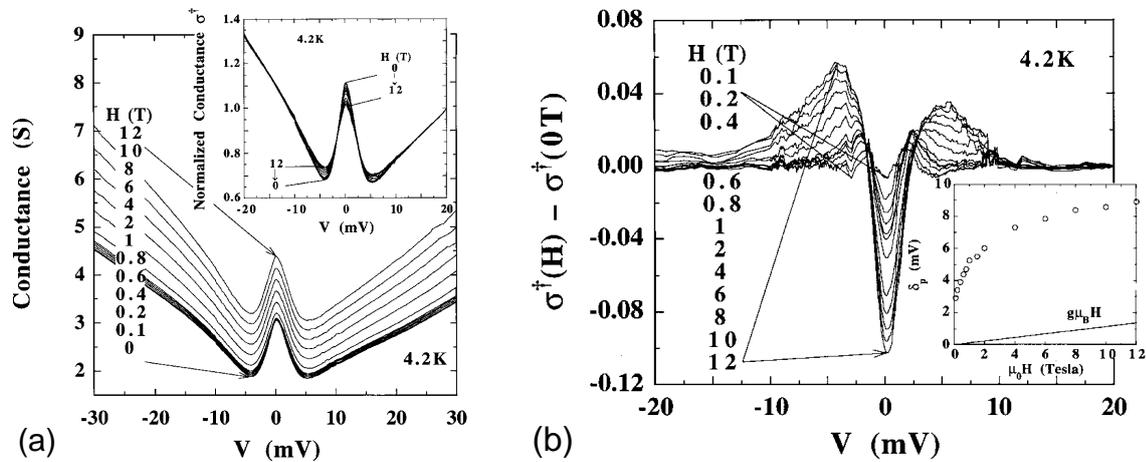
**Abbildung 8.6:** Von Sawa *et al.* verwendete Struktur. Die  $30\ \mu\text{m}$  breite  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode wird mit optischer Lithographie und nasschemischem Ätzen strukturiert. Untersuchungen mittels TEM zeigten Stapelfehler an der ansonsten homogenen Grenzfläche. Mit dieser Methode konnte ein eventuelles Sauerstoffdefizit allerdings nicht bestimmt werden, die Autoren vermuten hier den Ursprung einer natürlichen Tunnelbarriere zwischen den beiden Materialien (nach [281]).

diglich einige Stapelfehler, ein Sauerstoffdefizit ist nicht auszuschließen. Die gemessenen Tunnelspektren gibt Abbildung 8.7 wieder. Sie zeigen die bei vielen anderen Systemen beobachtete, parabolische Hintergrundleitfähigkeit bei höheren Spannungen. Bei Temperaturen unterhalb von 40 K kommen ein deutlicher ZBCP und eine leichte, durch die Energielücke des Supraleiters hervorgerufene Unterdrückung der Leitfähigkeit für Spannungen kleiner 15 mV hinzu. Daraus folgern die Autoren die Existenz einer Tunnelbarriere, obwohl keine künstliche Barriere deponiert wurde. Dies ist konsistent mit diversen anderen Arbeiten an Tunnelkontakten mit Hochtemperatur-Supraleitern [209, 210, 284, 284, 288, 346] wo allerdings Tunnelbarrieren durch Bildung einer Oxidschicht an der S/N-Grenzfläche entstanden. Die Existenz des ZBCP wird mit Inselwachstum der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode gerechtfertigt, wodurch ein Anteil des Transports in *ab*-Richtung erfolgt. Die Argumentation schließt die Anisotropie der effektiven Massen der Ladungsträger in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ein. Dadurch wird der Anteil des Transports in *ab*-Richtung trotz der nominell deutlich kleineren Kontaktfläche im Vergleich zur *c*-Richtung verstärkt. Im Vergleich zu reinem *ab*-Transport wird im gemischten Fall ein ZBCP geringerer Höhe erwartet. Naiv betrachtet sollte er aber durch den nahezu vollständig spinpolarisierten Manganatfilm vollständig unterdrückt werden. Vergleichsrechnungen der Tunnelspektren nach der Theorie von Kashiwaya *et al.* [82] (vgl. Kapitel 3) ergaben eine Spinpolarisation von 30% bei einem



**Abbildung 8.7:** Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsspektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten. Unterhalb von 40 K sind eine Signatur der Energielücke und ein ZBCP zu beobachten (aus [281]).

Verhältnis zwischen  $ab$ - und  $c$ -Transport von 1.5:1. Zur Klärung des Einflusses von Magnetfeldern bis zu 12 T wurden die Spektren auf den Wert bei  $U = 20$  mV normiert. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 8.8(a) gezeigt und unterscheiden sich nach der Normierung nur innerhalb der Energielücke. Durch das Magnetfeld verliert der ZBCP an spektralem Gewicht, es entwickelt sich eine indirekte Aufspaltung. Durch Subtraktion der Nullfeldkurven tritt die Aufspaltung noch deutlicher hervor, wie in Abbildung 8.8(b) dargestellt ist. Es zeigt sich, dass die Höhe der Maxima unterschiedlich ist. Der Inset in Abbildung 8.8(b) trägt die Abhängigkeit ihrer Position gegen das Magnetfeld auf. Die Entwicklung ist nicht mit einer Zeeman-Aufspaltung vereinbar. Für Felder kleiner 0.5 T steigt die Aufspaltung stark an und wächst für Felder oberhalb von 2 T nahezu linear. Diese Abhängigkeit vom Magnetfeld ist konsistent mit einer Aufspaltung durch Zustände mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie (vgl. Abschnitt 2.4.3) und dem Effekt einer Barriere mit Spin-Filter (vgl. Abschnitt 3.2). Nur mit letzterem Modell lässt sich die asymmetrische Höhe der Maxima durch die Spin-Abhängigkeit des Effekts erklären. Die beobachtete Zunahme der Hintergrundleitfähigkeit mit wachsendem Magnetfeld lässt sich ebenfalls mit einer Spin-Filter-Barriere beschreiben, da hier die effektive Barrierenhöhe für Majoritäts- und Minoritäts-Ladungsträger unterschiedlich ist. Durch das Magnetfeld wird die effektive Barrierenhöhe für Majoritäts-Ladungsträger geringer, wodurch die Leitfähigkeit ansteigt. Der magnetoresistive Effekt des Manganatfilms betrug weniger als 1% bei einer Temperatur von 4.2 K, bei der auch die Tunnelspektren gemessen wurden. Er reicht folglich zur Erklärung des Anstiegs der Leitfähigkeit nicht aus. Die Autoren führen als Ursache für

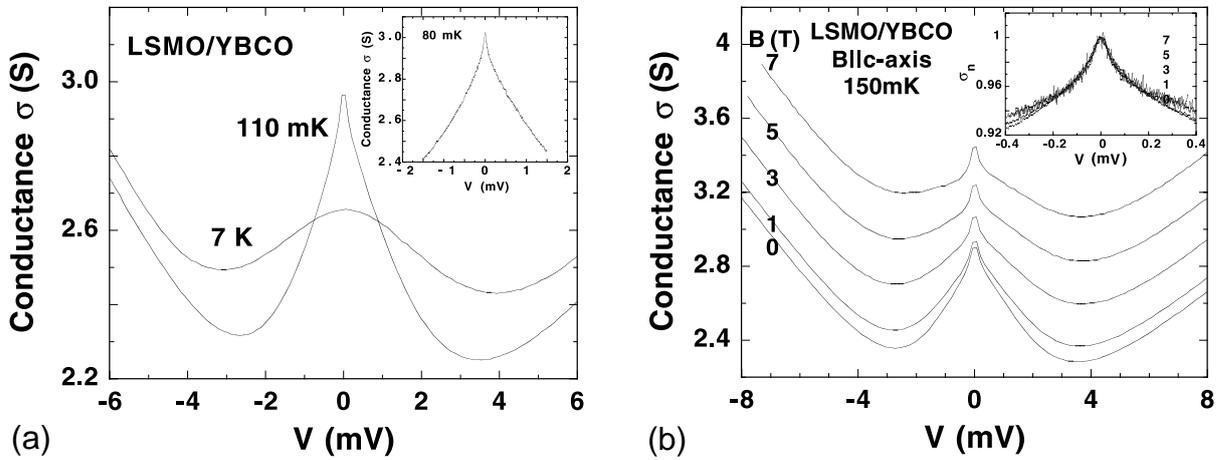


**Abbildung 8.8:** Magnetfeldabhängigkeit der normierten Leitfähigkeitsspektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten. (a) Mit steigendem Feld verliert der ZBCP an spektralem Gewicht, während die Minima flacher werden. Der Inset zeigt die auf  $G(20 \text{ mV})$  normierten Kurven. (b) Durch Subtraktion der Nullfeld-Kurve gewonnene Kurven. Hier tritt der Transfer von spektralem Gewicht deutlicher hervor. Der Inset zeigt die resultierende, indirekte Aufspaltung im Vergleich zu einer Zeeman-Aufspaltung (aus [281]).

die Barriere ein Sauerstoffdefizit nahe der Grenzfläche an, welches durch die wegen der Gitterfehlpassung der beiden Materialien entstehende Verspannung verursacht wird. Eine sauerstoffarme Schicht würde auch die geringe Spinpolarisation erklären.

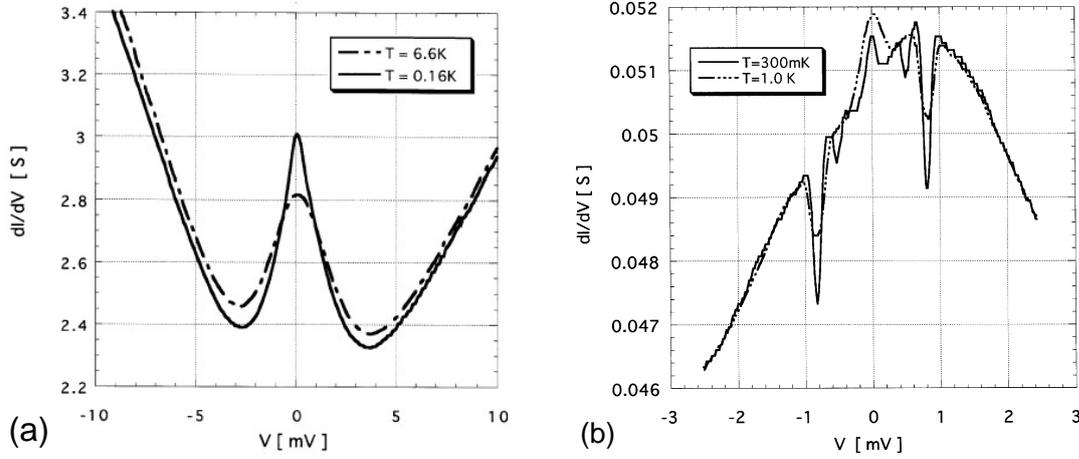
### 8.1.4 Phasenkohärenter Transport

In zwei Veröffentlichungen zeigen Sawa *et al.* [311,342] Tunnelspektren an Kontakten der gleichen Konfiguration wie in Abbildung 8.6 bei Temperaturen bis zu 80 mK. Der Anstieg der Hintergrundleitfähigkeit wird auch hier beobachtet. Im Temperaturbereich unterhalb von 300 mK hat der beobachtete ZBCP eine andere Form als bei höheren Temperaturen, wie Abbildung 8.9(a) zeigt. Bei tiefen Temperaturen besteht das Maximum aus einem scharfen Peak bei  $U = 0$ , der einem breiteren ZBCP überlagert ist, wie bei Betrachtung der Magnetfeldabhängigkeit der Spektren in Abbildung 8.9(b) deutlich wird. Während der ZBCP mit wachsendem Feld breiter wird, zeigt sich kein Einfluss auf das scharfe Maximum bei  $U = 0$ . Auch in normierten Spektren zeigt der zentrale Peak bei Messungen bis 7 T keine Magnetfeld-Abhängigkeit, wie der Inset in Abbildung 8.9(b) zeigt. Die Leitfähigkeit um  $U = 0$  scheint sich insgesamt also aus einem spinabhängigen und einem spinunabhängigen Anteil zusammensetzen. Dies wurde an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakten verifiziert, die im Nullfeld einen ZBCP zeigen, der im Magnetfeld an Höhe verliert (vgl. Abb. 7.27 auf Seite 139). Bei hohen Magnetfeldern tritt auch in diesen Kontakten ein scharfer Peak bei  $U = 0$  auf. Die Autoren folgern, dass es sich dabei um eine Eigenschaft des Supraleiters handeln



**Abbildung 8.9:** Leitfähigkeitsspektren bei tiefen Temperaturen . (a) Temperaturabhängigkeit: Im Vergleich der Spektren bei  $110 \text{ mK}$  und  $7 \text{ K}$  wird der Unterschied in der Form der ZBCP deutlich. Der Inset zeigt den Bereich kleiner Spannungen bei  $80 \text{ mK}$ . (b) Magnetfeldabhängigkeit: Ein externes Magnetfeld führt zu einer Verbreiterung des ZBCP, während das scharfe Maximum bei  $U = 0$  unbeeinflusst bleibt. Der Inset bestätigt dies anhand von normierten Spektren (aus [311]).

muss, da der Peak unabhängig vom Material der Gegenelektrode auftritt. In keinem der gemessenen Spektren konnte eine vom Magnetfeld verursachte Zeeman-Aufspaltung beobachtet werden. In [342] wurden Spektren von Kontakten mit verschiedener Überlappfläche untersucht, wie Abbildung 8.10 zeigt. Während bei größeren Kontakten mit einer Fläche von  $40 \times 30 \mu\text{m}^2$  in Abbildung 8.10(a) dasselbe Verhalten wie in Abbildung 8.9(a) beobachtet wird, tritt bei kleineren Kontakten mit  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  in Abbildung 8.10(b) ein breiter ZBCP auf, dessen Maximum zu  $U \cong 1 \text{ mV}$  verschoben ist. Zusätzlich sind zwei scharfe Minima bei endlichen Spannungen zu beobachten, die mit fallender Temperatur schärfer werden und sich zu höheren Spannungen hin verschieben. Ein lokales Maximum bei  $U = 0$  ist auch hier vorhanden und im Gegensatz zu großen Kontakten deutlicher ausgeprägt. In [342] wird als Ursache für die zusätzlichen Strukturen der Spektren ein durch die geringe Kontaktgröße induzierter Übergang zum mesoskopischen Regime angeführt. Bei Unterschreitung der Phasenkohärenzlänge werde der Transport durch Andreev-Reflexion kohärent, wodurch neue Strompfade entstehen können. Als Folge wird reflexionsloses Tunneln genannt. Es gibt allerdings einige Tatsachen, die gegen diese Interpretation sprechen. Zum einen ist die inelastische Elektron-Elektron-Streurate in Systemen mit starker Korrelation sehr hoch, zusätzlich ist die normalleitende Elektrode spinpolarisiert. Der Unterschied der Fermi-Geschwindigkeiten der am Andreev-Prozess beteiligten Teilchen führt zur Störung der Kohärenz. In [343,344] führen Kashiwaya *et al.* die Untersuchungen fort und diskutieren die Ursachen eingehender. Insbesondere wird die Abhängigkeit der Positionen der Minima von einem externen Magnetfeld untersucht. Bei

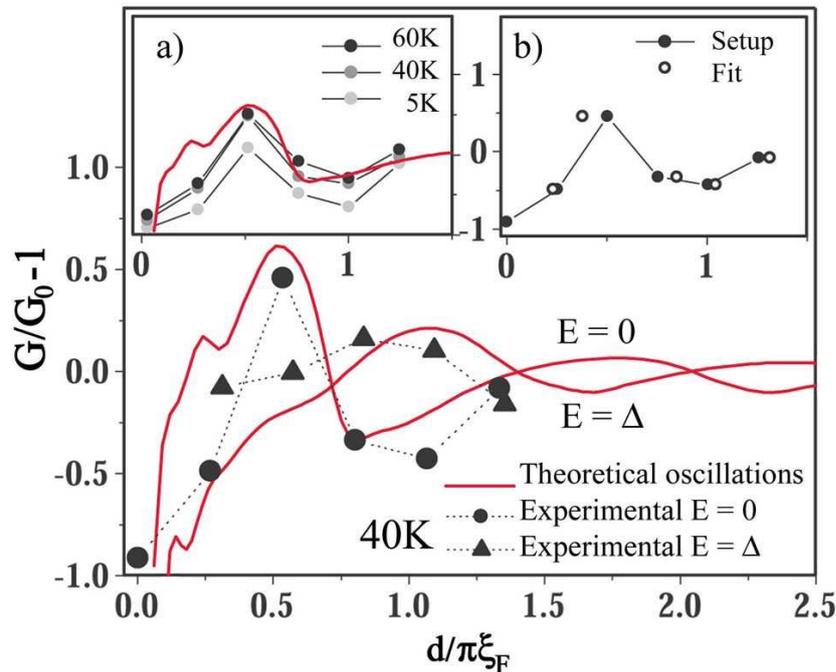


**Abbildung 8.10:** Abhängigkeit der spektralen Merkmale von der Größe der Kontaktfläche für (a)  $40 \times 30 \mu\text{m}^2$  und (b)  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Während die Kontakte mit großer Fläche ähnliche Eigenschaften zu denen aus Abbildung 8.9 zeigen, treten bei kleinen Kontakten zusätzliche Strukturen um  $U = 0$  auf (aus [342]).

kleinen Feldern bis 0.7 T ergibt sich ein periodischer Zusammenhang des Abstands der Minima mit dem Feld. Als Grund hierfür werden bei AFM-Untersuchungen beobachtete Löcher im Kontakt angegeben, die ein dem Aharanov-Bohm-Effekt [347, 348] ähnliches Verhalten verursachen. Bei höheren Magnetfeldern bis 7 T sind die Minima zu einem breiten Minimum bei  $U = 0$  verschmolzen, ein Anzeichen für den Verlust der Phasenkohärenz. Die Autoren schätzen die Phasenkohärenzlänge auf  $l_\phi \sim 9 \mu\text{m}$ , sie läge somit in der Größenordnung der Kontaktgröße.

### 8.1.5 Proximity-Effekt

Freemat *et al.* untersuchten in [349, 350] die Transporteigenschaften von transparenten Fe/Ag/Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>-Kontakten. Sie verwendeten dazu gespaltene und in *ab*-Richtung polierte Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>-Einkristalle, die mit 3 nm Silber beschichtet wurden. Darauf folgten fünf versetzte Schichten von je 3 nm Eisen, so dass auf einer Probe fünf verschiedene Dicken der Eisen-Schicht und ein reiner Ag/Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>-Kontakt zur Verfügung standen. In Abbildung 8.11 sind die normierten Leitfähigkeiten an den Stellen  $eU = 0$  und  $eU = \Delta$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  des Eisens dargestellt. Es zeigt sich andeutungsweise eine Oszillation der Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke. Inset (a) zeigt die Oszillation bei verschiedenen Temperaturen von 5 bis 60 K. Im Inset (b) ist ein Vergleich zu theoretischen Vorhersagen dargestellt. Die Ergebnisse könnten mit der Bildung eines LOFF-Zustandes (vgl. Abschnitt 3.1.2) durch den Proximity-Effekt im Ferromagneten zusammenhängen. Theoretische Simulationen nach einem Modell von Zareyan *et al.* [351, 352] stimmen qualitativ mit den Messungen überein. Zusätzlich wurde in einigen Spektren ein aufgespaltener ZBCP beobachtet, was die Autoren als Hinweis auf



**Abbildung 8.11:** Oszillationen der normierten Leitfähigkeit in Abhängigkeit der auf die Kohärenzlänge im Ferromagneten normierten Eisen-Schichtdicke  $d/\pi\xi_F$ . (a) zeigt die Oszillationen bei verschiedenen Temperaturen, (b) die nach dem Modell von Zareyan berechneten Schichtdicken (aus [349]).

einen Zustand mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie auffassen.

In einer weiterführenden Untersuchung [350] beschäftigten sich Freamat *et al.* eingehender mit dem Einfluss der ferromagnetischen Schicht auf die Andreev-Zustände. Sie verwendeten wie zuvor  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ - und  $\text{Fe}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ -Kontakte, diesmal allerdings mit konstanten Schichtdicken:  $d(\text{Ag}) = 3 \text{ nm}$  und  $d(\text{Fe}) = 6 \text{ nm}$ . Bei Kontakten mit 6 nm dicker Eisen-Schicht hatten sie in der vorausgegangenen Veröffentlichung die Aufspaltung des ZBCP beobachtet. Im Gegensatz zu den vorher untersuchten Proben zeigen die  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ -Kontakte hier auch einen aufgespaltenen ZBCP unterhalb von 20 K. Die beobachtete, symmetrische Peak-Höhe ist wegen des Fehlens einer spinabhängigen Komponente, wie zum Beispiel einem Austauschfeld, in Einklang mit den theoretischen Vorhersagen. Eine Simulation nach der BTK-Theorie ergab 7.3%  $s$ -Wellenanteil. Bei den im Spektrum zusätzlich auftretenden Peaks bei höheren Energien handelt es sich nach den Autoren um ABS bei endlichen Energien. In den Spektren der Proben mit einer Elektrode aus Eisen zeigte sich die Höhe des aufgespaltenen Peaks asymmetrisch. Die Autoren erklären dies mit dem Spin-Filter-Effekt der natürlich entstandenen Barriere. Die Aufspaltung liegt eine Größenordnung über derjenigen der Kontakte mit Silber-Elektrode (27 meV bzw. 2.4 meV). Beide Peaks zeigen noch einen Buckel an der Außenseite, was durch einen kleinen BTRS-Anteil erklärt wird.

### 8.1.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

- Es werden fast ausschließlich  $c$ -achsenorientierte  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme zur Herstellung der Heterostrukturen verwendet. Die Tatsache, dass trotzdem ZBCP beobachtet werden, wird meist mit der Oberflächenrauigkeit erklärt.
- Obwohl die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Manganat-Kontakte keine künstliche Tunnelbarriere enthalten, zeigen sie deutliches Tunnelverhalten.
- Der häufig beobachtete ZBCP ist im Vergleich zu Kontrollmessungen mit nichtferromagnetischen Metallen meist deutlich schwächer ausgeprägt. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die ihn verursachenden ABS durch die Spinpolarisation der ferromagnetischen Elektrode unterdrückt werden.
- Die beobachtete Aufspaltung des ZBCP zeigt eine qualitativ mit BTRS oder einer Spin-Filter-Barriere konsistente Abhängigkeit vom Magnetfeld.
- Über die Natur der Grenzfläche beziehungsweise die eventuelle Entstehung einer Barriere mit Spin-Filter-Eigenschaft zwischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und Manganaten, gibt es bisher nur Spekulationen, wie zum Beispiel Sauerstoff-Defizite oder Interdiffusion von Cu und Mn.
- In vielen Spektren ist der Einfluss der ferromagnetischen Elektrode nicht klar zu erkennen.
- Die bei tiefen Temperaturen im mK-Bereich in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten beobachteten Minima bei endlichen Spannungen werden mit phasenkohärentem Transport im mesoskopischen Regime erklärt. Hier sind weitere Untersuchungen zur Unterstützung dieser Vermutung erforderlich.

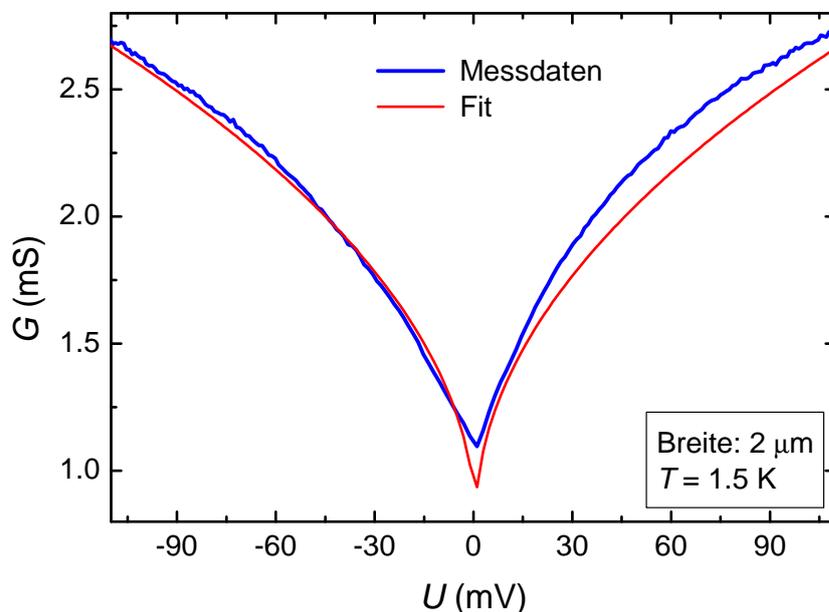
## 8.2 Supraleiter/Ferromagnet-Kontakte

### 8.2.1 Tunnelkontakte

Kontakte aus  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ohne künstliche Barriere zeigten stets die für Tunnelspektren typische steigende Hintergrundleitfähigkeit. Allerdings ähnelte die Form eher der von Halbleiter-Normalleiter-Kontakten, bei denen häufig

$$G \propto |U|^{1/2} \quad (8.2)$$

beobachtet wird, was auf die Zustandsdichte der halbleitenden Elektrode zurückgeführt werden kann [13, 353–355]. Auch an Tunnelspektren mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  wurde diese Form

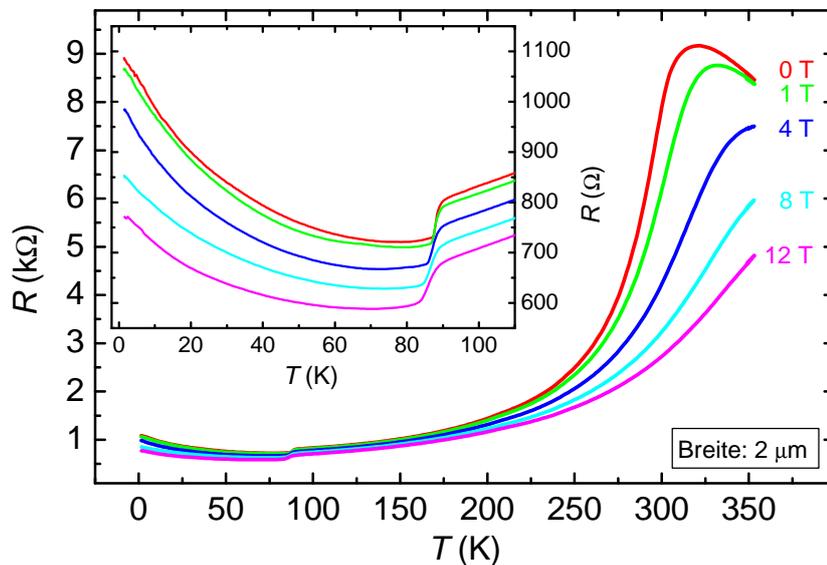


**Abbildung 8.12:** Tunnelspektrum eines (110)-S/F-Kontakts bei 1.5 K und entsprechender Fit. Die verwendete Fit-Funktion enthielt keinen Term zur Berücksichtigung der Asymmetrie, wodurch der Fit im positiven Spannungsbereich von der Messkurve abweicht.

der Spektren bereits beobachtet [356]. Abbildung 8.12 zeigt ein Tunnelspektrum eines  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakts bei einer Temperatur von 1.5 K. Als Fit-Funktion wurde

$$G(U) = P_1 + P_2|U|^{1/2} \quad (8.3)$$

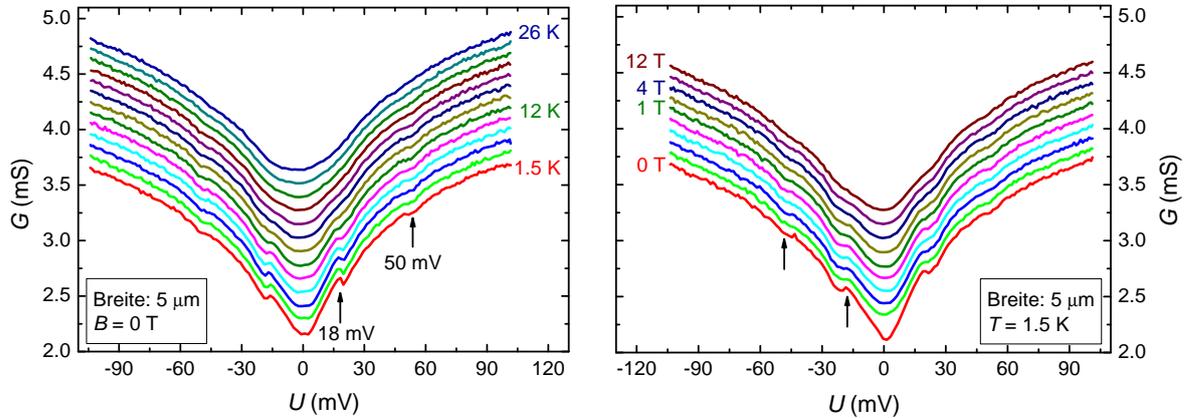
verwendet. Eine Verschiebung in  $U$ -Richtung war nicht notwendig. Durch die leichte Asymmetrie des Spektrums ist die Anpassung im Bereich positiver Spannungen nicht optimal. Durch Multiplikation der Fit-Funktion mit dem in Gleichung (7.6) gegebenen Ausdruck können bessere Ergebnisse erzielt werden. Das halbleitende Verhalten zeigt sich auch in den Widerstandskurven des Kontakts, die in Abbildung 8.13 für verschiedene Magnetfelder dargestellt sind. Der Übergang des Manganatfilms vom halbleitenden zu



**Abbildung 8.13:** Widerstandskurven eines (110)-S/F-Kontakts von 1.5 bis 350 K bei verschiedenen Magnetfeldern von 0 bis 12 T. Der Probe wurde ein Gleichstrom von  $1 \mu\text{A}$  aufgeprägt und die am Kontakt abfallende Spannung vierpunktartig gemessen. Der Inset zeigt Details des Bereichs von 1.5 bis 110 K. Der Widerstand steigt unterhalb von etwa 80 K an.

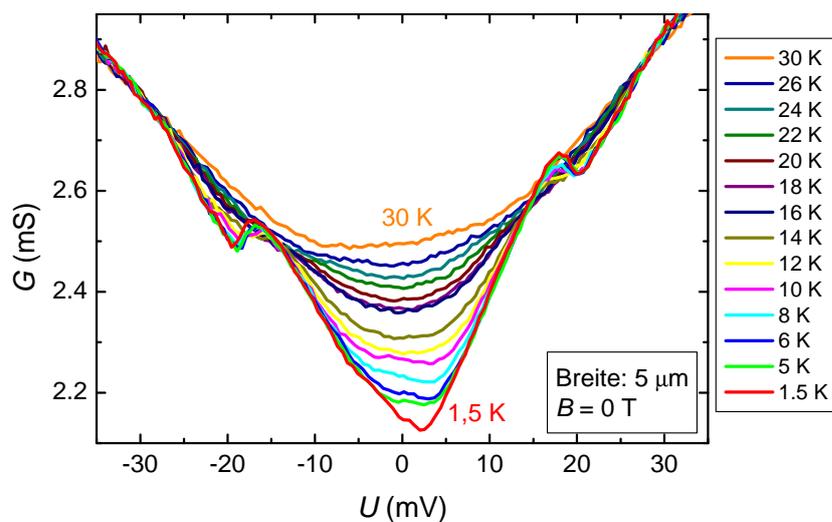
metallischem Verhalten ist im Nullfeld bei etwa 310 K zu sehen, der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film geht bei 87 K in den supraleitenden Zustand über. Durch den immer noch endlichen Widerstand von Manganat und Grenzfläche fällt der Gesamtwiderstand nicht auf Null. Der Inset zeigt einen Übergang zu halbleitendem Verhalten bei etwa 80 K, das bei den Kontrollbrücken des Manganatfilms nicht beobachtet wurde. Dieses Verhalten des Widerstands mit der Temperatur wurde bei nahezu allen Kontakten aus  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  beobachtet, wobei sich die Übergangstemperatur von Probe zu Probe deutlich unterschied. Eine mögliche Ursache für die Entstehung der isolierenden Barriere ist ein durch die Gitterfehlpassung verspannter Bereich nahe der Grenzfläche, hier könnte auch Interdiffusion verschiedener Elemente eine Rolle spielen. Eine mögliche Interpretation ist die Bildung eines Spin-Glases (vgl. Abschnitt 8.1.1). Unterhalb der Übergangstemperatur wird das Transportverhalten vom Spin-Glas dominiert [357].

Häufig wurde in Tunnelspektren von S/F-Kontakten lediglich die mit der Spannung ansteigende Hintergrundleitfähigkeit beobachtet, wie es auch in Abbildung 8.12 der Fall ist. Bei einigen S/F-Kontakten traten zusätzliche Strukturen im Spektrum auf. Abbildung 8.14 gibt ein Beispiel für eine Probe mit (110)-Orientierung der Grenzfläche. Bei der in (a) gezeigten Entwicklung der Spektren mit der Temperatur sind die Kurven zur besseren Übersicht um jeweils 0.1 mS vertikal gegenüber der darunter liegenden verschoben. Gleiches gilt für die in Abbildung 8.14(b) gezeigte Magnetfeldabhängigkeit. Es zeigen sich zwei Strukturen bei etwa 18 und 50 mV, die durch steigende Temperatur und steigendes Magnetfeld unterdrückt werden. Das kleine Maximum bei 18 mV könnte eine Signatur

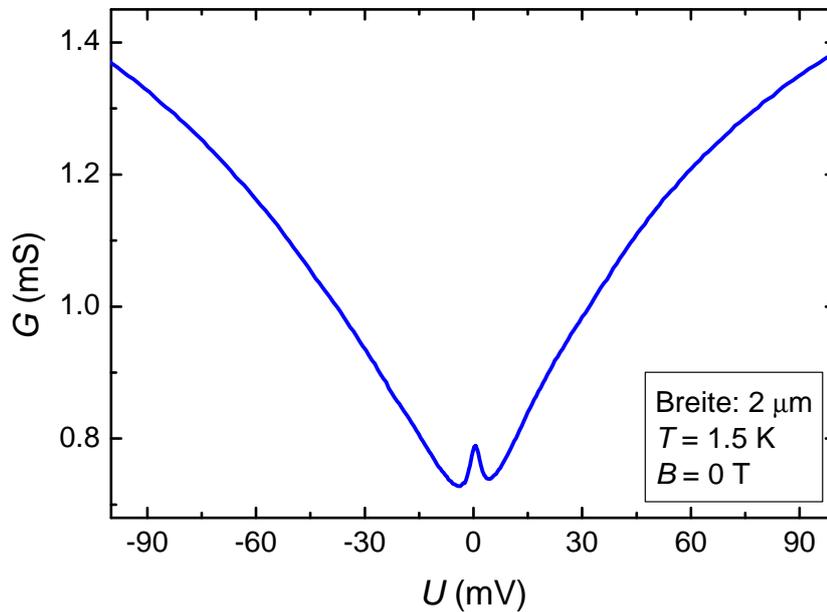


**Abbildung 8.14:** Tunnelspektren eines (110)-S/F-Kontakts bei (a) verschiedenen Temperaturen und (b) verschiedenen Magnetfeldern. Die Spektren sind zur besseren Übersicht um jeweils 0.1 mS vertikal verschoben.

der Energielücke des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sein. Eine Erklärung für das Auftreten des äußeren Minimums konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. In Abbildung 8.15 ist ein Bereich einer weiteren Temperaturserie von 1.5 bis 30 K detaillierter dargestellt, diesmal ohne vertikale Verschiebung. Die Spektren weisen nur für  $|U| \leq 27$  mV signifikante Unterschiede auf. Innerhalb dieses Bereichs liegt die Leitfähigkeit unterhalb der bei 30 K gemessenen Kurve. Diese Unterdrückung ist innerhalb der beiden Maxima besonders stark ausgeprägt. Dies unterstützt die Interpretation als Energielücke. Mit steigender Temperatur verschwinden die Maxima und die Leitfähigkeit im Bereich zwischen ihnen steigt an. Dieses Verhalten ist typisch für die Temperaturabhängigkeit von schwach ausgeprägten



**Abbildung 8.15:** Detaillierte Temperaturabhängigkeit von Tunnelspektren des S/F-Kontakts aus Abbildung 8.14.

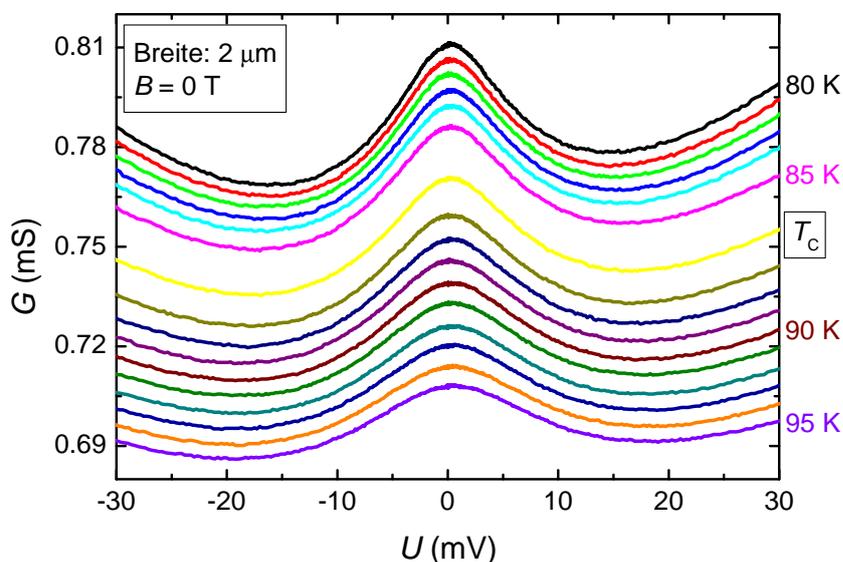


**Abbildung 8.16:** Tunnelspektrum eines (110)-S/F-Kontakts bei 1.5 K ohne externes Magnetfeld. Es zeigt ein Maximum bei  $U = 0$ , aber kein Anzeichen einer Energielücken-Signatur.

Kohärenz-Peaks, wie sie häufig in Tunnelspektren beobachtet werden. Das Fehlen eines ZBCP im Spektrum ist auf die Unterdrückung der Andreev-Reflexion zurückzuführen, die durch die Spinpolarisation in der ferromagnetischen Elektrode auftritt (vgl. Abb. 3.6(b) auf Seite 42). Allerdings ist dieser Schluss aus den gemessenen Spektren allein nicht belegbar, da sich nicht mit Sicherheit ermitteln lässt, inwiefern der Supraleiter Einfluss auf die spektralen Merkmale hat.

### Proben mit ZBCP

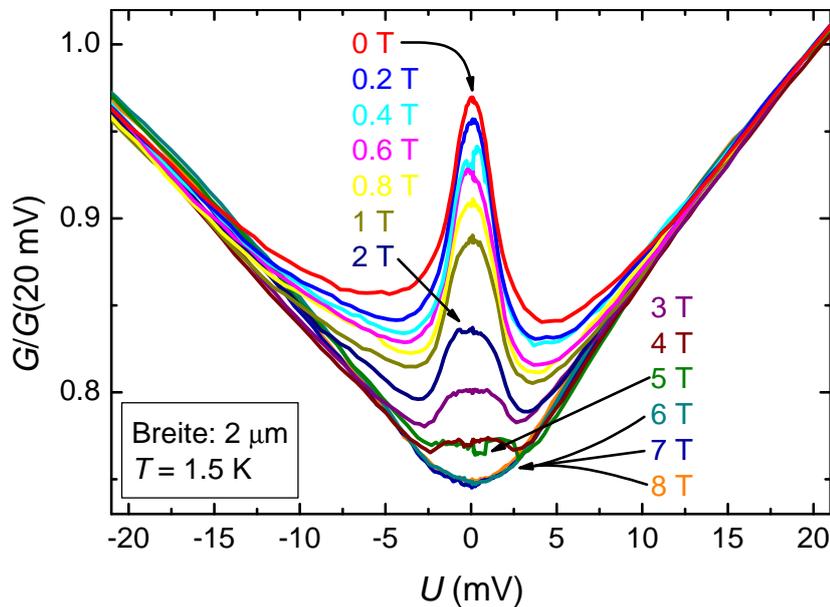
Wie in Abschnitt 8.1.3 bereits gezeigt wurde, treten auch in S/F-Kontakten ZBCP auf. Dies ist auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet worden. Das in Abbildung 8.16 dargestellte Spektrum eines (110)-orientierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakts zeigt ein Maximum bei  $U = 0$ . Im Gegensatz zu den oben diskutierten Messungen ist hier jedoch kein Anzeichen einer Energielücken-Signatur zu erkennen, der Einfluss der Supraleitung auf den Transport über die Grenzfläche kann also nicht eindeutig bestimmt werden. Abbildung 8.17 zeigt die Spektren bei verschiedenen Temperaturen um die Sprungtemperatur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films. Die Kurven sind in dieser Darstellung nicht vertikal verschoben, der Temperaturunterschied zwischen zwei Spektren beträgt 1 K. Die Verringerung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur entspricht dem in den Widerstandskurven beobachteten Anstieg in diesem Temperaturbereich. Der Übergang der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode in den normalleitenden Zustand ist an dem größeren Abstand der mittleren Kurven zu sehen. Hier sinkt die Leitfähigkeit schneller als zwischen den anderen Spektren. Aufgrund der Existenz des Maximums oberhalb von  $T_C$  kann die Supraleitung des



**Abbildung 8.17:** Tunnelspektren bei verschiedenen Temperaturen um  $T_C$  des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films. Die Kurven sind nicht vertikal verschoben, die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur wurde in diesem Bereich auch in den Widerstandskurven gefunden.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films als Ursache des Peaks ausgeschlossen werden. Dies ist mit dem Fehlen der Energielücken-Signatur vereinbar. Eine mögliche Ursache für das Auftreten des Maximums könnte die im Modell von Anderson und Appelbaum beschriebene Kondo-Streuung an magnetischen Streuzentren in dem gestörten Bereich zwischen den beiden Elektroden sein. Die in Kapitel 7 auf Seite 116 diskutierten Messungen an Eisen-dotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Pb-Kontakten zeigen oberhalb der Sprungtemperatur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalls einen ZBCP. Aufgrund der magnetischen Streuzentren in der Probe kann die Entstehung des Maximums im Rahmen der Theorie von Anderson und Appelbaum verstanden werden. Bei den hier untersuchten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten stellt sich die Frage nach der Herkunft von magnetischen Streuzentren. Das Mangan käme prinzipiell als Streuzentrum in Frage, allerdings ist in diesem Fall der Unterschied zu den Proben ohne ZBCP unklar. Es ist denkbar, dass geringfügige Abweichungen in den Präparationsparametern zu einer veränderten Diffusion von Mangan-Ionen nahe der Grenzfläche geführt haben. Eine Quelle für eine eventuelle Verunreinigung mit Fremdatomen konnte bisher nicht gefunden werden.

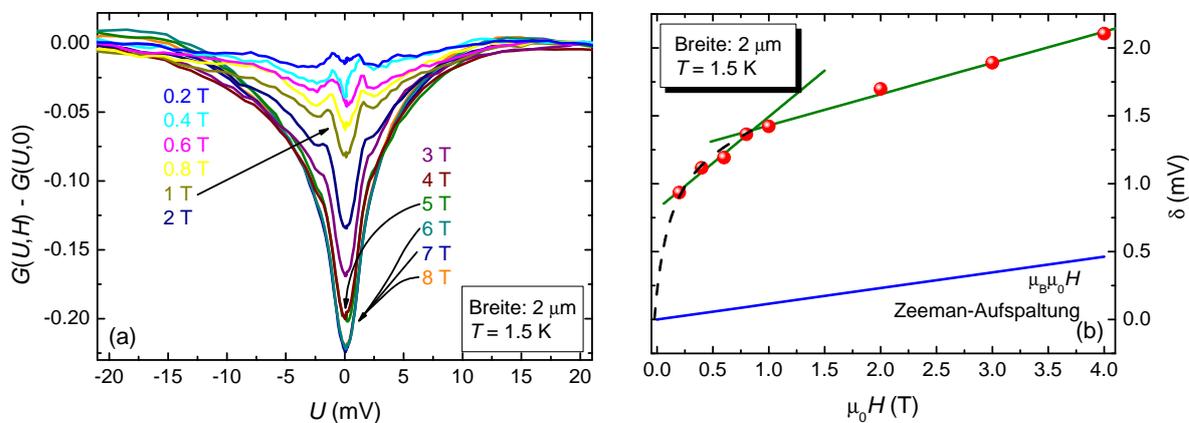
Aufschluss über den eventuellen Einfluss magnetischer Streuzentren sollte das Verhalten des ZBCP im Magnetfeld geben, bei dem eine Zeeman-Aufspaltung erwartet wird. Die in Abbildung 8.18 dargestellten Spektren bei verschiedenen Magnetfeldern zeigen jedoch kein Anzeichen einer Aufspaltung mit wachsendem Feld, es findet lediglich eine Unterdrückung des Maximums statt, das oberhalb von 5 T verschwindet. In der Darstellung wurden alle Spektren auf ihre Leitfähigkeit bei  $U = +20 \text{ mV}$  normiert, um die Entwicklung des Maximums besser verfolgen zu können. Die Kurven liegen für Spannungen oberhalb



**Abbildung 8.18:** Tunnelspektren bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Leitfähigkeit wurde auf den Wert bei  $U = +20$  mV normiert, um die Entwicklung im Magnetfeld zu verdeutlichen.

von etwa 13 mV aufeinander, während sie für kleine Felder unterhalb dieser Spannung eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen. Da die Hintergrundleitfähigkeit des Kontakts mit steigendem Feld ansonsten zunahm<sup>1</sup>, ist der Beitrag des Hintergrundes zur Leitfähigkeit in diesem Spannungsbereich unklar. Es ist unmöglich anhand der Messdaten zu entscheiden, ob der Hintergrund für alle Messkurven identisch ist, und folglich den Kurven bei höheren Feldern entspricht, oder ob der Hintergrund ebenfalls eine Magnetfeldabhängigkeit aufweist und für kleine Spannungsbereiche durch das Magnetfeld reduziert wird. Eine Normierung auf den Hintergrund erscheint deshalb nicht sinnvoll. Die an supraleitenden Tunnelkontakten häufig beobachtete Unterdrückung des ZBCP im Magnetfeld ging im Allgemeinen mit einem Ansteigen der Leitfähigkeit in den Minima neben dem ZBCP einher, so dass lediglich ein Transfer von spektralem Gewicht von  $U = 0$  zu endlichen Spannungen stattfand (vgl. Abb. 7.11(b) auf Seite 119). Dies ist in den hier betrachteten Kurven nicht der Fall, das Niveau der Leitfähigkeit sinkt auch bei den Minima ab. Zusätzlich verschieben sich die Minima zu geringeren Spannungen, von etwa 4.5 mV bei 0 T zu 2.8 mV bei 5 T. Nach Subtraktion der Nullfeld-Kurve ergeben sich die in Abbildung 8.19(a) gezeigten Spektren. Hier ist eine Aufspaltung zu erkennen, die mit wachsendem Magnetfeld größer wird. In Abbildung 8.19(b) ist die Entwicklung der Aufspaltung mit dem Magnetfeld im Vergleich zu einer Zeeman-Aufspaltung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die beobachtete Aufspaltung nicht durch den Zeeman-Effekt erklärt werden kann. Während die Aufspal-

<sup>1</sup>Dies war sowohl an den in Abbildung 8.18 gezeigten Spektren vor der Normierung auf die Leitfähigkeit bei 20 mV zu sehen, als auch in der gemessenen Abhängigkeit des Widerstands vom Magnetfeld. Dort hatte der Widerstand mit wachsendem Feld abgenommen, was einer Zunahme der Leitfähigkeit entspricht.



**Abbildung 8.19:** (a) Tunnelspektren aus Abbildung 8.18 nach Subtraktion der Nullfeld-Kurve. Hier ist eine Aufspaltung zu erkennen. (b) Entwicklung der Aufspaltung im externen Magnetfeld. Aufgetragen ist der halbe Abstand der Maxima aus Teilbild (a). Bei etwa 1 T ändert sich die Steigung der Kurve, was anhand der Hilfsgeraden deutlich wird. Die gestrichelte Hilfslinie zeigt eine spekulative Entwicklung der Aufspaltung für kleine Magnetfelder. Zum Vergleich ist eine Zeeman-Aufspaltung für  $g = 2$  gezeigt.

tung oberhalb von etwa 1 T linear mit etwa  $1.2 \text{ mV/T}$  wächst, zeigt sich darunter eine deutliche Abweichung von dieser Steigung, was an den eingezeichneten Hilfsgeraden deutlich wird. Dies entspricht qualitativ dem auch an anderen Materialsystemen häufig beobachteten Verhalten, sowohl von direkter, als auch von indirekter Aufspaltung des ZBCP im Magnetfeld. Als Beispiel sollen hier die in Kapitel 7 auf Seite 162 diskutierten Messungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten dienen, bei denen die Aufspaltung ebenfalls unterhalb eines bestimmten Magnetfelds schneller wächst als oberhalb. Allerdings findet der Übergang zwischen den beiden Steigungen bei einem höheren Magnetfeld von etwa 2 T statt. Außerdem verlief der Anstieg unterhalb von 2 T etwa wie die gestrichelte Hilfslinie in Abbildung 8.19, was bei den hier vorliegenden Messdaten nur ansatzweise zu erkennen ist. Es ist nicht zu beurteilen, ob ein vergleichbares Verhalten vorliegt. Eine mögliche Interpretation ist der bereits erwähnte Spin-Filter-Effekt (vgl. Abschnitte 3.3 und 8.1.3). Demzufolge liegt an der Grenzfläche ein gestörter, ferromagnetischer Bereich vor, der für Ladungsträger verschiedener Spinrichtung unterschiedliche Barrierenhöhen hat und somit als Spin-Filter fungiert. In Tunnelspektren ist dadurch eine Aufspaltung des ZBCP zu erwarten. Die in Abschnitt 3.3 vorgestellte Theorie über ferromagnetische Barrieren berücksichtigt allerdings nur durch gebundene Andreev-Zustände entstandene ZBCP. Dieses Szenario ist folglich denkbar, falls in der Probe mehrere Mechanismen zur Bildung eines ZBCP führen. Innerhalb des von Chakravarty *et al.* [358] zur Erklärung der Pseudogap-Phase in Hochtemperatur-Supraleitern vorgeschlagenen Modells einer  $d_{x^2-y^2}$ -Dichtewelle kann ein Maximum bei kleinen Energien oder Energie Null in der lokalen Zustandsdichte an der Oberfläche erzeugt werden [359], was sich in Tunnelspektren als

ZBCP oberhalb von  $T_C$  äußert.

### 8.2.2 Zusammenfassung

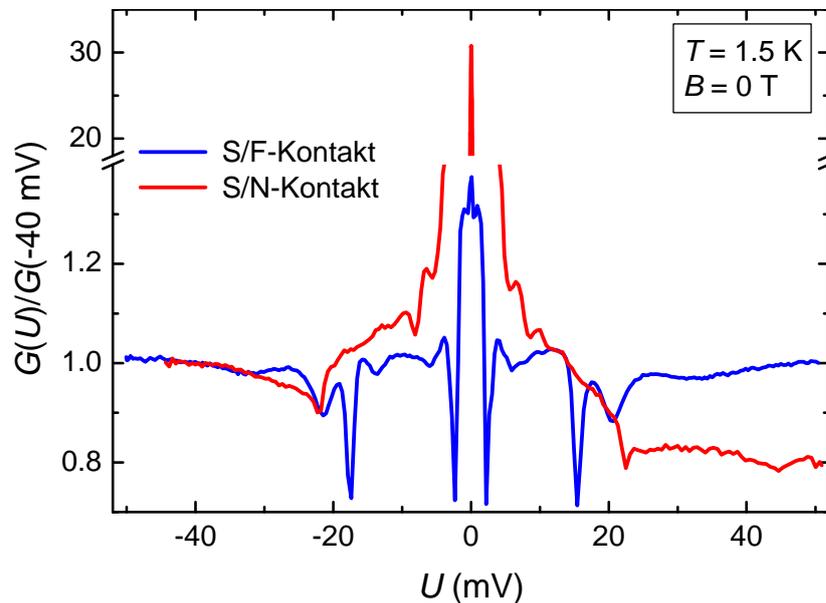
- Bei Kontakten aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  bildet sich eine natürliche Tunnelbarriere. Die Ursache liegt in der Verspannung an der Grenzfläche, die durch die Gitterfehlpassung hervorgerufen wird und zur Bildung eines Spin-Glases führt.
- Die ohne künstliche Barriere präparierten Proben zeigen deshalb ein ausgeprägtes Tunnelverhalten. Häufig ist dabei kein Einfluss der Supraleitung zu beobachten.
- Das Auftreten von Nullspannungs-Anomalien hängt nicht mit der Supraleitung zusammen, da sie auch oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet werden. Somit sind gebundene Andreev-Zustände als Ursache auszuschließen.
- Auch resonante Kondo-Streuung kann das Verhalten des ZBCP nicht erklären, da im Magnetfeld keine Zeeman-Aufspaltung beobachtet wird.

### 8.2.3 Andreev-Kontakte

Wie bereits in Abschnitt 7.2 diskutiert wurde, zeichnen sich Leitwertspektren von Kontakten mit hoher Barrieren-Transparenz durch eine konstante Hintergrundleitfähigkeit aus. Obwohl die Grenzflächen zwischen  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  im Allgemeinen bereits ohne künstliche Barriere eine geringe Transparenz aufwiesen, gab es Proben mit sehr dünner  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere, die typische Merkmale von Andreev-Spektren zeigten. Die Barrierendicken sind in diesen Fällen mit denen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3/\text{Au}$ -Kontakte vergleichbar, die ebenfalls Andreev-Verhalten zeigten (vgl. Abschnitt 7.4.2). Auch hier könnten Kurzschlüsse in der Barriere die Ursache für die hohe Transparenz sein. Dafür spricht auch, dass diese Art von Proben eine besonders hohe Streuung der Kontakteigenschaften zwischen den zehn Messbrücken einer Probe zeigten. So waren jeweils neben den transparenten Kontakten auch typische Tunnelkontakte auf demselben Substrat vorhanden.

Unterhalb einer gewissen Spannung treten eine Reihe von scharfen Extrema auf, die in ihrer Ausprägung zwischen den Proben variieren. Alle Proben zeigen ein Maximum bei  $U = 0$ . Es wird davon ausgegangen, dass der Transport nicht über eine isolierende Barriere stattfindet, weshalb im Folgenden kurz von S/F-, beziehungsweise S/N-Kontakten gesprochen wird.

Abbildung 8.20 zeigt einen Vergleich zweier Spektren eines (110)-S/N- und eines (110)-S/F-Kontakts bei einer Temperatur von 1.5 K ohne Magnetfeld. Die Proben enthielten jeweils eine 2 nm dicke  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere. Beide Spektren weisen trotz der Unterschiede im Materialsystem Ähnlichkeiten auf. So zeigen sich mehrere Minima, die im Fall des S/F-Kontakts zahlreicher und deutlicher ausgeprägt sind. Dies könnte auf die ferromagnetische Elektrode zurück zu führen sein. Das zentrale Maximum hingegen ist beim S/N-Kontakt

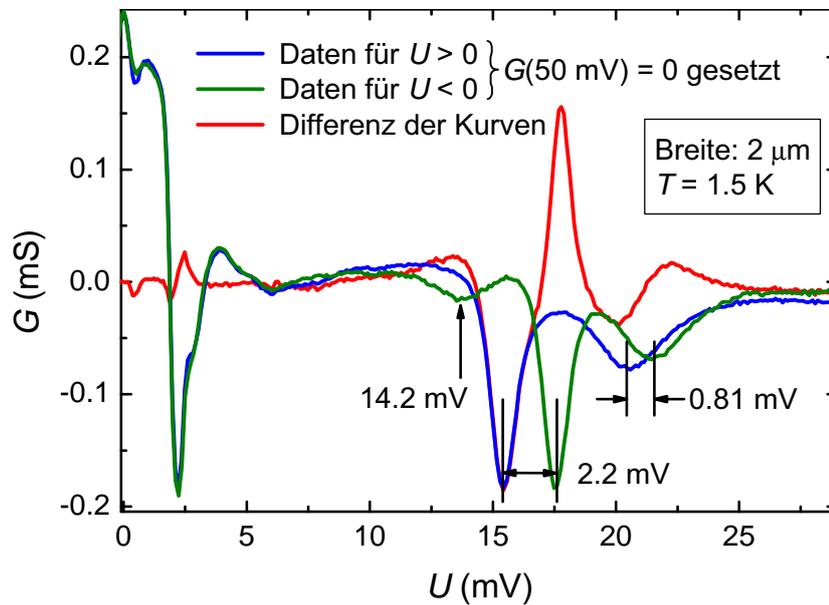


**Abbildung 8.20:** Vergleich eines (110)-S/N- und eines (110)-S/F-Kontakts bei 1.5 K ohne Magnetfeld. Das Spektrum des S/N-Kontakts wurde bereits in Abbildung 7.29 gezeigt und in Abschnitt 7.4.2 diskutiert.

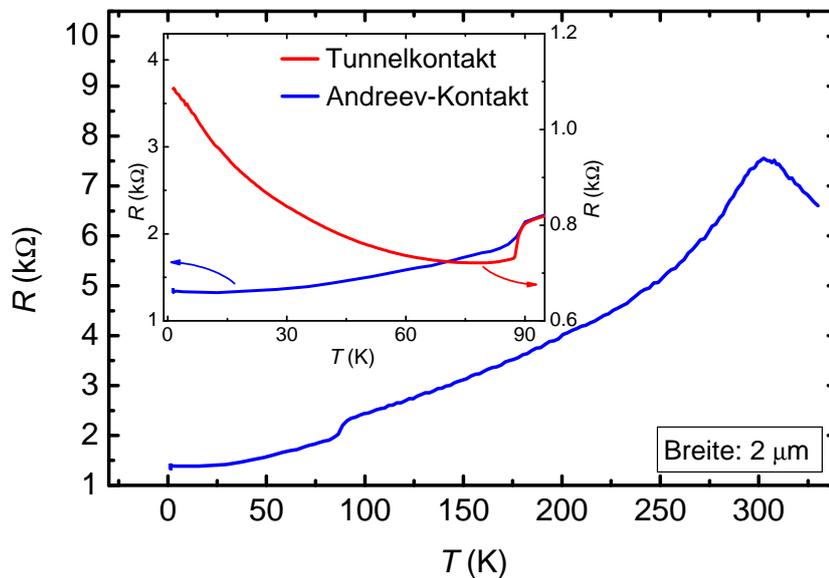
um ein Vielfaches höher und breiter. Hier ist ein Einfluss des nahezu vollständig spinpolarisierten Manganatfilms denkbar. In beiden Spektren treten die Strukturen nahezu symmetrisch zu  $U = 0$  auf. Die äußersten Minima liegen in beiden Spektren kurz oberhalb von 20 mV, was eventuell ein Hinweis auf einen Einfluss der supraleitenden Energielücke sein könnte. Während der Hintergrund, also der Bereich für  $|U| > 20$  mV im S/F-Spektrum nahezu konstant und symmetrisch bezüglich  $U = 0$  ist, erscheint im S/N-Spektrum eine deutliche Asymmetrie des Leitfähigkeitsniveaus. Dies könnte auf zusätzlichen Stromtransport durch die SrTiO<sub>3</sub>-Barriere in dieser Probe hindeuten, wie bereits in Abschnitt 7.4.2 diskutiert wurde.

Die in Abbildung 8.21 gewählte Auftragung des Spektrums beschränkt sich lediglich auf den Bereich positiver Spannungen. Zur Verdeutlichung der Asymmetrie wurden die Messwerte für negative Spannungen in den positiven Halbraum gespiegelt. Beide Kurven wurden um den Wert ihrer Leitfähigkeit bei 50 mV nach unten verschoben, um einen Vergleich zur ebenfalls aufgetragenen Differenz der Äste des Spektrums zu ermöglichen. Das bei einer negativen Spannung von -14.2 mV auftretende Minimum tritt auf der Seite positiver Spannungen nicht auf. Im direkten Vergleich der beiden Spannungsbereiche zeigt sich eine Asymmetrie bei Spannungen oberhalb von etwa 10 mV. Die auftretenden Minima liegen für positive und negative Spannungen um 2.2 beziehungsweise 0.8 mV auseinander. Wie die Differenz-Kurve zeigt, treten auch bei etwa 2 mV leichte Unterschiede auf, in diesem Fall allerdings nur im Wert der Leitfähigkeit und nicht in der Position der Minima.

Der temperaturabhängige Verlauf des Widerstands gibt weitere Evidenz für das Fehlen der ansonsten in S/F-Kontakten beobachteten Barriere. Im Vergleich zu Proben mit aus-



**Abbildung 8.21:** Leitfähigkeitsspektrum des  $(110)$ -S/F-Kontakts aus Abbildung 8.20 gegen  $|U|$  aufgetragen. Die Kurve für  $U < 0$  ist an der  $U = 0$ -Achse gespiegelt. Beide Spektren wurden um den Wert ihrer Leitfähigkeit bei  $50 \text{ mV}$  nach unten verschoben. Zusätzlich ist die Differenz der Spektren dargestellt.

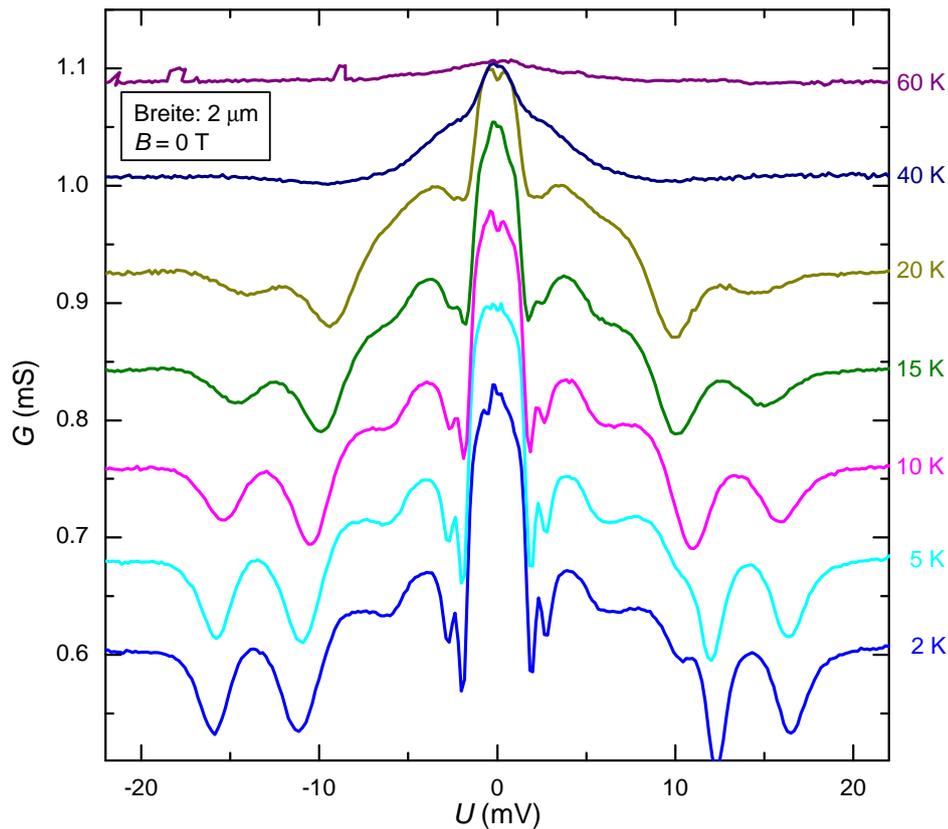


**Abbildung 8.22:** Widerstand eines  $(110)$ -S/F-Kontakts in Abhängigkeit der Temperatur von  $1,5$  bis  $330 \text{ K}$ . Der Inset zeigt Details des Bereichs von  $1,5$  bis  $95 \text{ K}$ . Im Gegensatz zu der aus Abbildung 8.13 entnommenen Kurve eines typischen Tunnelkontakts, zeigt sich hier kein signifikanter Anstieg des Widerstands bei tiefen Temperaturen.

geprägtem Tunnelverhalten tritt kein Anstieg des Widerstands bei tiefen Temperaturen auf, wie der Inset in Abbildung 8.22 zeigt. Zum Vergleich ist die bei 0 T aufgenommene Kurve des Tunnelkontakts aus Abbildung 8.13 nochmals gezeigt<sup>1</sup>. Aus dem absoluten Wert des Widerstands kann wegen der nicht bekannten Kontaktfläche im Fall des Andreev-Kontakts nicht auf den Widerstand der Kontaktfläche geschlossen werden.

### Temperaturabhängigkeit

Mit steigender Temperatur zeigte sich eine thermische Verrundung der beobachteten Strukturen. Abbildung 8.23 zeigt Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Während die Ausprägung der beobachteten Strukturen mit zunehmender Temperatur immer mehr abnimmt und bei 60 K nur noch eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  vorliegt, verschiebt sich die Position der Minima zu kleineren Spannungen. Dies deutet darauf hin, dass die äußeren Minima mit der Energielücke des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films in Zusammenhang stehen.



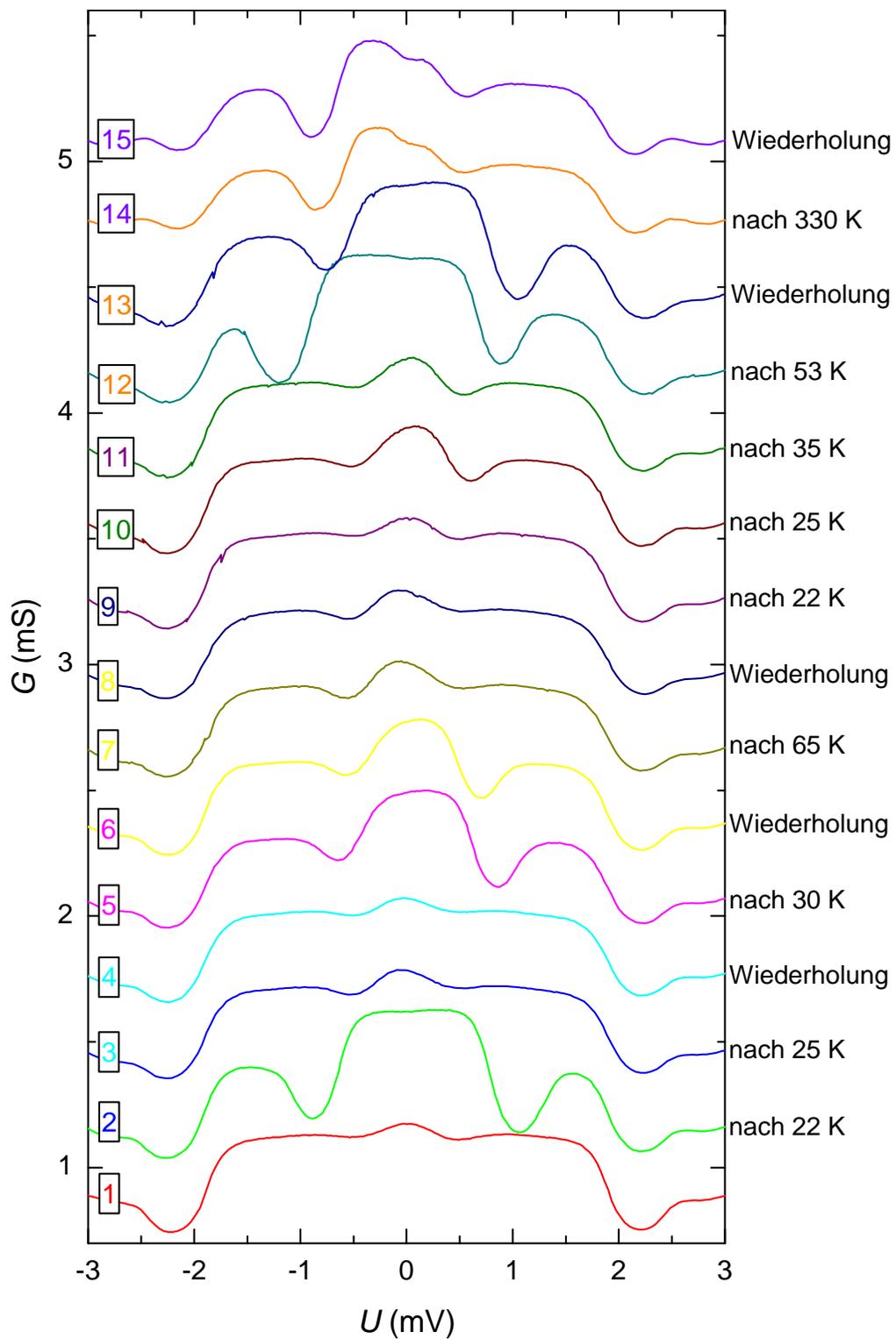
**Abbildung 8.23:** Spektren eines (110)-S/F-Kontakts bei verschiedenen Temperaturen. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal um jeweils 0.8 mS verschoben.

<sup>1</sup>Die Skalierung ist zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Verläufe der Widerstandskurven derart gewählt, dass beide Kurven bei 95 K zusammenfallen.

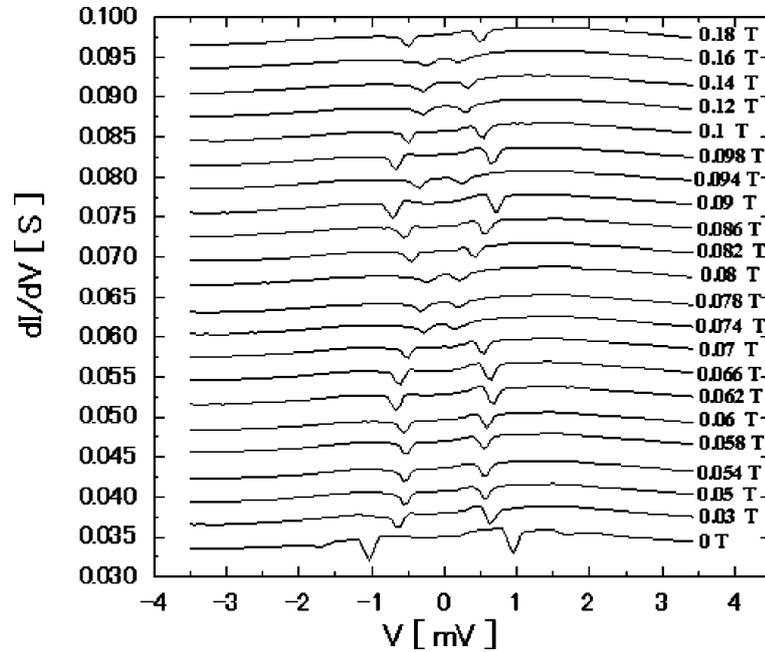
## Statistik

Insgesamt traten die spektralen Merkmale immer bei nahezu derselben Spannung auf. Abbildung 8.24 zeigt 15 Messungen desselben Kontakts im Bereich von  $-3$  mV bis  $3$  mV bei nominell identischen Bedingungen von  $1.5$  K und  $0$  T. Die Probe befand sich allerdings zwischen den Messungen bei höheren Temperaturen, wie in der Abbildung vermerkt ist. Zur Überprüfung wurden einige Messungen bei gleich bleibender Temperatur wiederholt. Während die äußeren Minima bei etwa  $\pm 2.2$  mV in allen Messungen bei derselben Spannung auftreten, weist der Bereich kleinerer Spannungen nach jedem Temperaturzyklus teilweise drastische Unterschiede auf. Es zeigt sich, dass nach nahezu jeder Erhöhung der Temperatur die zwei inneren Minima bei anderen Spannungen auftraten. Bei tiefer Temperatur blieben ihre Positionen gleich, was die wiederholten Messungen in Abbildung 8.24 zeigen. Die Änderung von Position und Ausprägung zeigt allerdings keine Systematik, was an einem direkten Vergleich von Kurve 2 und 12 zu erkennen ist, die nahezu identisch aussehen. Insofern kann nicht von einer, zum Beispiel durch Alterung bedingten, kontinuierlichen Änderung der Merkmale ausgegangen werden. Es scheint sich eher um einen „Fingerabdruck“ zu handeln, also etwa beispielsweise eine spezifische Konfiguration von Streuzentren oder magnetischen Domänen. Ein Vergleich mit der Magnetfeld-Abhängigkeit der von Kashiwaya *et al.* in [345] untersuchten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakte zeigt interessante Parallelen. Bei der in Abbildung 8.25 dargestellten Entwicklung der Spektren für kleine Magnetfelder sind ebenfalls zwei Minima bei Spannungen zwischen etwa  $0.4$  und  $1$  mV zu beobachten, die ihre Position mit wachsendem Feld verändern. Dies ist nur für Felder bis  $180$  mT gezeigt, höhere Felder bis  $7$  T hatten die Leitfähigkeit im gezeigten Spannungsbereich deutlich reduziert, so dass keine Minima mehr beobachtet wurden. Die Erklärung von Sawa *et al.* für das periodische Verhalten der Minima liegt im Aharonov-Bohm-Effekt [348], was jedoch aus den Ergebnissen der hier durchgeführten Messungen nicht unterstützt werden kann. Insbesondere wurde das externe Magnetfeld während der in Abbildung 8.24 gezeigten Messungen nicht verändert. Es ist jedoch denkbar, dass sich die Domänen-Konfiguration des Manganatfilms und damit die Magnetisierung im Bereich der Grenzfläche durch die Variation der Temperatur verändert hat, und so die Lage der Minima beeinflusst hat.

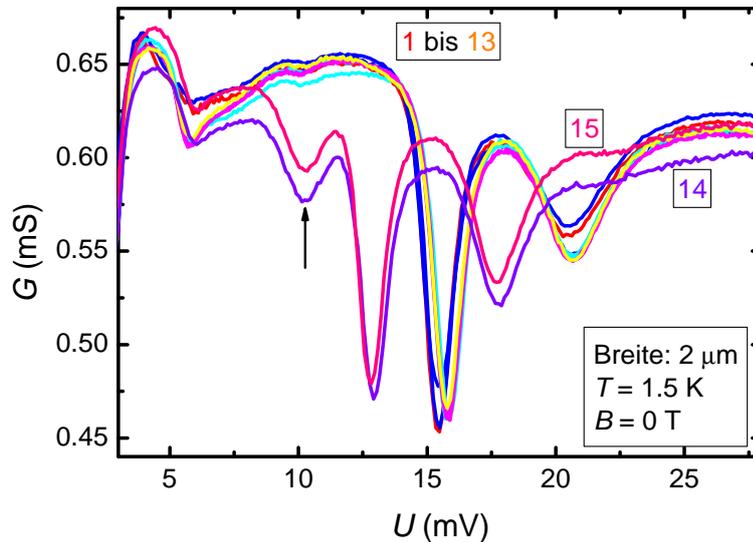
Die Kurven 14 und 15 aus Abbildung 8.24 weichen von der Form der darunter dargestellten Spektren ab. Hier ist das absolute Maximum um  $0.3$  mV zu negativen Spannungen verschoben. Der Grund hierfür liegt vermutlich im Alterungsprozess der Probe, der ab Seite 183 eingehend diskutiert wird. Abbildung 8.26 zeigt dieselben Spektren wie 8.24 im Bereich positiver Spannungen bis  $30$  mV, allerdings ohne vertikale Verschiebung. Während die Spektren 1 bis 13 nahezu keine Unterschiede im gezeigten Spannungsbereich aufweisen, sind die äußeren Minima für die Kurven 14 und 15 um etwa  $2.6$  mV nach innen verschoben. Dies sind auch die einzigen Kurven, bei denen das vorher nur bei negativen Spannungen beobachtete Minimum auch im positiven Bereich auftritt (durch den Pfeil gekennzeichnet).



**Abbildung 8.24:** Fünfzehn Messungen derselben Messbrücke bei nominell denselben Bedingungen von 1.5 K und 0 T. Die Spektren 2 bis 15 sind vertikal um jeweils 0.3 mS gegenüber der vorherigen Kurve verschoben.



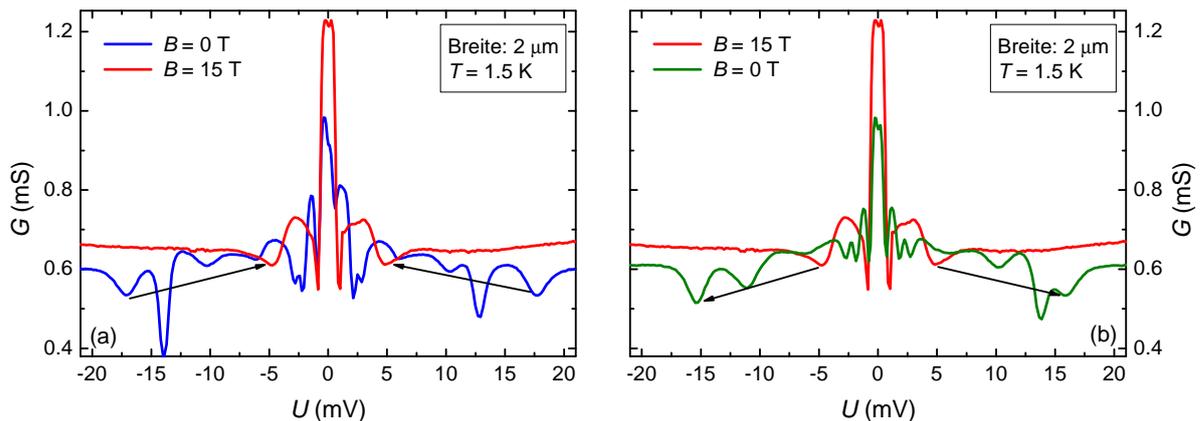
**Abbildung 8.25:** Leitwertspektren eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakts bei Magnetfeldern zwischen 0 bis 180 mT. Der Abstand der Minima verändert sich periodisch mit dem angelegten Magnetfeld (aus [345]).



**Abbildung 8.26:** Spektren aus Abbildung 8.24 in einem erweiterten Spannungsbereich ohne vertikale Verschiebung. Die Kurven 14 und 15 weisen eine deutliche Verschiebung der äußeren Minima gegenüber den Spektren 1–13 auf.

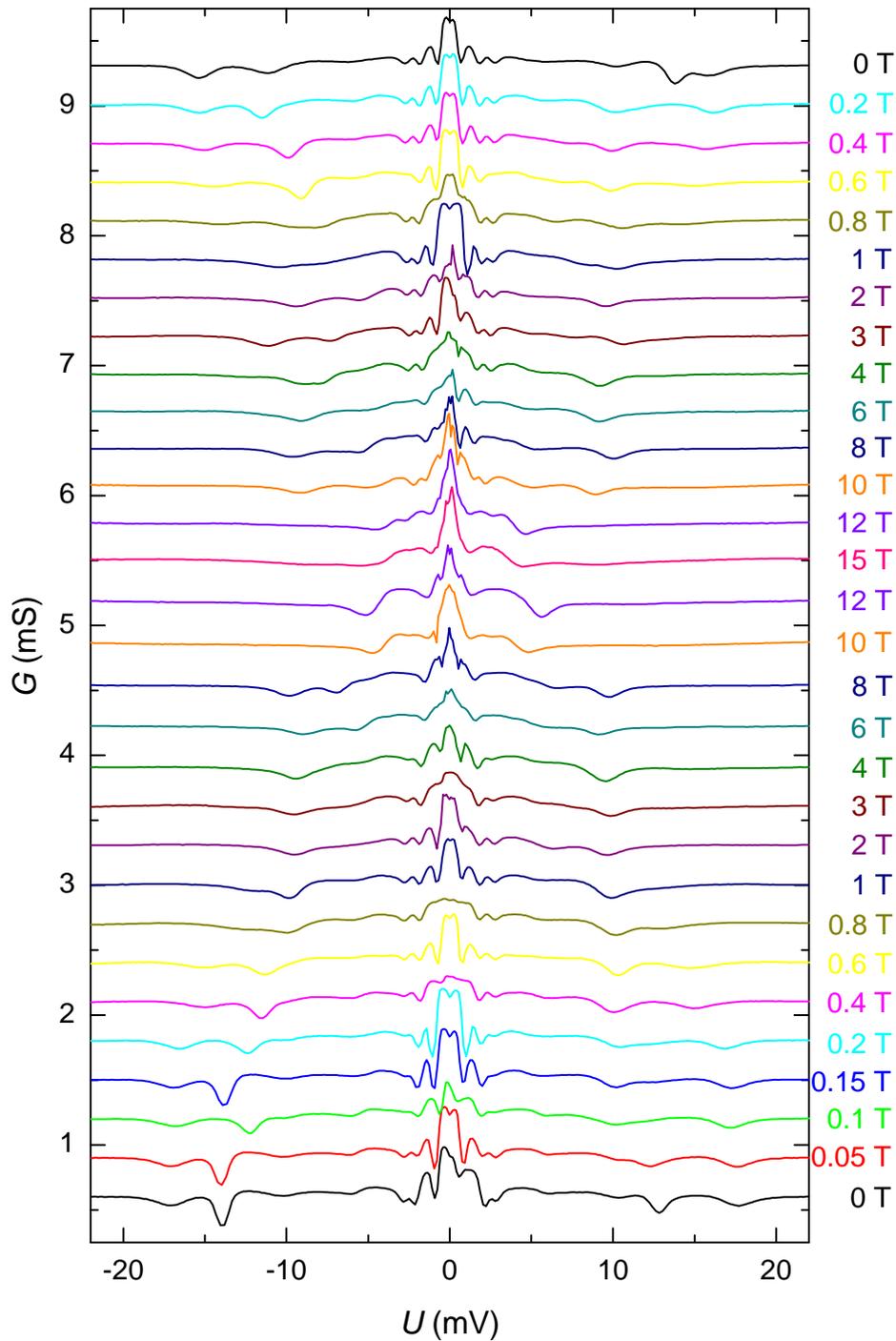
### Magnetfeldabhängigkeit

Die in den Abbildungen 8.27 und 8.28 dargestellten Messungen des S/F-Kontakts wurden mit zur Filmebene parallel ausgerichtetem Feld durchgeführt. Messungen mit zur  $c$ -Achse parallelem Magnetfeld konnten nicht mehr durchgeführt werden, da sich die Merkmale der Spektren nach einigen Temperaturzyklen stark verändert hatten. Die Gründe hierfür werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Während der Messungen fiel auf, dass insbesondere die drei Maxima bei  $U = 0$  und etwa  $\pm 0.5$  mV bei jedem Abkühlvorgang und nach jeder Feldänderung verschieden ausgeprägt waren. Dies könnte mit einem starken Einfluss der Flusslinien-Konfiguration im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film auf den Transport in Verbindung stehen. Eine weitere Ursache könnte die Konfiguration der Domänen im  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Film sein, die sich insbesondere bei Auftau- und Abkühlzyklen leicht modifiziert einstellen könnte. Als weitere Möglichkeit kommt eine Änderung der lokalen Sauerstoff-Stöchiometrie in Frage, was ab Seite 183 im Zusammenhang mit dem Langzeit-Verhalten der Probe diskutiert wird. Die Abhängigkeit der spektralen Merkmale vom



**Abbildung 8.27:** Tunnelspektren eines (110)-S/F-Kontakts bei 1.5 K. (a) bei Magnetfeldern von 0 und 15 T, (b) bei 15 und 0 T.

Magnetfeld konnte bis 15 T gemessen werden. Abbildung 8.28 zeigt die Entwicklung der Spektren mit steigendem Magnetfeld von unten nach oben von 0 bis 15 T und zurück nach 0 T bei 1.5 K. In der Abbildung wurden alle Spektren bis auf das unterste zur besseren Übersicht um jeweils 0.3 mS vertikal verschoben. Wie sich zeigt, verändern die äußeren Minima mit wachsendem Feld ihre Position zu kleineren Spannungen. Bei 15 T bleibt neben den Minima noch das zentrale Maximum bei  $U = 0$ , es ist sogar höher als bei  $B = 0$  T, wie auch der direkte Vergleich der Kurven bei 0 und 15 T in Abbildung 8.27(a) zeigt. Wird die Stärke des Magnetfelds reduziert, wandern die äußeren Minima wieder weiter auseinander, während die Strukturen dazwischen wiederkehren. Abbildung 8.27(b) zeigt die Kurven bei 15 und 0 T. Allerdings treten die Strukturen nicht wieder exakt bei derselben Spannung auf wie vorher. Außerdem ist die Tiefe der Minima reduziert. Das zentrale Maximum wird kleiner und erreicht denselben Wert wie bei der ersten Messung

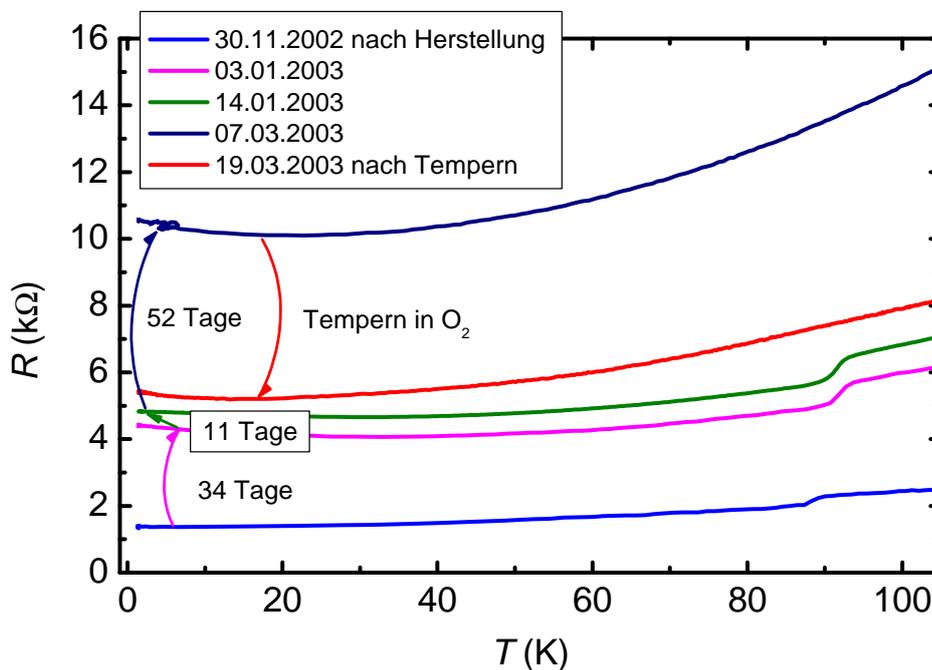


**Abbildung 8.28:** Spektren des S/F-Kontakts bei Magnetfeldern von 0 bis 15 T und zurück bis 0 bei einer Temperatur von 1.5 K. Alle Spektren bis auf das Unterste sind zur besseren Übersicht um jeweils 0.3 mS vertikal verschoben.

im Nullfeld. Dieses Verhalten widerspricht der Annahme eines Einflusses der Flusslinien- oder Domänenkonfiguration. Nach Anlegen eines Magnetfeldes von 15 T sollten beispielsweise alle Domänen des Manganatfilms identisch ausgerichtet sein. Es ist anzunehmen, dass diese Konfiguration bei einer Temperatur von 1.5 K auch nach Abschalten des Magnetfeldes erhalten bleibt.

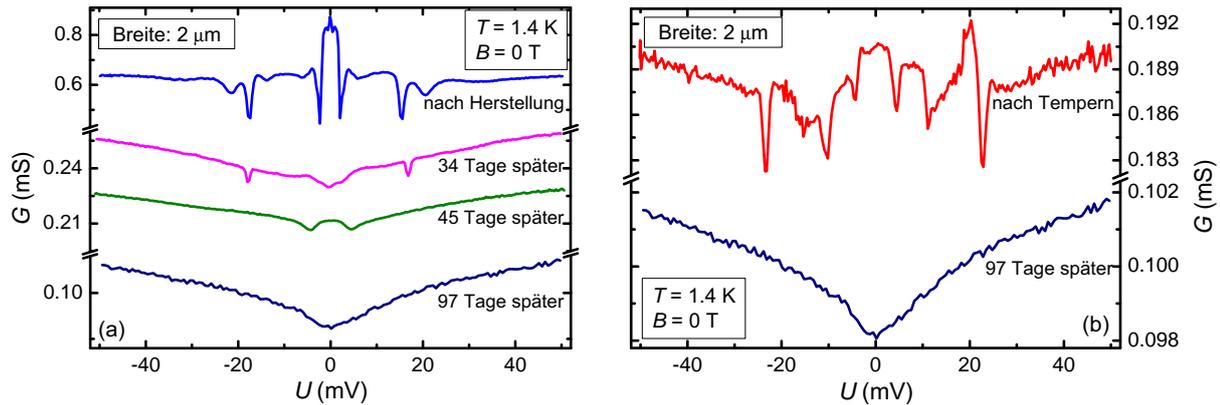
### Langzeitverhalten

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt wurde, zeigten die Proben nach unterschiedlichen Zeiträumen Anzeichen eines Alterungsprozesses, der hauptsächlich auf einer Änderung der Sauerstoff-Stöchiometrie beruhen dürfte. Besonders betroffen waren Proben, die nach ihrer Präparation über eine transparente Grenzfläche verfügten und bereits ausführlich diskutiert wurden. Abbildung 8.29 zeigt die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur zu verschiedenen Zeitpunkten. Die untere Kurve entspricht der aus Abbildung 8.22. Sowohl der Absolutwert des Widerstands, als auch der qualitative Verlauf der Abhängigkeit änderte sich in einem Zeitraum von Wochen zunehmend. Der Widerstand bei 1.5 K hatte sich nach 34 Tagen etwa verdreifacht ( $1.4 \text{ k}\Omega \rightarrow 4.4 \text{ k}\Omega$ ) und es entwickelte sich ein Anstieg des Widerstands bei Temperaturen unterhalb von etwa 30 K. Dieses Merk-



**Abbildung 8.29:** Zeitliche Entwicklung des Verlaufs der Widerstandskurven. Es ist eine signifikante Zunahme des absoluten Widerstands zu erkennen. Außerdem entwickelt sich ein Wiederanstieg bei Temperaturen unterhalb von etwa 30 K. Tempern der Probe bei  $600^\circ\text{C}$  in Sauerstoff konnte den Widerstand wieder deutlich erniedrigen, allerdings wurde das ursprüngliche Niveau nicht mehr erreicht.

mal zeigte sich in allen anderen präparierten  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakten, die Tunnelverhalten aufwiesen. Zusätzlich hat sich die Form der Leitfähigkeitsspektren im Laufe der Zeit vollständig verändert, wie in Abbildung 8.30(a) dargestellt ist. Es konnten nahezu keine spektralen Merkmale mehr beobachtet werden. Es trat nun außerdem die aus typischen Tunnelspektren bekannte, mit zunehmender Spannung steigende



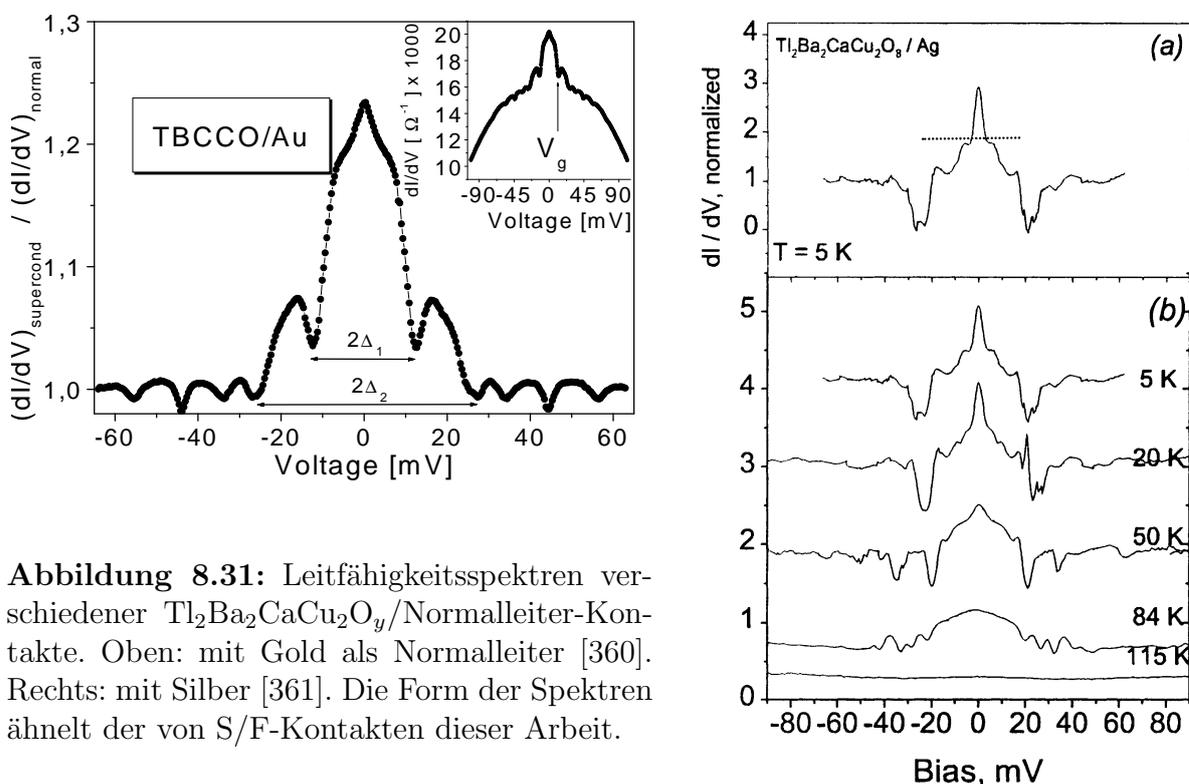
**Abbildung 8.30:** (a) Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeits-Spektren. Nach 97 Tagen waren fast keine spektralen Merkmale mehr zu beobachten. Außerdem zeigte das Spektrum den für Tunnelkontakte typischen Hintergrund. (b) Spektren vor und nach einem Temper-Prozess bei  $600^\circ\text{C}$  in Sauerstoff.

Hintergrundleitfähigkeit auf. Dies ist an der untersten Kurve in Abbildung 8.30(a) gut zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in der lokalen Sauerstoff-Stöchiometrie an der Grenzfläche liegen. Da sich die Probe während der Messungen nicht permanent bei tiefen Temperaturen befand, sondern zum Beispiel für die Widerstandskurven bis zu Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur geheizt wurde, scheint eine Änderung der Sauerstoff-Stöchiometrie wahrscheinlich. Diese Vermutung wird auch durch die Tatsache erhärtet, dass ein Tempern der Probe bei  $600^\circ\text{C}$  bei 1 bar Sauerstoff für 24 Stunden die Form des Leitfähigkeits-Spektrums wieder signifikant veränderte. Dies ist in Abbildung 8.30(b) im Vergleich zum oberen Tunnelspektrum aus 8.30(a) gezeigt. Die Leitfähigkeit des Kontakts ist wieder angestiegen und es sind wieder spektrale Merkmale zu erkennen. Die Form des Spektrums weist deutliche Parallelen zur ursprünglichen auf. Insbesondere treten die äußeren Minima bei nahezu denselben Spannungen auf. Daran ist der signifikante Einfluss der Sauerstoff-Stöchiometrie auf die Transporteigenschaften zu erkennen.

## Literaturdaten

Der Vergleich mit Messungen anderer Arbeitsgruppen ist schwierig, da es kaum Untersuchungen an dem hier verwendeten S/F-System gibt. In den wenigen Experimenten wurden

hauptsächlich Tunnelkontakte untersucht. Eine Ausweitung des Vergleichs auf Daten zu S/N-Kontakten und Punktkontakt-Spektren erscheint möglich, da der Einfluss des Ferromagneten auf die spektralen Merkmale nicht feststeht. So wurden zum Beispiel von Štrbík *et al.* in [360] Messungen an  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Au}$ -Kontakten gezeigt. Im Gegensatz zu den ebenfalls untersuchten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -Kontakten, die typische Tunnelkontakte waren, handelte es sich um Andreev-Kontakte mit hochtransparenter Grenzfläche. Die Autoren führen dies auf die größere Stabilität der Oberfläche des  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  zurück. Hier scheint sich keine sauerstoffdefizitäre Schicht an der Oberfläche zu bilden, deren halbleitende Eigenschaften zur Bildung einer Tunnelbarriere führen, wie dies bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  typischerweise der Fall ist. Abbildung 8.31 zeigt im linken Graphen ein Andreev-Spektrum, in dem nahezu dieselben spektralen Merkmale auftreten, wie in den hier untersuchten S/F-Systemen. Die Autoren interpretieren die beobachteten Minima

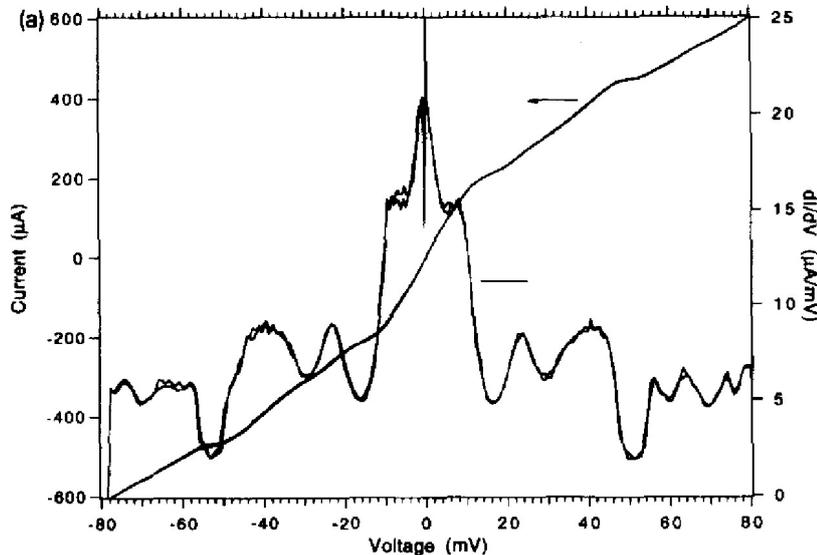


**Abbildung 8.31:** Leitfähigkeitsspektren verschiedener  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Normalleiter}$ -Kontakte. Oben: mit Gold als Normalleiter [360]. Rechts: mit Silber [361]. Die Form der Spektren ähnelt der von S/F-Kontakten dieser Arbeit.

als Auswirkung verschiedener Phasen des  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ -Films an der Grenzfläche. So tritt innerhalb des Bereichs  $|U| < \Delta_1$  die für Andreev-Kontakte typische Erhöhung der Leitfähigkeit auf, ebenso innerhalb des mit  $2\Delta_2$  gekennzeichneten Bereichs. Für die S/F-Kontakte wäre dies ebenfalls möglich. Hier könnte die Überlagerung mehrerer Leitungskanäle das gemessene Spektrum ergeben.

An planaren  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ -Kontakten haben Giubileo *et al.* [361] ähnliche Spektren gemessen, die im rechten Teil von Abbildung 8.31 gezeigt sind. Der deutliche Abfall der Leitfähigkeit bei etwa 20 mV wird als Signatur der Energielücke interpretiert, unterhalb dieser Spannung dominiert die Andreev-Reflexion den Ladungstransport. Wie die

Entwicklung der Spektren mit steigender Temperatur im unteren Teil von 8.31 zeigt, verschwinden die Strukturen bei der Sprungtemperatur, die in den untersuchten Proben bei etwa 104 K lag. Die beobachteten Minima verschieben sich mit steigender Temperatur zu kleineren Spannungen. Das scharfe Maximum bei  $U = 0$  wird auf einen Anteil des Stromtransports innerhalb der  $ab$ -Ebene zurückgeführt, der durch die Rauigkeit der ansonsten  $c$ -achsenorientierten  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ -Filme verursacht wird. Eine ähnliche Konstellation ist auch bei den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten mit dünner  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere denkbar. Wie bereits angesprochen, könnten Kurzschlüsse durch die Barriere für hochtransparente Leitungskanäle verantwortlich sein. Parallel dazu ist ein Tunnelstrom durch die dünne Barriere selbst nicht auszuschließen.



**Abbildung 8.32:** Punktkontakt-Spektrum eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalls. Gemessen wurde mit einer Au-Spitze, die parallel zur  $ab$ -Ebene der Probe ausgerichtet war (aus [362]).

Auch Punktkontakt-Messungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen haben ähnliche Spektren ergeben. Abbildung 8.32 zeigt ein Spektrum, das mit einer parallel zur  $ab$ -Ebene orientierten Au-Spitze gemessen wurde [362]. Zur Interpretation der Messdaten vermuten die Autoren das Auftreten mehrerer, paralleler Leitfähigkeitskanäle, bei denen es sich sowohl um Tunnel-, als auch Andreev-Kontakte handelt. So wird die Erhöhung der Leitfähigkeit unterhalb von 8 mV als Folge von Andreev-Reflexion innerhalb der Energielücke interpretiert. Bei größeren Spannungen dominieren die Tunnelkanäle die Leitfähigkeit. Die auftretenden Extrema werden analog zu Punktkontakt-Messungen an  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  [363] als Phononen-Peaks interpretiert. Die Form des Spektrums weist große Ähnlichkeit mit denen am S/F-System gemessenen auf. Allerdings treten die spektralen Merkmale bei deutlich höheren Spannungen auf, so dass eine Interpretation in dieser Richtung bei den vorliegenden Ergebnissen kaum sinnvoll erscheint.

### 8.2.4 Zusammenfassung

- Bei Kontakten mit dünner Barriere wurde Andreev-Verhalten beobachtet.
- Dies könnte wie bei den S/N-Kontakten an Kurzschlüssen in der Barriere liegen.
- Das Tunnelspektrum weist symmetrisch zur Nullspannung liegende Minima auf, die mit steigender Temperatur verschwinden. Oberhalb von 60 K wird lediglich eine konstante Hintergrundleitfähigkeit beobachtet.
- Im Magnetfeld werden die Minima zu kleineren Spannungen verschoben während ihre Ausprägung abnimmt. Der zentrale Peak wird durch das Magnetfeld höher.
- Nach Abschalten des Magnetfelds ist die Form des Spektrums vergleichbar mit der ersten Nullfeldmessung.
- Die innersten Minima treten bei jedem Abkühlen bei anderen Spannungen auf.
- Die Sauerstoff-Stöchiometrie an der Grenzfläche hat einen starken Einfluss auf die Transporteigenschaften. Es zeigte sich mit der Zeit ein Übergang von Andreev- zu Tunnelverhalten, was sich im Verschwinden der Minima und dem Auftreten einer spannungsabhängigen Hintergrundleitfähigkeit bemerkbar macht.
- Dieser Prozess ist reversibel. Nach Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre sind wieder Minima zu beobachten, das Spektrum weist deutliche Ähnlichkeiten mit dem ursprünglichen auf.



---

## Zusammenfassung und Ausblick

---

Die vorliegende Arbeit hatte zum einen das Ziel, einen Präparationsprozess für Heterostrukturen aus Hochtemperatur-Supraleitern und dotierten Manganaten beziehungsweise nicht-magnetischen Metallen zu entwickeln. Mit entsprechend präparierten Proben sollten die an Grenzflächen in diesen Heterostrukturen auftretenden Effekte untersucht werden. Im Hinblick auf die theoretischen Vorhersagen ist vor allem ein Vergleich der beiden Kontaktarten wichtig, um den Einfluss der magnetischen Austauschwechselwirkung auf den Transport zu verstehen. In der Theorie nimmt die Leitfähigkeit in Supraleiter/Ferromagnet-Kontakten mit Grenzflächen hoher Transparenz durch die Spinpolarisation innerhalb der Energielücke ab, statt wie bei Supraleiter/Normalleiter-Kontakten durch Andreev-Reflexion zu zunehmen. Bei Kontakten mit isolierender Barriere wird das häufig beobachtete Maximum bei der Fermi-Energie durch die ferromagnetische Elektrode unterdrückt, im Fall vollständiger Spinpolarisation verschwindet es sogar ganz. Prinzipiell ist es möglich, mit diesen Effekten die Spinpolarisation eines ferromagnetischen Materials zu bestimmen. Mit klassischen Supraleitern und metallischen Ferromagneten sind bereits mit der Theorie übereinstimmende experimentelle Ergebnisse erzielt worden.

Aufgrund der in Kapitel 6 diskutierten Vorteile gegenüber planaren Kontakten wurden Kontakte in Rampengeometrie untersucht, da hier die anisotropen Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter durch Kopplung der Elektroden in der  $ab$ -Ebene vorteilhaft genutzt werden können. Wie bereits viele Veröffentlichungen zu Rampenkontakten mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  gezeigt haben, ist ein fundiertes Verständnis der Vorgänge bei der Herstellung zur Optimierung der Kontakte notwendig. So wurde im Rahmen dieser Arbeit das Ätzen der Rampe besonders intensiv untersucht. Der Ionenstrahl schädigt die Kristallstruktur an der Oberfläche der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode und führt zu einer signifikanten Verschlechterung der Kontakteigenschaften. Mit dem in Kapitel 6 beschriebenen Herstellungsprozess können qualitativ hochwertige Rampenoberflächen präpariert werden. Den wichtigsten Beitrag für die Verbesserung der Oberflächenqualität leistet der zusätzliche Reinigungsschritt mit Sauerstoff-Ionen bei hohen Temperaturen. Im Fall der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakte konnte die Qualität der Grenzfläche durch Verwendung des Manganats als untere Elektrode noch weiter verbessert werden.

Mit dem verwendeten Herstellungsprozess ist es möglich, Kontakte mit und ohne künstliche Barriere zu präparieren. Das Wachstum der Barriere auf der Rampenober-

fläche stellt ein interessantes Forschungsgebiet für zukünftige Arbeiten dar. Obwohl es mit dem gewählten Barrierenmaterial  $\text{SrTiO}_3$  gelungen ist, Tunnelkontakte herzustellen, erscheint die Wahl nicht optimal. Die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Kontakte könnte mit anderen Barrierenmaterialien verbessert werden. Allerdings ist die Anzahl der möglichen Materialien bei den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{I}/\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten auf Oxide eingeschränkt, da hier epitaktisches Wachstum aller Komponenten erforderlich ist. Nach den Untersuchungen von Hentges *et al.* [217] scheint  $\text{ZrO}_2$  eine aussichtsreiche Alternative zu sein. Bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{I}/\text{Au}$ -Kontakten hingegen wären auch in metallischen Tunnelkontakten eingesetzte Materialien, wie zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , verwendbar.

Die Präparation von Kontakten unterschiedlicher Barrieren-Transparenz wurde mit dem optimierten Herstellungsprozess erfolgreich durchgeführt. Bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{I}/\text{Au}$ -Kontakten wurde erstmals in Rampengeometrie ein ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfelds aufgespaltener Peak bei  $U = 0$  beobachtet. Innerhalb der in Abschnitt 2.4.3 vorgestellten, quasiklassischen Theorie ist dies ein Hinweis auf einen Zustand mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie in Hochtemperatur-Supraleitern. Bei hohen Magnetfeldern oberhalb von 10 T trat innerhalb des aufgespaltenen Peaks ein kleines Maximum bei  $U = 0$  auf, das schon an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ -Kontakten beobachtet wurde. Die Klärung der Ursache steht noch aus. Bei Proben mit dünner Barriere wurde ein durch Andreev-Reflexion bestimmtes Transportverhalten beobachtet. In diesen Proben traten außergewöhnlich hohe Nullspannungs-Maxima auf, deren Ursache in Streuung an Verunreinigungen oder in der schlechten Leitfähigkeit der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Elektrode im normalleitenden Zustand liegen kann.

Bei Kontakten aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  bildet sich an der Grenzfläche eine intrinsische Barriere, so dass auch Proben ohne  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere Tunnelcharakteristika aufwiesen. Aufgrund ihres starken Einflusses auf die Transporteigenschaften der dotierten Manganate sind Verspannungen an der Grenzfläche eine mögliche Erklärung für die beobachteten Effekte [132]. Bei einer Unterdrückung des Doppelaustauschs innerhalb der verspannten Schicht ist die Bildung einer isolierenden Barriere denkbar [357]. Ein Einfluss der Supraleitung auf die Transporteigenschaften dieser Kontakte war im Allgemeinen nicht zu erkennen. Ebenso standen die in Tunnelspektren auftretenden Maxima bei  $U = 0$  nicht mit der Supraleitung im Zusammenhang, da sie auch oberhalb der Sprungtemperatur noch beobachtet wurden. Gebundene Andreev-Zustände können also als Ursache ausgeschlossen werden. Auch die im Rahmen des Modells von Anderson und Appelbaum beschriebene Kondo-Streuung an magnetischen Verunreinigungen kann die Eigenschaften des Maximums nicht vollständig erklären, insbesondere weil es im Magnetfeld keine Zeeman-Aufspaltung zeigt. Wie bei den Supraleiter/Normalleiter-Kontakten wurden Proben mit dünner  $\text{SrTiO}_3$ -Barriere präpariert, die eine transparente Grenzfläche aufwiesen. In den Leitfähigkeitsspektren traten neben einem Maximum bei  $U = 0$  mehrere, zum Nullpunkt symmetrische, Minima auf, deren Struktur eine große Ähnlichkeit zu Messungen an Punktkontakt-Spektren besaß. Bei diesen Kontakten war der Einfluss der lokalen Sauerstoff-Stöchiometrie an der Grenzfläche besonders deutlich zu beobachten. Nach einigen Temperaturzyklen zeigte sich typisches Tunnelverhalten. Durch Tempern in Sauerstoff

bei 600°C war es möglich, das ursprüngliche Spektrum teilweise wieder herzustellen.

Zur weiteren Verbesserung der Kontakteigenschaften haben sich im Laufe der Arbeit neue Ansatzpunkte ergeben. Während die Rauigkeit der Rampenoberfläche bereits ausreichend gering zur Präparation der Kontakte ist, können ohne detaillierte Kenntnisse der Kristallstruktur im Rampenbereich keine endgültigen Aussagen über die Qualität der Grenzfläche getroffen werden. Untersuchung mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) können hier zu einem tieferen Verständnis beitragen. Insbesondere die Schädigung durch den Ionenstrahl und der Effekt der Reinigung mit Sauerstoff-Ionen kann so besser untersucht werden. Während der Einfluss der Argon-Ionen auf die Kristallstruktur bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bereits in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht wurde, ist der Effekt auf die Manganate noch ungeklärt. Mit TEM-Untersuchungen wäre es zusätzlich möglich, Informationen über die Natur der intrinsischen Tunnelbarriere bei den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakten zu erlangen. Für das noch nicht ausreichend untersuchte Wachstum der künstlichen Barrieren auf der Rampenoberfläche sind zusätzlich Untersuchungen mittels Raster-Kraft-Mikroskopie von großer Wichtigkeit. Mit leitfähigen AFM-Spitzen wäre es zudem möglich, die Korrelation von Oberflächenstruktur und lokaler Leitfähigkeit zu untersuchen, um so die Homogenität der Barriere beziehungsweise der Rampenoberfläche zu erhalten. Als technische Weiterentwicklung wäre vor allem die Verlegung der Sauerstoff-Reinigung in die Depositionskammer zu nennen, wodurch die Grenzflächen der Kontakte *in-situ* hergestellt würden. Die obere Elektrode könnte dann im Fall der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kontakte unmittelbar nach der Reinigung erfolgen.

Für die weitere Untersuchung der Eigenschaften von Grenzflächen in den hier vorgestellten Systemen wäre zusätzlich zu den technologischen Verbesserungen eine Verkleinerung der Strukturbreite von Vorteil. Während die in dieser Arbeit durch konventionelle Lithographie hergestellten Kontakte Flächen zwischen 0.2 und  $2 \mu\text{m}^2$  aufwiesen, könnten durch die Verwendung von Elektronenstrahl-Lithographie bis zu einer Größenordnung kleinere Messbrücken hergestellt werden. Eine damit einhergehende Verbesserung der Homogenität könnten die Reproduzierbarkeit erhöhen und systematische Zusammenhänge der Messergebnisse aufdecken.

Durch die Flexibilität der Rampengeometrie ist es möglich, nicht nur Grenzflächen zu untersuchen, sondern auch Josephson-Kontakte zu präparieren. Dies ist einer der wichtigsten Gründe für die Entwicklung und Optimierung der Rampenkontakte, da sich aus Josephson-Kontakten elektronische Schaltungen realisieren lassen. Die Herausforderung bei der Entwicklung ist eine hohe Reproduzierbarkeit mit hinreichend kleiner Streuung der Kontaktparameter, sowohl in einem Schaltkreis, als auch zwischen verschiedenen Bauelementen. Die Verwendung künstlicher Barrieren aus  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  hat nicht die erforderlichen Kriterien erfüllen können [139–141]. Ein anderer Ansatz besteht in einer gezielten Schädigung der Rampenoberfläche mittels Ionenbeschusses („interface engineering“) [142]. Dadurch bildet sich eine Barriere, deren Eigenschaften sich im Hinblick auf

die Optimierung der Kontaktparameter besser kontrollieren lassen. Mit diesem Prozess ist eine deutlich geringere Variation der Kontakteigenschaften erreicht worden. Mittlerweile ist es gelungen eine Streuung von  $1\sigma = 7.9\%$ , für 100 Kontakte bei 4.2 K mit integrierter Erdungsebene zu erreichen [144], was für die erfolgreiche Präparation digitaler Schaltkreise ausreichend gering ist. So gibt es bereits erste Erfolge bei der Herstellung einfacher Bauelemente mit Josephson-Rampentechnologie. In [148] zum Beispiel, wird von der erfolgreichen Herstellung eines RS-Flip-Flops berichtet, das bei einer Temperatur von 55 K arbeitet. Hier bieten sich in Zukunft vielfältige Möglichkeiten für neue Forschungsprojekte.

Der Rampenkontakt lässt sich auch zur Untersuchung neuartiger Materialsysteme einsetzen. Ein interessanter Ansatz ist in [364, 365] zu finden. Die in Rampengeometrie präparierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}/\text{Nb}$ -Kontakte ( $s$ - $d_{x^2-y^2}$ -Kontakte) zeigen eine Josephson-Kopplung und lassen sich in festkörperbasierten Qubits<sup>1</sup> zur Quanteninformationsverarbeitung nutzen. Die in [366] vorgeschlagene Realisierung eines Qubits basiert auf dieser Art von Josephson-Kontakten aus  $s$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleitern. Auch in anderen Qubits sind  $s$ - $d_{x^2-y^2}$ -Kontakte einsetzbar, da sich je nach gewählter Orientierung der Grenzfläche zwischen den Elektroden ein 0- oder  $\pi$ -Josephson-Kontakt bildet. Ein so genanntes Phasen-Qubit besteht aus drei Josephson-Kontakten, die in einem Ring hintereinander geschaltet sind. Es benötigt eine Verschiebung der Phase um  $\pi$ , wozu zum Beispiel extern eingekoppelter magnetischer Fluss verwendet werden kann. Eine weniger störungsanfällige Realisierung beinhaltet einen  $\pi$ -Josephson-Kontakt, der die Phase des Systems ebenfalls im  $\pi$  verschiebt. Dazu eignen sich  $s$ - $d_{x^2-y^2}$ -Kontakte. Da sich mit der Rampengeometrie auch gewöhnliche Josephson-Kontakte herstellen lassen, scheint ein nahezu vollständig oxidbasiertes Qubit möglich.

Die Präparation magnetischer Tunnelkontakte ist ein weiteres Forschungsgebiet, in dem die Rampengeometrie neue Möglichkeiten eröffnet. Insbesondere die auch in dieser Arbeit untersuchten dotierten Manganate eignen sich für den Rampenprozess. So könnten zum Beispiel magnetoresistive Bauelemente hergestellt werden, indem zwei Manganat-Filme durch eine isolierende Barriere getrennt werden. Diese Art von Tunnelkontakten wird bisher stets in planarer Kontaktgeometrie präpariert, da durch die kubische Kristallstruktur keine Anisotropie der Materialparameter auftritt, die eine Kopplung in der  $ab$ -Ebene erforderlich machen. Allerdings ist es sehr aufwändig die planaren Kontakte bis auf kleine Größen zu skalieren, da sich die Kontaktierung der oberen Schicht als schwierig erweist. Bei der Rampengeometrie ist die Kontaktfläche lediglich durch die Filmdicke und die Breite der lithographisch definierten Messbrücken bestimmt und somit wesentlich einfacher skalierbar.

---

<sup>1</sup>Abk. Quantum Bit, ein Bit in der Quanteninformationsverarbeitung.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] A. A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957).
- [2] R. P. Hübener, M. Liu und N. Schopohl, Phys. Jour. **12**, 23 (2003).
- [3] V. L. Ginzburg und L. D. Landau, Zh. Eksperim. Theor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- [4] L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **7**, 627 (1937).
- [5] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 147 (1960).
- [6] P. M. Tedrow und R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **26**, 191 (1971).
- [7] J. Nicol, S. Shapiro und P. H. Smith, Phys. Rev. Lett. **5**, 461 (1960).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [9] R. Meservey und P. M. Tedrow, Phys. Rev. Lett. **25**, 1270 (1970).
- [10] R. Meservey und P. M. Tedrow, Phys. Rep. **238**, 173 (1994).
- [11] H. Meissner, Phys. Rev. **109**, 686 (1958).
- [12] T. M. Klapwijk, G. E. Blonder und M. Tinkham, Physica B **109/110**, 1657 (1982).
- [13] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling*, Oxford University Press, New York, 1985.
- [14] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [15] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Benjamin, New York, 1966.
- [16] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Krieger Publishing, Malabar, Florida, 1975.
- [17] A. F. Andreev, Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964).
- [18] K. Mendelssohn und J. L. Olsen, Phys. Rev. **80**, 859 (1950).
- [19] N. Zavaritsky, Sov. Phys. JETP **11**, 1207 (1960).
- [20] J. K. Hulm, Phys. Rev. **90**, 1116 (1953).

- [21] S. Strässler und P. Wyder, Phys. Rev. Lett. **10**, 225 (1963).
- [22] G. E. Blonder, M. Tinkham und T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- [23] P. G. de Gennes und D. Saint-James, Phys. Lett. **4**, 151 (1963).
- [24] S. Kashiwaya und Y. Tanaka, Rep. Prog. Phys. **63**, 1641 (2000).
- [25] R. Kümmel, Z. Phys. **218**, 472 (1969).
- [26] G. B. Arnold, J. Low Temp. Phys. **59**, 143 (1985).
- [27] G. Kieselmann, Phys. Rev. B **35**, 6762 (1987).
- [28] P. C. van Son, H. van Kemper und P. Wyder, Phys. Rev. B **37**, 5015 (1988).
- [29] C. C. Tsuei und J. R. Kirtley, Rev. Mod. Phys. **72**, 969 (2000).
- [30] R. C. Dynes, V. Narayanamurti und J. P. Garno, Phys. Rev. Lett. **41**, 1509 (1978).
- [31] C. Bruder, Phys. Rev. B **41**, 4017 (1990).
- [32] A. Furusaki und M. Tsukada, Sol. Stat. Commun. **78**, 299 (1991).
- [33] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi und K. Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4555 (1995).
- [34] C.-R. Hu, Phys. Rev. Lett. **72**, 1526 (1994).
- [35] J. Yang und C.-R. Hu, Phys. Rev. B **50**, 16766 (1994).
- [36] V. Ambegaokar, P. G. de Gennes und R. Rainer, Phys. Rev. A **9**, 2676 (1974).
- [37] J. Hara und K. Nagai, Prog. Theor. Phys. **76**, 1237 (1986).
- [38] Y. Nagato, K. Nagai und J. Hara, J. Low Temp. Phys. **93**, 33 (1993).
- [39] M. Matsumoto und H. Shiba, J. Phys. Soc. Jap. **64**, 1703 (1995).
- [40] M. Matsumoto und H. Shiba, J. Phys. Soc. Jap. **64**, 3384 (1995).
- [41] M. Matsumoto und H. Shiba, J. Phys. Soc. Jap. **64**, 4867 (1995).
- [42] M. Matsumoto und H. Shiba, J. Phys. Soc. Jap. **65**, 2194 (1996).
- [43] M. Sigrist und T. M. Rice, Rev. Mod. Phys. **67**, 503 (1995).
- [44] M. Sigrist, D. B. Bailey und R. B. Laughlin, Phys. Rev. Lett. **74**, 3249 (1995).
- [45] M. Fogelström, D. Rainer und J. A. Sauls, Phys. Rev. Lett. **79**, 281 (1997).
- [46] K. Kuboki und M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jap. **65**, 361 (1996).
- [47] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Yamashiro und S. Kashiwaya, Phys. Rev. B **57**, 7997 (1998).
- [48] Y. Nagato, S. Higashitani, K. Yamada und K. Nagai, J. Low Temp. Phys. **103**, 1 (1996).
- [49] R. N. Hall, J. H. Racette und G. Ehrenreich, Phys. Rev. Lett. **4**, 456 (1960).
- [50] A. G. Chynoweth, R. A. Logan und D. E. Thomas, Phys. Rev. **125**, 877 (1962).
- [51] R. A. Logan und J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **13**, 404 (1964).

- [52] A. F. G. Wyatt, Phys. Rev. Lett. **13**, 401 (1964).
- [53] J. M. Rowell und L. Y. L. Shen, Phys. Rev. Lett. **17**, 15 (1966).
- [54] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett **17**, 95 (1966).
- [55] J. A. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. **17**, 91 (1966).
- [56] J. Kondo, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **32**, 37 (1964).
- [57] L. Y. L. Shen und J. M. Rowell, Phys. Rev. **165**, 566 (1968).
- [58] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, S. F. C. T. Ambrose, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry und J. M. D. Coey, Science **282**, 85 (1998).
- [59] M. J. M. de Jong und C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. **74**, 1657 (1995).
- [60] A. I. Larkin und Y. N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965).
- [61] P. Fulde und R. A. Ferrel, Phys. Rev. **135**, A550 (1964).
- [62] A. I. Buzdin, L. N. Bulaevskii und S. V. Panyukov, JETP Lett. **35**, 178 (1982).
- [63] Z. Radovic, L. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin und J. R. Clem, Phys. Rev. B **38**, 2388 (1988).
- [64] A. I. Buzdin und M. Y. Kupriyanov, JETP Lett. **52**, 487 (1990).
- [65] Z. Radović, M. Ledvij, L. Dobrosavljević-Grujić, A. I. Buzdin und J. R. Clem, Phys. Rev. B **44**, 759 (1991).
- [66] A. I. Buzdin und M. Y. Kupriyanov, JETP Lett. **53**, 321 (1991).
- [67] M. Bozovic und Z. Radović, Phys. Rev. B **66**, 134524 (2002).
- [68] J. S. Jiang, D. Davidovic, D. H. Reich und C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **74**, 314 (1995).
- [69] T. Mühge, N. N. Garif'yanov, Y. V. Goryunov, G. G. Khaliullin, L. R. Tagirov, K. Westerholt, I. A. Garifullin und H. Zabel, Phys. Rev. Lett. **77**, 1857 (1996).
- [70] J. Aarts, J. M. E. Geers, E. Brück, A. A. Golubov und R. Coehoorn, Phys. Rev. B **56**, 2779 (1997).
- [71] E. A. Demler, G. B. Arnold und M. R. Beasley, Phys. Rev. B **55**, 15174 (1997).
- [72] L. Lazar, K. Westerholt, H. Zabel, L. R. Tagirov, Y. V. Goryunov, N. N. Garif'yanov und I. A. Garifullin, Phys. Rev. B **61**, 3711 (2000).
- [73] V. V. Ryazanov, A. V. Veretennikov, V. A. Oboznov, A. Y. Rusanov, V. A. Larkin, A. A. Golubov und J. Aarts, Physica C **341-348**, 1613 (2000).
- [74] T. Kontos, M. Aprili, J. Lesueur und X. Grisson, Phys. Rev. Lett. **86**, 304 (2001).
- [75] V. V. Ryazanov, V. A. Oboznov, A. Y. Rusanov, A. V. Veretennikov, A. A. Golubov und J. Aarts, Phys. Rev. Lett. **86**, 2427 (2001).
- [76] A. S. Sidorenko, V. I. Zdravkov, A. A. Prepelitsa, C. Helbig, Y. Luo, S. Gsell, M. Schreck, S. Klimm, S. Horn, L. R. Tagirov und R. Tidecks, Physica B **329-333**, 1359 (2003).
- [77] Y. A. Izyumov, Y. N. Proshin und M. G. Khusainov, Phys. Usp. **45**, 109 (2002).

- [78] V. V. Ryazanov, V. A. Oboznov, A. V. Veretennikov, A. Y. Rusanov, A. A. Golubov und J. Aarts, *Usp. Fiz. Nauk* **171**, 81 (2001).
- [79] L. N. Bulaevskii, V. V. Kuzii und A. A. Sobyenin, *JETP Lett.* **25**, 290 (1977).
- [80] A. V. Andreev, A. I. Buzdin und R. M. O. III, *Phys. Rev. B* **43**, 10124 (1991).
- [81] J.-X. Zhu, B. Friedman und C. S. Ting, *Phys. Rev. B* **59**, 9558 (1999).
- [82] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, N. Yoshida und M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **60**, 3572 (1999).
- [83] H. X, J. S. Moodera und R. Meservey, *Phys. Rev. B* **42**, 8235 (1990).
- [84] Y. Tanaka und S. Kashiwaya, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3451 (1995).
- [85] I. Žutić und O. T. Valls, *Phys. Rev. B* **60**, 6320 (1999).
- [86] J.-X. Zhu und C. S. Ting, *Phys. Rev. B* **61**, 1456 (2000).
- [87] N. Stefanakis, *Phys. Rev. B* **64**, 224502 (2001).
- [88] X. D. Wu, D. Dijkamp, S. B. Ogale, A. Inam, E. W. Chase, P. F. Miceli, C. C. Chang, J. M. Tarascon und T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 861 (1987).
- [89] J. R. Cooper, S. D. Obertelli, A. Carrington und J. W. Loram, *Phys. Rev. B* **44**, 12086 (1991).
- [90] H. Claus, M. Braun, A. Erb, K. Röhberg, B. Runsch, H. Wühl, G. Bräuchle, P. Schweig, G. Müller-Vogt und H. v. Löhneysen, *Physica C* **198**, 42 (1992).
- [91] Y. K. Worthington, W. J. Gallagher und T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
- [92] A. Kapitulnik, M. R. Beasley, C. Castellani und C. D. Castro, *Phys. Rev. B* **37**, 537 (1988).
- [93] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean und M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
- [94] P. M. Grant, R. B. Beyers, E. M. Engler, G. Lim, S. S. P. Parkin, M. L. Ramirez, V. Y. Lee, A. Nazzal, J. E. Vazquez und R. J. Savoy, *Phys. Rev. B* **35**, 7242 (1987).
- [95] S. B. Qadri, L. E. Toth, M. Osofsky, S. Lawrence, D. U. Gubser und S. A. Wolf, *Phys. Rev. B* **35**, 7235 (1987).
- [96] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Serge, K. Zhang und M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- [97] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam und J. B. Wachtman, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1193 (1988).
- [98] X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, C. C. Chang, E. W. Chase, P. Barbour, J. M. Tarascon und B. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 754 (1988).
- [99] R. Bormann und J. Nölting, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2148 (1989).
- [100] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus und W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [101] R. Feenstra, T. B. Lindner, J. D. Budai und M. D. Galloway, *J. Appl. Phys.* **69**, 6569 (1991).

- [102] B. Dam, N. J. Koeman, J. H. Rector, B. Stäuble-Pümpin und U. P. R. Griessen, *Physica C* **261**, 1 (1996).
- [103] J. M. Huijbregtse, B. Dam, J. H. Rector und R. Griessen, *J. Appl. Phys.* **86**, 6528 (1999).
- [104] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. M. B. Stäuble-Pümpin und R. Griessen, *Nature* **399**, 439 (1999).
- [105] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank und H. Rogalla, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 1547 (1999).
- [106] J. M. Huijbregtse, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klaassen, R. Elberse, J. H. Rector und R. Griessen, *Phys. Rev. B* **62**, 1338 (2000).
- [107] J. Huijbregtse, *Growth, Defect Structure and Critical Currents in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Thin Films*, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 2001.
- [108] J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, A. Szepielow, J. H. Hector, B. Dam, R. Griessen, B. J. Kooi und J. T. M. de Hosson, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 395 (2002).
- [109] R. K. Singh und D. Kumar, *Mat. Sci. Eng. R* **22**, 113 (1998).
- [110] R. Wördenweber, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, R86 (1999).
- [111] J. F. Annett, N. Goldenfeld und S. R. Renn, *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, Seite 571 ff, World Scientific Singapore, 1990.
- [112] D. J. Scalapino, *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995).
- [113] D. A. Bonn und W. N. Hardy, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Seite 7 ff, World Scientific Singapore 1996, 1996.
- [114] D. J. V. Harlingen, *Pev. Mod. Phys.* **67**, 515 (1995).
- [115] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun und M. B. Ketchen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593 (1994).
- [116] L. Alff, A. Beck, R. Gross, A. Marx, S. Kleefisch, T. Bauch, H. Sato, M. Naito und G. Koren, *Phys. Rev. B* **58**, 11197 (1998).
- [117] L. Alff, S. Kleefisch, U. Schoop, M. Zittartz, T. Kemen, T. Bauch, A. Marx und R. Gross, *Eur. Phys. J. B* **5**, 423 (1998).
- [118] G. H. Jonker und J. H. van Santen, *Physica XVI* **3**, 337 (1950).
- [119] J. H. van Santen und G. H. Jonker, *Physica XVI* **7-8**, 599 (1950).
- [120] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [121] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy und W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [122] R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [123] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh und L. H. Chen, *Science* **1994**, 413 (1994).
- [124] M. B. Salamon und M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).

- [125] Y. Tokura und Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mat.* **1**, 200 (1999).
- [126] A. J. Millis, P. B. Littlewood und B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [127] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh und T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [128] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa und M. Y. A. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [129] G. Koster, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3729 (1999).
- [130] T. Ohnishi, K. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, M. Yoshimoto und H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2531 (1999).
- [131] J. Schuler, Dissertation, TU München, 2004.
- [132] J. Klein, *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*, Dissertation, Universität zu Köln, 2001.
- [133] P. K. Larsen und P. J. Dobson, *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [134] M. G. Lagally und D. E. Savage, *MRS Bulletin XVIII(1)*, 1993.
- [135] I. Bozovic und J. N. Eckstein, *MRS Bulletin XX*, Seite 32, 1995.
- [136] W. Braun, Applied RHEED, in *Springer Tracts in Modern Physics 154*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [137] U. Schoop, *Heteroepitaxie von Übergangsmetalloxiden in Rampenkontakt-Geometrie*, Dissertation, Universität zu Köln, 2000.
- [138] R. B. Laibowitz, R. H. Koch, A. Gupta, G. Koren, W. J. Gallagher, V. Fogliette, B. Oh und J. M. Viggiano, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 686 (1990).
- [139] B. D. Hunt, M. G. Forrester, J. Talvacchio, J. D. McCambridge und R. M. Young, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3805 (1996).
- [140] W. H. Mallison, S. J. Berkowitz, A. S. Hirahara, M. J. Neal und K. Char, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3808 (1996).
- [141] T. Satoh, M. Hidaka und S. Tahara, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3141 (1999).
- [142] B. H. Moeckly und K. Char, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2526 (1997).
- [143] T. Satoh, J. G. Wen, M. Hikada, S. Tahara, N. Koshizuka und S. Tanaka, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 88 (2000).
- [144] Y. Soutome, T. Fukazawa, K. Saitoh, A. Tsukamoto und K. Takagi, *IEICE Trans. on Electronics* **E85**, 759 (2002).
- [145] N. Missert, T. E. Harvey, R. H. Ono und C. D. Reintsema, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1690 (1993).
- [146] S. Miura, W. Hattori, T. Satoh, M. Hidaka, S. Tahara und J. S. Tsai, *Extended Abstracts 5th ISEC*, 240 (1995).
- [147] H. Terai, M. Hidaka, T. Satoh und S. Tahara, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2690 (1997).

- [148] W. K. Park, H. J. Lee, J. I. Kye, J. H. Yun, S.-M. Lee, S. H. Moon und B. Oh, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 147 (2001).
- [149] K. K. Likharev und V. K. Semenov, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1**, 3 (1991).
- [150] C. L. Jia, M. I. Faley, U. Poppe und K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3635 (1995).
- [151] Y. Yang, J. Gao, J. L. Sun, T. C. Chui und L. Li, *Physica C* **300**, 151 (1998).
- [152] J. Gao, Y. Yang und J. L. Sun, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3145 (1999).
- [153] M. D. Strikovskiy und A. Engelhardt, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2918 (1996).
- [154] A. Engelhardt, R. Dittmann und A. I. Braginski, *Phys. Rev. B* **59**, 3815 (1999).
- [155] M. I. Faley, U. Poppe, H. Soltner, C. L. Jia, M. Siegel und K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2138 (1993).
- [156] D. H. A. Blank und H. Rogalla, *J. Mater. Res.* **12**, 2952 (1997).
- [157] M. F. Yan, R. L. Barns, H. M. O'Bryan Jr., P. K. Gallagher, R. C. Sherwood und S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 532 (1987).
- [158] R. L. Barns und R. A. Laudise, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1373 (1987).
- [159] N. P. Bansal und A. L. Sandkuhl, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 323 (1988).
- [160] H. Behner, K. Rührschopf, G. Wedler und W. Rauch, *Physica C* **208**, 419 (1993).
- [161] J. G. Wen, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Satoh, M. Hidaka und S. Tahara, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2470 (1999).
- [162] B. H. Moeckly, K. Char, Y. Huang und K. L. Merkle, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3358 (1999).
- [163] B. H. Moeckly, K. Char, Y. Huang und K. L. Merkle, *Appl. Supercond.* **6**, 317 (1999).
- [164] A. Fujimaki, K. Kawai, N. Hayashi, M. Horibe, M. Maruyama und H. Hayakawa, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3436 (1999).
- [165] A. Fujimaki, M. Horibe, K. Kawai, N. Hayashi, G. Matsuda, Y. Inagaki und H. Hayakawa, *The 1999 International Workshop on Superconductivity* , 203 (1999).
- [166] M. Horibe, Y. Inagaki, G. Matsuda, N. Hayashi, K. Kawai, M. Maruyama, A. Fujimaki und H. Hayakawa, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 726 (1999).
- [167] M. Horibe, N. Hayashi, K. Kawai, M. Maruyama, A. Fujimaki und H. Hayakawa, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3378 (1999).
- [168] J.-K. Heinsohn, R. H. Hadfield und R. Dittmann, *Physica C* **326-327**, 157 (1999).
- [169] J. Yoshida, S. Inoue, H. Sugiyama und T. Nagano, *Physica C* **335**, 226 (2000).
- [170] K. Saitoh, Y. Soutome, T. Fukazawa, Y. Tarutani und K. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2606 (2000).
- [171] M. Horibe, T. Ito, Y. Inagaki, K. Ohnishi, G. Matsuda, Y. Yoshinaga, M. Maruyama, A. Fujimaki und H. Hayakawa, *Physica C* **357-360**, 1424 (2001).
- [172] T. Satoh, J.-G. Wen, M. Hidaka, S. Tahara, N. Koshizuka und S. Tanaka, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 770 (2001).

- [173] T. Makita, K. Toma, K. Ishikawa, H. Zama, T. Utagawa, U. Kawabe und K. Tanabe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 155 (2001).
- [174] M. Horibe, T. Ito, Y. Inagaki, G.-I. Matsuda, A. Fujimaki und H. Hayakawa, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 159 (2001).
- [175] J. Yoshida, S. Inoue, H. Sugiyama und T. Nagano, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 784 (2001).
- [176] G. Y. Sung und J. Kim, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 151 (2001).
- [177] J.-K. Heinsohn, R. Dittmann, J. R. Contreras, J. Scherbel, A. Klushin und M. Siegel, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 795 (2001).
- [178] Y. Soutome, R. Hanson, T. Fukazawa, K. Satoh, A. Tsukamoto, Y. Tarutani und K. Takagi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 163 (2001).
- [179] J.-K. Heinsohn, R. Dittmann, J. R. Contreras, J. Scherbel, A. Klushin, M. Siegel, C. L. Jia, S. Golubov und M. Y. Kupryanov, *J. Appl. Phys.* **89**, 3852 (2001).
- [180] J.-K. Heinsohn, R. Dittmann, J. R. Contreras, E. Goldobin, A. M. Klushin, D. Hagedorn, R. Pöpel, R. Dolata, F.-I. Buchholz und J. Niemeyer, *J. Appl. Phys.* **90**, 4623 (2001).
- [181] J. Gao, J. L. Sun und W. H. Tang, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 497 (2001).
- [182] H. Shimakage, R. H. Ono, L. R. Vale und Z. Wang, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 4032 (2001).
- [183] H. Wakana, S. Adachi, M. Horibe, Y. Ishimaru, O. Horibe und Y. Tarutani, *Physica C* **378-381**, 1353 (2002).
- [184] Y. Wu, Y. Ishimaru, H. Wakana, S. Adachi, Y. Tarutani und K. Tanabe, *J. Appl. Phys.* **92**, 4571 (2002).
- [185] Y. Ishimaru, Y. Wu, O. Horibe, H. Tano, T. Suzuki, M. H. Y. Yoshida and, H. Wakana, S. Adachi, Y. Takahashi, Y. Oshikubo, H. Sugiyama, M. Iiyama, Y. Tarutani und K. Tanabe, *Physica C* **378-381**, 1327 (2002).
- [186] H. Wakana, S. Adachi, H. Sugiyama, Y. Takahashi, T. Sugano, M. Horibe, Y. Ishimaru, Y. Tarutani und K. Tanabe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 595 (2003).
- [187] Y. Ishimaru, Y. Wu, T. Suzuki, M. Horibe, O. Horibe, H. Wakana, S. Adachi, Y. Tarutani und K. Tanabe, *Physica C* **392-396**, 1373 (2003).
- [188] S. Adachi, H. Wakana, Y. Wu, Y. Ishimaru, Y. Tarutani und K. Tanabe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 877 (2003).
- [189] H. Wakana, S. Adachi, A. Kamitani, H. Sugiyama, T. Sugano, M. Horibe, Y. Ishimaru, Y. Tarutani und K. Tanabe, *Physica C* **392-396**, 1322 (2003).
- [190] T. Satoh, M. Maruyama und M. Hidaka, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 791 (2003).
- [191] J. Yoshida, H. Katsuno, K. Nakayama, S. Inoue und T. Nagano, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 599 (2003).
- [192] H. Wakana, S. Adachi, H. Sugiyama, M. Horibe, Y. Ishimaru, Y. Tarutani und K. Tanabe, *Physica C* **392-396**, 1362 (2003).
- [193] T. Suzuki, Y. Ishimaru, M. Horibe, O. Horibe, H. Wakana, S. Adachi, Y. Oshikubo, Y. Tarutani, U. Kawabe und K. Tanabe, *Physica C* **392-396**, 1378 (2003).

- [194] A. H. Sonnenberg, I. Oomen, H. Hilgenkamp, G. J. Gerritsma und H. Rogalla, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 200 (2001).
- [195] T. Hato, N. Harada, Y. Ishimaru, A. Yoshida und N. Yokoyama, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 936 (2001).
- [196] K. Saitoh, Y. Soutome, T. Fukazawa, Y. Tarutani und K. Takagi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 791 (2001).
- [197] J. H. Park, J. H. Kim, G. Y. Sung, C. H. Kim, K. R. Jung, J. H. Kang und T. S. Hahn, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 932 (2001).
- [198] M. Hidaka, N. Ando, T. Satoh und S. Tahara, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 986 (2001).
- [199] D. Cassel, R. Dittmann, B. Kuhlmann, M. Siegel, T. Ortlepp, H. Toepfer und F. H. Uhlmann, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 483 (2002).
- [200] K. Saitoh, Y. Soutome, T. Fukazawa und K. Takagi, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 280 (2002).
- [201] M. Maruyama, M. Hidaka und T. Satoh, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 401 (2003).
- [202] Y. Tarutani, H. Sugiyama und K. Tanabe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 417 (2003).
- [203] T. Hato, Y. Ishimaru, N. Harada, M. Horibe, A. Yoshida, Y. Tarutani, K. Tanabe und N. Yokoyama, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 397 (2003).
- [204] D. Cassel, T. Ortlepp, K. S. Ilin, G. Pickartz, B. Kuhlmann, R. Dittmann, H. Toepfer, A. M. Klushin, M. Siegel und F. H. Uhlmann, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 409 (2003).
- [205] M. Schonecke, *Rampenkontakte auf Basis von Hochtemperatur-Supraleitern mit magnetischen Barrieren*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1998.
- [206] F. Herbstritt, *Ladungstransport und Rauschen in submikrometer-strukturierten Korngrenzenkontakten aus  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Dissertation, Universität zu Köln, 2001.
- [207] R. S. List, A. J. Arko, Z. Fisk, S.-W. Cheong, S. D. Conradson, J. D. Thompson, C. B. Pierce, D. E. Peterson, R. J. Bartlett, N. D. Shinn, J. E. Schirber, B. W. Veal, A. P. Paulikas und J. C. Campuzano, *Phys. Rev. B* **38**, 11966 (1988).
- [208] J. C. Campuzano, G. Jennings, L. B. M. Faiz, B. W. Veal, J. Z. Liu, A. P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, R. S. List, A. J. Arko und R. J. Bartlett, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2308 (1990).
- [209] J. Lesueur, L. H. Greene, W. L. Feldmann und A. Inam, *Physica C* **191**, 325 (1992).
- [210] R. Krupke und G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4634 (1999).
- [211] Y. Dagan und G. Deutscher, *Phys. Rev. B* **64**, 092509 (2001).
- [212] M. Covington und L. H. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, 12440 (2000).
- [213] M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L. H. Greene, F. Xu, J. Zhu und C. A. Mirkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 277 (1997).
- [214] J. Zhu, C. A. Mirkin, R. M. Braun und N. Winograd, *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 5126 (1998).

- [215] J. E. Ritchie, W. R. Murray, K. Kernshan, V. Diaz, L. Tran und J. T. McDevitt, *J. Amer. Chem. Soc.* **121**, 7447 (1999).
- [216] F. Xu, J. Zhu und C. A. Mirkin, *Langmuir* **16**, 2169 (2000).
- [217] P. J. Hentges, G. Westwood, H. Aubin, W. G. Klemperer und L. H. Greene, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 801 (2003).
- [218] V. W. Day, W. G. Klemperer und M. M. Pafford, *Inorg. Chem.* **40**, 5738 (2001).
- [219] W. F. Brinkman, R. C. Dynes und J. M. Rowell, *J. Appl. Phys.* **41**, 1915 (1970).
- [220] F. Mezei, *Phys. Lett.* **25A**, 534 (1967).
- [221] A. F. G. Wyatt und D. J. Lythall, *Phys. Lett.* **25A**, 541 (1967).
- [222] J. E. Christopher, R. V. Coleman, A. Isin und R. C. Morris, *Phys. Rev.* **172**, 485 (1968).
- [223] G. I. Rochlin und P. K. Hansma, *Phys. Rev. B* **2**, 1460 (1970).
- [224] M. F. Muldoon, R. A. Dragoset und R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **20**, 416 (1979).
- [225] W. J. McMillan und J. Mochel, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 556 (1981).
- [226] R. T. Collins, J. Lambe und T. C. McGill, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 533 (1984).
- [227] J. R. Kirtley, *Int. J. Mod. Phys. B* **4**, 201 (1990).
- [228] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, S. I. Park, C. C. Chi, J. Rozen und M. W. Hafer, *Phys. Rev. B* **35**, 7216 (1987).
- [229] S. Pan, K. W. Ng, A. L. de Lozanne, J. M. Tarascon und L. H. Greene, *Phys. Rev. B* **35**, 7220 (1987).
- [230] H. R. Zeller und I. Giaever, *Phys. Rev.* **181**, 789 (1969).
- [231] J. M. Valles Jr., R. C. Dynes, A. M. Cucolo, M. Gurvitch, L. F. Schneemeyer, J. P. Garno und J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **44**, 11986 (1991).
- [232] J. R. Kirtley und D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 798 (1990).
- [233] H. Monien, D. Pines und M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **43**, 258 (1991).
- [234] J. R. Kirtley, S. Washburn und D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **45**, 336 (1992).
- [235] A. Plecenik, M. Grajcar und P. Seidel, *Pro. of the 21st Int. Conf. on Low Temp. Phys.* , 1333 (1996).
- [236] M. Grajcar, A. Plecenik, P. Seidel, V. Vojtanik und K.-U. Barholz, *Proceedings of the 21st Int. Conf. on Low Temp. Phys.* , 1017 (1996).
- [237] M. Grajcar, A. Plecenik, P. Seidel, V. Vojtanik und K.-U. Barholz, *Phys. Rev. B* **55**, 11738 (1997).
- [238] A. M. Cucolo und R. D. Leo, *Phys. Rev. B* **47**, 2916 (1993).
- [239] A. M. Cucolo, R. D. Leo, P. Romano und M. Carotenuto, *Phys. Rev. B* **49**, 1308 (1994).
- [240] A. M. Cucolo, R. D. Leo, A. Nigro, P. Romano und F. Bobba, *Phys. Rev. B* **54**, R9686 (1996).

- [241] W. Wang, M. Yamazaki, K. Lee und I. Iguchi, *Phys. Rev. B* **60**, 4272 (1999).
- [242] Y. Dagan, A. Kohen, G. Deutscher und A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **61**, 7012 (2000).
- [243] K. Shibata, M. Maki, T. Nishizaki und N. Kobayashi, *Physica C* **388-389**, 277 (2003).
- [244] M. Suzuki, H. Inoue und L. Rinderer, *Phys. Rev. B* **41**, 7217 (1990).
- [245] J. Liu, A. M. Goldman, Y. C. Chang und P. Z. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2195 (1991).
- [246] A. M. Cucolo, R. D. Leo, P. Romano und G. Balestrino, *Physica C* **180**, 208 (1991).
- [247] H. J. Tao, A. Clang, F. Lu und E. L. Wolf, *Phys. Rev. B* **45**, 10622 (1992).
- [248] Q. Huang, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray, J. Z. Liu und H. Claus, *Phys. Rev. B* **40**, 9366 (1989).
- [249] R. Escudero, E. Guarner und F. Morales, *Physica C* **166**, 15 (1990).
- [250] M. Suzuki, K. Anagawa, Y. Yamada und T. Watanabe, *Physica C* **388-389**, 295 (2003).
- [251] A. Sharoni, O. Millo, A. Kohen, Y. Dagan, R. Beck, G. Deutscher und G. Koren, *Phys. Rev. B* **65**, 134526 (2002).
- [252] V. Ambegaokar und B. I. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1364 (1969).
- [253] C. M. Falco, W. H. Parker, S. E. Trullinger und P. K. Hansma, *Phys. Rev. B* **10**, 1865 (1997).
- [254] G. E. Blonder und M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **27**, 112 (1983).
- [255] J. A. Appelbaum, *Phys. Rev.* **154**, 633 (1967).
- [256] D. J. Lythall und A. F. G. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1361 (1968).
- [257] E. L. Wolf und D. L. Losee, *Phys. Rev. B* **2**, 3660 (1970).
- [258] R. Wilkins, M. Amman, R. E. Soltis, E. Ben-Jacob und R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. B* **41**, 8904 (1990).
- [259] H. L. Edwards, D. J. Derro, A. L. Barr, J. T. Markert und A. L. de Lozanne, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1387 (1995).
- [260] S. Kashiwaya, M. Koyanagi, M. Matsuda und K. Kajimura, *Physica B* **194-196**, 2119 (1994).
- [261] M. Nantoh, M. Kawasaki, T. Hasegawa, K. Fujito, W. Yamaguchi, H. Koinuma und K. Kitazawa, *Physica C* **242**, 277 (1995).
- [262] S. Tanaka, E. Ueda, M. Sato, K. Tamasaku und S. Uchida, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 1476 (1995).
- [263] L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, H. Ihara, Y. Tanaka, M. Koyanagi und K. Kajimura, *Phys. Rev. B* **55**, R14757 (1997).
- [264] S. Ueno, S. Kashiwaya, N. Terada, M. Koyanagi, Y. Tanaka und K. Kajimura, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2081 (1998).
- [265] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, N. Terada, M. Koyanagi, S. Ueno, L. Alff, H. Takashima, Y. Tanuma und K. Kajimura, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2034 (1998).

- [266] Q. Chen und K.-W. Ng, *Phys. Rev. B* **45**, 2569 (1992).
- [267] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus und M. Strasik, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2542 (1998).
- [268] K. Suzuki, K. Ichimura, K. Nomura und S. Takekawa, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 616 (1999).
- [269] J. Kane, Q. Chen und K.-W. Ng, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 128 (1994).
- [270] A. K. Gupta und K.-W. Ng, *Phys. Rev. B* **58**, R8901 (1998).
- [271] A. Sharoni, G. Koren und O. Millo, *Eurphys. Lett.* **54**, 675 (2001).
- [272] S. Misra, S. Oh, D. J. Hornbaker, T. DiLuccio, J. N. Eckstein und A. Yazdani, *Phys. Rev. B* **66**, R100510 (2002).
- [273] S. Kashiwaya und Y. Tanaka, *Phys. Rev. B* **51**, 1350 (1995).
- [274] J. Y. T. Wei, C. C. Tsuei, P. J. M. van Bentum, Q. Xiong, C. W. Chu und M. K. Wu, *Phys. Rev. B* **57**, 3650 (1998).
- [275] W. Wang, I. Iguchi, M. Yamazaki und K. Lee, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 545 (1999).
- [276] I. Iguchi, W. Wang und M. Yamazaki, *Physica C* **335**, 190 (2000).
- [277] I. Iguchi, W. Wang, M. Yamazaki, Y. Tanaka und S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **62**, R6131 (2000).
- [278] I. Iguchi, T. Imaizumi, T. Kawai, Y. Tanaka und S. Kashiwaya, *IEICE Trans. Electron.* **E85-C**, 789 (2002).
- [279] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi und K. Kajimura, *Phys. Rev. B* **53**, 2667 (1996).
- [280] G. Deutscher, Y. Dagan, A. Kohen und R. Krupke, *Physica C* **341-348**, 1629 (2000).
- [281] A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Obara, H. Yamasaki, M. Koyanagi, N. Yoshida und Y. Tanaka, *Physica C* **339**, 287 (2000).
- [282] R. Beck, A. Kohen, G. Leibovitch, H. Castro und G. Deutscher, *J. Low Temp. Phys.* **131**, 445 (2003).
- [283] M. Gurvitch, J. M. Valles Jr., A. M. Cucolo, R. C. Dynes, J. P. Garno, L. F. Schneemeyer und J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1008 (1989).
- [284] S. C. Sanders, S. E. Russek, C. C. Clickner und J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2232 (1994).
- [285] S. C. Sanders, S. E. Russek, C. C. Clickner und J. W. Ekin, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 2404 (1995).
- [286] M. Covington, F. Xu, C. A. Mirkin, W. L. Feldmann und L. H. Greene, *Czech. J. Phys.* **46**, 1341 (1996).
- [287] M. Aprili, M. Covington, E. Paraoanu, B. Niedermeier und L. H. Greene, *Phys. Rev. B* **57**, R8139 (1998).
- [288] M. Aprili, E. Badica und L. H. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4630 (1999).
- [289] A. Plecenik, V. Štrbík, Š. Chromik, M. Zuzčák und Š. Beňačka, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1180 (2000).
- [290] Y. Dagan und G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177004 (2001).

- [291] S. Sinha und K.-W. Ng, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2078 (1998).
- [292] H. Aubin, L. H. Greene, S. Jian und D. G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 177001 (2002).
- [293] B. Welter, *Tunnelspektroskopie an  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Korngrenzenkontakten*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 2000.
- [294] A. M. Cucolo, R. C. Dynes, J. M. Valles Jr. und L. F. Schneemeyer, *Physica C* **179**, 69 (1991).
- [295] A. M. Cucolo, C. Noce und A. Romano, *Phys. Rev. B* **46**, 5864 (1992).
- [296] P. Richter, *Tunnelspektroskopische Untersuchungen an  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Josephson-Korngrenzen-Kontakten*, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996.
- [297] Y. S. Barash, A. A. Svidzinsky und H. Burkhardt, *Phys. Rev. B* **55**, 15282 (1997).
- [298] L. H. Greene, P. Hentges, H. Aubin, M. Aprili, E. Badica, M. Covington, M. M. Pafford, G. Westwood, W. G. Klemperer, S. Jian und D. G. Hinks, *Physica C* **387**, 162 (2003).
- [299] E. Farber, S. Djordjevic, N. Bomtempo, O. Durand, J. P. Contour und G. Deutscher, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 515 (1999).
- [300] R. B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5188 (1998).
- [301] Y. Dagan, R. Krupke und G. Deutscher, *Europhys. Lett.* **51**, 116 (2000).
- [302] Y. Dagan, R. Krupke und G. Deutscher, *Phys. Rev. B* **62**, 146 (2000).
- [303] L. H. Greene, M. Covington, M. Aprili und E. Paraoanu, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2021 (1998).
- [304] J. Lesueur, X. Grison, M. Aprili und T. Kontos, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 539 (1999).
- [305] L. H. Greene, M. Aprili, M. Covington, E. Badica, D. E. Pugel, H. Aubin, Y.-M. Xia, M. B. S. A. S. Jain und D. G. Hinks, *Physica C* **341-348**, 1633 (2000).
- [306] L. H. Greene, M. Covington, M. Aprili, E. Badica und D. E. Pugel, *Physica B* **280**, 159 (2000).
- [307] J. Geerk, X. X. Xi und G. Linker, *Z. Phys. B* **73**, 329 (1988).
- [308] A. Kohen, G. Leibovitch und G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207005 (2003).
- [309] Y. Ohashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 823 (1996).
- [310] Y. Tanuma, Y. Tanaka und S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **64**, 214519 (2001).
- [311] A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Kashiwaya, H. Obara, H. Yamasaki, M. Koyanagi, I. Kurosawa und Y. Tanaka, *Physica C* **357-360**, 294 (2001).
- [312] H. Srikanth und A. K. Raychaudhuri, *Phys. Rev. B* **46**, 14713 (1992).
- [313] Y. DeWilde, N. Miyakawa, P. Guptasarma, M. Iavarone, L. Ozyuzer, J. F. Zasadzinski, P. Romano, D. G. Hinks, C. Kendziora, G. W. Crabtree und K. E. Gray, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 153 (1998).
- [314] Z.-Z. Li, H.-J. Tao, Y. Xuan, Z.-A. Ren, G.-C. Che und B.-R. Zhao, *Phys. Rev. B* **66**, 064513 (2002).

- [315] F. Laube, G. Goll, H. v. Löhneysen, M. Fogelström und F. Lichtenberg, Phys. Rev. Lett. **84**, 1595 (2000).
- [316] C. Wälti, H. R. Ott, Z. Fisk und J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **84**, 5616 (2000).
- [317] G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien und J. M. Byers, Phys. Rev. B **63**, 104510 (2001).
- [318] L. Shan, H. J. Tao, H. Gao, Z. Z. Li, Z. A. Ren, G. C. Che und H. H. Wen, Phys. Rev. B **68**, 144510 (2003).
- [319] G. Sheet, S. Mukhopadhyay und P. Raychaudhuri, cond-mat/0311648 (2003).
- [320] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon, Oxford, 1904.
- [321] Y. V. Sharvin, Sov. Phys. JETP **21**, 655 (1965).
- [322] G. Wexler, Proc. Phys. Soc. **89**, 927 (1966).
- [323] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida und J. C. Davis, Nature **403**, 746 (2000).
- [324] A. Nowack, A. Heinz, F. Oster, D. Wohlleben, G. Güntherodt, Z. Fisk und A. Menovsky, Phys. Rev. B **36**, 2436 (1987).
- [325] Z. Q. Mao, M. M. Rosario, K. D. Nelson, K. Wu, I. G. Deac, P. Schiffer, Y. Liu, K. A. R. T. He und R. J. Cava, Phys. Rev. B **67**, 094502 (2003).
- [326] H. J. H. Smilde, H. Hilgenkamp, G. J. Gerritsma, D. H. A. Blank und H. Rogalla, IEEE Trans. Appl. Supercond. **11**, 501 (2001).
- [327] M. Kasai, T. Ohno, Y. Kanka, Y. Kozono, M. Hanazono und Y. Sugita, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2219 (1990).
- [328] K. Hirata, K. Yamamoto, K. Iijima, J. Takada, T. Terashima, Y. Bando und H. Mazaki, Appl. Phys. Lett. **56**, 683 (1990).
- [329] M. Kasai, Y. Kanke, T. Ohno und Y. Kozono, J. Appl. Phys. **72**, 5344 (1992).
- [330] J. F. Lawler, J. G. Lunney und J. M. D. Coey, Physica C **235-240**, 737 (1994).
- [331] V. A. Vas'ko, K. R. Nikolaev, V. A. Larkin, P. A. Kraus und A. M. Goldman, Appl. Phys. Lett. **73**, 844 (1998).
- [332] V. A. Vas'ko, V. A. Larkin, P. A. Kraus, K. R. Nikolaev, D. E. Grupp, C. A. Nordman und M. A. Goldman, Phys. Rev. Lett. **78**, 1134 (1997).
- [333] A. M. Goldman, V. Vas'ko, P. Kraus, K. Nikolaev und V. A. Larkin, J. Mag. Mag. Mat. **200**, 69 (1999).
- [334] Z. Y. Chen, A. Biswas, I. Žutić, T. Wu, S. B. Ogale, R. L. Greene und T. Venkatesan, Phys. Rev. B **63**, 212508 (2001).
- [335] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh und R. P. Vasquez, Phys. Rev. Lett. **79**, 5150 (1997).
- [336] A. Tiwari und K. P. Rajeev, Phys. Rev. B **60**, 10591 (1999).
- [337] A. B. A. Elizabeth, A. K. Raychaudhuri und H. L. Bhat, Phys. Rev. B **59**, 5368 (1999).
- [338] I. Žutić und O. T. Valls, Phys. Rev. B **61**, 1555 (2000).

- [339] K. Lee, S. Kim, B. Friedman, D. Cha und I. Iguchi, *Physica C* **352**, 135 (2001).
- [340] K. Lee, W. Wang, I. Iguchi, B. Friedman, T. Ishibashi und K. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1149 (1999).
- [341] A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Obara, H. Yamasaki, M. Koyanagi und Y. Tanaka, *Physica B* **284-288**, 493 (2000).
- [342] H. Yamasaki, A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Yamasaki, M. Koyanagi, I. Kurosawa, Y. Tanaka und I. Iguchi, *Physica C* **357-360**, 1610 (2001).
- [343] H. Kashiwaya, A. Sawa, S. Kashiwaya, I. Kurosawa, H. Tsichiura und Y. Tanaka, *Physica C* **378-381**, 364 (2002).
- [344] H. Kashiwaya, A. Sawa, S. Kashiwaya, I. Kurosawa, N. Yoshida und Y. Tanaka, erscheint in *LT 23 Proceedings* (2002).
- [345] H. Kashiwaya, I. Kurosawa, S. Kashiwaya, A. Sawa und Y. Tanaka, *Phys. Rev. B* **68**, 0545273 (2003).
- [346] J. W. Ekin, Y. Xu, S. Mao, T. Venkatesan, D. W. Face, M. Eddy und S. W. Wolf, *Phys. Rev. B* **56**, 13746 (1997).
- [347] Y. Aharanov und D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).
- [348] R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach und R. B. Laibowitz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2696 (1985).
- [349] M. Freamat und K.-W. Ng, *cond-mat/0301081* (2003).
- [350] M. Freamat und K.-W. Ng, *cond-mat/0305446* (2003).
- [351] M. Zareyan, W. Belzig und Y. V. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 308 (2001).
- [352] M. Zareyan, W. Belzig und Y. V. Nazarov, *Phys. Rev. B* **65**, 184505 (2002).
- [353] J. W. Conley und G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **161**, 681 (1967).
- [354] G. D. Mahan und J. W. Conley, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 29 (1967).
- [355] F. Steinrissler, L. C. Davis und C. B. Duke, *Phys. Rev.* **176**, 912 (1968).
- [356] N. Hohn, *Punktkontakt- und Tunnel-Spektroskopie an Hochtemperatur-Supraleitern*, Dissertation, Universität zu Köln, 1991.
- [357] U. Schoop, M. Schonecke, S. Thienhaus, F. Herbsttritt, J. Klein, L. Alff und R. Gross, *Physica C* **350**, 237 (2001).
- [358] S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr und C. Nayak, *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2001).
- [359] C. Honerkamp und M. Sigrist, *cond-mat/0107550* (2001).
- [360] V. Štrbík, A. Plecenik, Š. Chromik, Š. Beňačka, M. Zuzčák, D. Machajdík und M. Kunc, *Acta Phys. Slov.* **50**, 571 (2000).
- [361] F. Giubileo, A. Jossa, F. Bobba, A. I. Akimenko, G. Malandrino, L. M. S. Perdicaro, I. L. Fragala und A. M. Cucolo, *Physica C* **367**, 170 (2002).
- [362] Y. Yagil, N. Hass, G. Desgardin und I. Monot, *Physica C* **250**, 59 (1995).

- [363] G. Deutscher, N. Hass, Y. Yagil, A. Revcolevschi und G. Dhalenne, *J. Supercond.* **7**, 371 (1994).
- [364] H. J. H. Smilde, Ariando, D. H. A. Blank, G. J. Gerritsma, H. Hilgenkamp und H. Rogalla, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057004 (2002).
- [365] H. Hilgenkamp, Ariando, H.-J. H. Smilde, D. H. A. Blank, G. Rijnders, H. Rogalla, J. R. Kirtley und C. C. Tsuei, *Nature* **422**, 50 (2003).
- [366] L. B. Ioffe, V. B. Geshkenbein, M. V. Feigel'man, A. L. Fauchère und G. Blatter, *Nature* **398**, 679 (1999).

## Teilpublikationen

- 1. Fabrication of ramp-type junctions using a two angle ion beam etching process**  
U. Schoop, M. Schonecke, S. Schymon, T. Bauch, A. Marx, B. Wiedenhorst, L. Alff und R. Gross  
*Supercond. Sci. Technol.* **12**, 1016 (1999)
- 2. Heteroepitaxial growth of transition metal oxides using UHV laser molecular beam epitaxy**  
R. Gross, J. Klein, B. Wiedenhorst, C. Höfener, U. Schoop, J. B. Philipp, M. Schonecke, F. Herbstritt, L. Alff, Y. Lu, A. Marx, S. Schymon, S. Thienhaus und W. Mader  
*Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering IV*, herausgegeben von D. Pavuna und I. Bosovic, SPIE Conf. Proc. **4058**, 278 (2000)
- 3. Heteroepitaxial growth of high-temperature superconductors and doped manganites in ramp type geometry**  
U. Schoop, M. Schonecke, S. Thienhaus, F. Herbstritt, J. Klein, L. Alff und R. Gross  
*Physica C* **350**, 237 (2001)
- 4. Role of ion beam etching in the fabrication of ramp-type junctions**  
U. Schoop, M. Schonecke, S. Thienhaus, S. Schymon, L. Alff und R. Gross  
*Physica C* **351**, 200 (2001)
- 5. Spin-dependent transport in the double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$**   
J. B. Philipp, D. Reisinger, M. Schonecke, A. Marx, A. Erb, L. Alff, R. Gross und J. Klein  
*Appl. Phys. Lett.* **79**, 3654 (2001)
- 6. Sub-unit cell layer-by-layer growth of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  thin films**  
D. Reisinger, B. Blass, J. Klein, J. B. Philipp, M. Schonecke, A. Erb, L. Alff und R. Gross  
*Appl. Phys. A* **77**, 619 (2003)
- 7. Epitaxial growth and transport properties of  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  thin films**  
J. B. Philipp, D. Reisinger, M. Schonecke, M. Opel, A. Marx, A. Erb, L. Alff und R. Gross  
*J. Appl. Phys.* **93**, 6853 (2003)
- 8. A hidden pseudogap under the 'dome' of superconductivity in electron-doped high-temperature superconductors**  
L. Alff, Y. Krockenberger, B. Welter, M. Schonecke, R. Gross, D. Manske und M. Naito  
*Nature* **422**, 698 (2003)



Mitja Schonecke

# Die Danfsagung

Eine Komödie in zwei Akten

Die Handlung spielt an der königlichen Universität zu Köln und am kaiserlichen Waltheros-Meissnerus-Institut in Garching

## PERSONEN IN GARCHING

Mitjainus, *Danksager und kaiserlicher Arbeitsaufseher*  
Rudolfos Grosses, *Kaiser des Waltheros-Meissnerus-Instituts*  
Martinius Brandies, *Prinz des Waltheros-Schottkyus-Instituts*  
Lambertino, *kaiserlicher ArbeitsaufseherInnen-Aufseher*  
Achimillian Marxius, Andreasano, *kaiserliche ArbeitsaufseherInnen-Aufseher*  
Bettinatoria, Petraphilie, *kaiserliche Arbeitsaufseherinnen*  
Jürgenius Schuleria, Borisus, Dieteranus, Danielanus, *kaiserliche Arbeitsaufseher*  
Yoshihatur, Karlos, *kaiserliche Arbeitsaufseher-Anwärter*  
Steffiane, Heribertus, Stefanus Prägius, Georgatu, *kaiserliche Arbeiter*  
Chiaraina, Leonardorio, Matteoinus, *kaiserliche Gast-Arbeitsaufseher*  
Thomaseru, *kaiserlicher Baumeister*  
Juttalia, Emelia, *kaiserliche Beraterinnen*  
Helmotalus, *kaiserlicher Zerspannungsaufseher*  
Juliusus, Christianus, Georganus, Robertanus, *kaiserliche Zerspannungsbeauftragte*  
Joachimio, Gabrielina, *kaiserliche Mädchen für Alles*  
Waltherosus, Haraldasus, Janesis, *kaiserliche Kaltmacher*  
Sybillita, *kaiserliche Schönmacherin*  
Sigfriedius, *kaiserlicher Lichtmacher*  
Siviria, *Danksagerunterstützerin von Gottes Gnaden*  
Isabellita, Alessiana, *Danksagerprinzessinnen*

## PERSONEN IN KÖLN

Brunoitus, *königlicher Schatzmeister*  
Wolframio, *königlicher Inquisitor*  
Jürgenius Kleinus, Ralphus, Pascalus, Frankius, *königliche Arbeitsaufseher*  
Ursus, Stefanus Weissus, Thilonio, Conradius, *königliche Arbeitsaufseher*  
Achimillian Drolshagius, *königlicher Baumeister*  
Gerhardius, *königlicher Kurbelantriebentwickler*  
Renério, *königlicher besser-als-gekauft-Polierer*

# Erster Akt

## *Erster Auftritt*

Ehrenhafter Lehrstuhl für Angewandte Physik der königlichen Universität zu Köln,  
Verlies

*Mitjaiuns und Jürgenius Kleinus treten auf.*

MITJAIUNS: Danke, Du bist ein echter Freund.

JÜRGENIUS KLEINUS: Bitte, bitte.

*Ralphus und Pascalus treten auf.*

MITJAIUNS: Auch Euch sei mein Dank gewiss.

RALPHUS: Wir freuen uns mit Dir. *(Er lacht.)*

PASCALUS: Dem ist so.

*Achimillian Drolshagius, Gerhardius und Renério treten auf.*

MITJAIUNS: Ihr kommt gerade recht, um einen Dank von mir zu erhalten.

RENÉRIO: Wofür denn?

ACHIMILLIAN DROLSHAGIUS *(zu Renério)*: Du weißt schon... *(Zwinkert Renério zu.)*

RENÉRIO: Ach ja, natürlich! *(Schlägt die Hand vor die Stirn.)*

GERHARDIUS: Auch im Ernst-Mode?

MITJAIUNS: Dessen seiest Du gewiss.

*Brunoitus tritt auf.*

BRUNOITUS: Entfernt Euch, dies' Verlies ist für Helium bestimmt!

MITJAIUNS: Wir wollten Euch gerade aufsuchen, ehrwürdiger Brunoitus. Tausend Dank für die gewährte Audienz.

BRUNOITUS: Nun ja, da will er mal nicht so sein.

*(Alle bis auf Mitjaiuns ab.)*

MITJAIUNS: Wo nur Wolframio bleibt?

*Wolframio tritt auf.*

WOLFRAMIO: Seit Ihr immer noch hier?

MITJAIUNS: Aber ja! Ich muss Euch noch danken!

WOLFRAMIO: Wie freundlich, Ihr habt an mich gedacht.

*(Beide ab.)*

*Zweiter Auftritt*

Ehrenhafter Lehrstuhl für Angewandte Physik der königlichen Universität zu Köln,  
Obergeschoß

*Ursus, Stefanius Weissus, Thilonio und Conradius treten auf.*

URSUS: Habt Ihr Mitjaiuns gesehen?

STEFANIUS: Ich muss verneinen.

THILONIO: Es ward mir zugetragen, er solle auf dem Weg zu uns sein.

*Mitjaiuns tritt auf.*

MITJAIUNS: Euch suchte ich bisher vergebens.

URSUS: Und das zurecht. *(Er lacht.)*

THILONIO: Was wünscht Ihr, Mitjaiuns?.

MITJAIUNS: Ich wollte Euch danken.

STEFANIUS: Es sei Euch gewährt.

CONRADIUS: Eilt Euch, die Nacht bricht herein.

MITJAIUNS: Habt Dank.

*(Ursus, Stefanius Weissus, Thilonio und Conradius ab.)*

MITJAIUNS: Mein Werk ist getan, ich will mich eilen, es warten neue Aufgaben auf mich.

*(Mitjaiuns ab.)*

## Zweiter Akt

### *Erster Auftritt*

Erhabenes Waltheros-Meissnerus-Institut, Keller, ein Labor

*Borissus tritt auf.*

BORISSUS: Weh mir, ist's Hexerei? Das mysteriöse Feld ward erneut nicht von Dauer.  
(*Fällt auf die Knie und wirft die Arme in die Luft.*)

*Mitjaiuns und Jürgenius Schuleria treten auf.*

MITJAIUNS: Oh, Borissus, nicht schon wieder!

JÜRGENIUS: Mitjaiuns, sei lieber dankbar!

MITJAIUNS: Recht hast Du. Hab Dank edler Freund.

(*Zu Borissus.*) Auch Dir meinen Dank.

*Bettinatoria, Petraphilie, Dieteranus, Danielanus, Yoshihatur, Karlos, Steffiane, Heribertus, Stefanis, Georgatu, Chiaraina, Leonardorio, Matteoinus und Thomaseru treten auf.*

MITJAIUNS: Noch mehr Dankeswürdige, willkommen.

THOMASERU: Gehe Er heim!

MITJAIUNS: Alsgleich mein Herr, vorher noch einen Dank an alle.

DIETERANUS: So sei es.

BORISSUS: (*Ruft laut.*) Ich verkünde Euch es sei Mahlzeit!

(*Alle ab.*)

### *Zweiter Auftritt*

Walther-Meissner-Institut, Bibliothek

*Mitjaiuns und Lambertino treten auf.*

MITJAIUNS: Lambertino, ich danke Dir.

*Achimillian Marxius und Andreasano treten auf.*

ANDREASANO: (*Zu Achimillian.*) Flieht, er will sich bedanken!

(*Laufen aus dem Raum.*)

MITJAIUNS: (*Ruft hinterher.*) Auch Euch ein Dankeschön.

(*Lambertino ab.*)

MITJAIUNS: (*Flüstert.*) Ich höre Schritte.

(*Versteckt sich hinter dem Bücherregal.*)

*Juttalia, Emelia, Helmutalus, Juliusus, Christianus, Georganus, Robertanus, Joachimio, Gabrielina, Waltherosus, Haraldasus, Janesis, Sybillita und Sigfriedius treten auf.*

HELMUTALUS: Er ist schon weg.

(*Mitjaiuns springt hervor.*)

MITJAIUNS: Danke Euch allen.

JUTTALIA: Ich dacht' es fasst.

(*Alle ab.*)

*Rudolfos und Martinius treten auf.*

RUDOLFOS: Wo er nur wieder steckt, edler Martinius. (*Schüttelt den Kopf.*)

MARTINIUS: Niemand will ihn gesehen haben, edler Rudolfos.

(*Mitjaiuns geht im Gang vorbei.*)

RUDOLFOS: (*Ruft.*) Mitjaiuns!

*(Mitjaiuns tritt auf.)*

RUDOLFOS: Es ward mit kundgetan, dass Ihr uns suchet.

MITJAIUNS: Mit Verlaub, ich wollte Euch danken.

MARTINIUS: Er soll gewähren.

RUDOLFOS: Es sei.

MITJAIUNS: Danke.

*(Rudolfos und Martinius ab.)*

*Siviria, Isabellita und Alessiana treten auf.*

SIVIRIA: Wir kommen Dich abzuholen.

MITJAIUNS: So sei es, mein Werk ist vollbracht.

ISABELLITA UND ALESSIANA: Komm ehrwürdiger Vater.

MITJAIUNS: Zuvor will ich Euch dreien danken, Quellen meines Lebens.

SIVIRIA: Lasset uns gehen.

MITJAIUNS: So endet es nun, dies Spiel um Köln und Garching, um Freud und Leid, um Frust und Erfolg, um kalt und warm, um groß und klein, um oben und unten, um Bier und Brezn, um Kaffee und Bravo, um Maxima und Minima, um Netzwerk oder auch nicht, um Regensburg und Dresden, um Hamburg und Münster, um Email und Viagra, um Fußball und Experten, um Stürmer und Torwächter, um Kölsch und Alt, um Schlauch und Glas, Weißwurst und Senf, um WeiKiBa oder KiWeiBa, um Schwaben und Badener und um Mahlzeit und Mahlzeit.

*(Alle ab.)*