



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5645

**Herstellung und Untersuchung  
von epitaktischen HTSL/Isola-  
tor-Schichten auf Saphirsub-  
straten zur Anwendung in  
HF-Bauelementen**

**H. Kittel**

Robert Bosch GmbH, Stuttgart  
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Oktober 1995

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5645**

**Herstellung und Untersuchung von epitaktischen  
HTSL/Isolator-Schichten auf Saphirsubstraten  
zur Anwendung in HF-Bauelementen\***

*Hartmut Kittel*

**Robert Bosch GmbH, Stuttgart**  
**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**\*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**1995**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

Die Verwendung von Hochtemperatursupraleitern (HTSL) wie YBCO mit im Vergleich zu Normalleitern deutlich geringeren Oberflächenwiderständen ermöglicht die Miniaturisierung von Hochfrequenzschaltungen (HF). Das Ziel dieser Arbeit war es, für Streifenleiterbauelemente taugliche YBCO-Schichten auf verlustarmen Saphirsubstraten herzustellen. Um epitaktisches Wachstum zu ermöglichen und Grenzflächenreaktionen zu vermeiden, wurden Pufferschichten untersucht. Der Analyse der Wachstumseigenschaften und insbesondere der Oberflächenimpedanz wurde wesentliche Bedeutung zugemessen.

Im Gegensatz zu  $\text{CaTiO}_3$ - konnten  $\text{CeO}_2$ -Pufferschichten in direktem Wachstum rißfrei bis zu Dicken von 30 nm hergestellt werden. Sie besitzen die erforderlichen Wachstumseigenschaften, wobei das Auftreten von Laue-Oszillationen ein besonderes Qualitätsmerkmal darstellt. Diese ermöglichen die zerstörungsfreie Bestimmung der Schichtdickenverteilung. Die Wachstums-, Transport- und HF-Eigenschaften der YBCO-Schichten entsprechen denjenigen bei HTSL-Standardsubstraten. Ein bemerkenswertes Ergebnis ist, daß sich die stark schichtdickenabhängige Mosaikverteilung der  $\text{CeO}_2$ -Schicht nicht merklich auf diejenige der YBCO-Schicht auswirkt. Vielmehr ist eine infolge der YBCO-Beschichtung nachträgliche Orientierungsumverteilung der  $\text{CeO}_2$ -Körner festzustellen. Eine weitere Besonderheit ist, daß anders als bei Standardsubstraten die Deposition von YBCO-Schichten mit Dicken  $\geq 300$  nm, wie sie für HF-Anwendungen benötigt werden, zwingend eine Nachführung der Heizertemperatur erfordert. Zur Demonstration der Anwendungstauglichkeit wurden einige Streifenleitungsbauelemente wie Planarspulen und seitengekoppelte LeitungsfILTER hergestellt und charakterisiert.

Die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands wurde phänomenologisch anhand eines modifizierten Zweiflüssigkeitsmodells unter Berücksichtigung des Korngrenzenbeitrags und der Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge (MFL) der Quasiteilchen analysiert. Es ergab sich das wichtige Ergebnis, daß bei allen untersuchten YBCO/CEO-Proben die Körner stark gekoppelt sind und die Korngrenzen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr ist eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der MFL von entscheidender Bedeutung. Bemerkenswert ist die bei allen Proben gefundene exponentielle Temperaturabhängigkeit sowohl des restwiderstandskorrigierten Oberflächenwiderstands als auch der Eindringtiefe bei Temperaturen  $< T_c/2$ . Das entspricht einer nichtverschwindenden Energielücke und ist ein Hinweis auf s-Wellensupraleitung. Darüberhinaus zeigt die bei Zugrundelegung einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der MFL erfolgreiche numerische BCS-Anpassung über den gesamten Temperaturbereich unterhalb  $T_c$  die Schlüsselrolle der MFL.

# Fabrication and examination of epitaxial HTSC/isolator thin films on sapphire substrates for application in high frequency devices

## Abstract

The use of high temperature superconductors (HTSC) like YBCO with distinct lower surface resistance compared to normal conductors allows miniaturisation of high frequency (HF) circuits. The object of this work was the fabrication of YBCO thin films on low loss sapphire substrates applicable for stripline devices. To induce epitaxial growth and to avoid chemical reaction at the film-substrate boundary buffer layers were investigated. The examination of the growth properties and especially of the surface impedance has been allotted particular importance.

In contrast to  $\text{CaTiO}_3$  it was possible to deposit  $\text{CeO}_2$ -buffer layers in direct growth up to a thickness of about 30 nm without cracks. The films show all growth properties required and even Laue-oscillations being a feature of high quality growth enabling the determination of film thickness distribution without destruction. The YBCO growth-, transport- and HF-properties meet the ones of YBCO films on standard substrates. A remarkable result is that the mosaic distribution of the CEO film, itself strongly dependent on film thickness, does not influence that of the YBCO film considerably. Rather it changes its shape subsequently due to YBCO deposition. A further particularity in contrast to deposition on standard substrates is the need to adjust the substrate heater temperature for deposition of YBCO films with thicknesses  $\geq 300$  nm needed for HF application. To demonstrate their usefulness some stripline devices like planar coils and side coupled filters have been fabricated and characterised.

The temperature dependence of the surface resistance has been analysed phenomenologically by means of a modified two fluid model taking into account the contribution of grain boundaries and the temperature dependence of the quasiparticle mean free path (MFP). It turns out as an important result that in all samples studied the grains are coupled strongly and the grain boundaries play a subordinate role only. Rather an exponential temperature dependence of the MFP is of decisive importance. A further remarkable feature for all samples is the exponential temperature dependence of the surface resistance corrected for the residual resistance at  $T=0$  as well as of the penetration depth for temperatures  $< T_c/2$ . This corresponds to a nonvanishing energy gap and refers to s-wave superconductivity. Furthermore a successful numerical BCS-fit over the entire temperature range below  $T_c$  with an underlying exponential behaviour of the MFP demonstrates the key role of the MFP.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Hochfrequenzeigenschaften von Supraleitern</b>	<b>5</b>
2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz	5
2.1.1 Definition und grundlegende Erläuterungen	5
2.1.2 Phänomenologisches Zweiflüssigkeitsmodell	8
2.1.3 Mikroskopische Beschreibung	12
2.1.4 Restwiderstandsproblematik - Modell verteilter Elemente	14
2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz	18
2.2.1 Meßtechnische Grundlagen	19
2.2.2 Meßsystem	23
<b>3 Schichtdeposition und Wachstumsanalyse</b>	<b>32</b>
3.1 Sputter-Beschichtung	32
3.2 Rutherford-Rückstreu-Analyse	34
3.2.1 Massentrennung und Schichtzusammensetzung	34
3.2.2 Energieverlust und Schichtdicke	37
3.2.3 Channeling-Effekt	38
3.3 Röntgenbeugungs-Analyse	39
3.3.1 Orientierungs- und Schichtdickenbestimmung	39
3.3.2 Mosaikverteilung	43
3.3.3 Ausrichtung in der Wachstumsebene	44
<b>4 Wachstumseigenschaften der Pufferschichten</b>	<b>46</b>
4.1 Saphir-Substrat	46
4.2 CaTiO <sub>3</sub> -Pufferschichten	52
4.2.1 Materialeigenschaften	52
4.2.2 Wachstumseigenschaften	53
4.2.3 Zusammenfassende Diskussion und Schlußfolgerung	60
4.3 CeO <sub>2</sub> -Pufferschichten	61
4.3.1 Materialeigenschaften	61
4.3.2 Wachstumseigenschaften	64

## INHALTSVERZEICHNIS

4.3.3 Laue-Oszillationen und ihre Diskussion .....	68
4.3.4 Einfluß der Schichtdicke auf das Wachstum .....	72
4.3.5 Schlußfolgerung .....	77
<b>5 Wachstums- und Transporteigenschaften der HTSL-Schichten .....</b>	<b>79</b>
5.1 Wachstumseigenschaften .....	79
5.1.1 Schichtorientierung und Channelingverhalten .....	80
5.1.2 Einfluß der CEO-Mosaikverteilung auf das YBCO-Wachstum .....	84
5.2 Transporteigenschaften .....	89
5.2.1 Elektrische Kenngrößen und Oberflächenwiderstand .....	89
5.2.2 Schichtdickenproblematik .....	94
5.3 Schlußfolgerung .....	102
<b>6 Analyse der HF-Eigenschaften .....</b>	<b>104</b>
6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands .....	104
6.1.1 Zweiflüssigkeitsmodell und seine Modifikationen .....	104
6.1.2 BCS-artiges Verhalten ? .....	116
6.2 Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe .....	125
<b>7 Anwendung in Streifenleiterbauelementen .....</b>	<b>131</b>
7.1 Herstellung von Mikrostreifenleiterbauelementen .....	131
7.1.1 Ausgewählte Mikrostreifenleiterstrukturen .....	131
7.1.2 Herstellungsverfahren .....	133
7.2 Meßtechnische Charakterisierung der Bauelemente .....	135
7.2.1 Planare Dünnschichtspulen .....	136
7.2.2 Seitengekoppeltes Mikrostreifenleitungsfilter .....	139
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>142</b>
8.1 Zusammenfassende Diskussion .....	142
8.2 Ausblick .....	148
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>151</b>



# 1 Einleitung

Die Miniaturisierung von elektronischen Schaltungen gewinnt auch zunehmend im Bereich der HF-Technik an Bedeutung. Dennoch findet man gerade bei nachrichtentechnischen Nutzlasten von Satelliten, wo die Masse und damit die Baugröße einen ganz entscheidenden Kostenfaktor darstellt, vorwiegend voluminöse Hohlleiterbaugruppen. Der Grund hierfür sind die hohen Anforderungen bezüglich Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit. Beispielsweise müssen Frequenzweichen in Satelliten-Transpondern extrem kleine Kanalbreiten von typischerweise 1% bei gleichzeitig geringem Kanalabstand von nur ca. 1,3% der Kanalfrequenz (4 GHz) aufweisen. Diese Spezifikationen erfordern eine hohe Güte ( $>10^4$ ) der Resonatoren, aus denen die vielkreisigen Filter bestehen. Die Güte ist definiert über das Verhältnis der im Resonatorvolumen gespeicherten elektromagnetischen Energie zu der innerhalb einer Schwingungsperiode in der Oberfläche dissipierten Verlustleistung. Das bei Hohlraumresonatoren günstige Volumen-zu-Oberflächenverhältnis (V/O) ist der Grund für deren hohe Güte. Entsprechend ist auch verständlich, daß mit einer Miniaturisierung infolge der Verschlechterung des V/O-Verhältnisses eine drastische Gütereduzierung verknüpft ist. Diese läßt sich nur dann vermeiden, wenn es gelingt, die Ohmschen Oberflächenverluste zu verringern. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Verwendung von dielektrischen Resonatoren (DR) mit relativen Dielektrizitätszahlen  $\epsilon_r$ , von typischerweise 20-40 und Güten  $>10^4$  /1-2/. Durch die überwiegende Feldkonzentration im Dielektrikum spielen die Ohmschen Verluste in den umgebenden Leiterwänden bei Gehäusen mit etwa dem dreifachen Durchmesser des DR nur noch eine untergeordnete Rolle. Entsprechend der verkürzten effektiven Wellenlänge  $\lambda_{eff} \sim 1/\sqrt{\epsilon_r}$  läßt sich dabei eine Volumenreduzierung von mehr als 60% erreichen /3/. Eine noch sehr viel stärkere Volumenreduzierung ließe sich erzielen, wenn planare Streifenleiterschaltungen eingesetzt werden könnten. Eine Realisierung mit Normalleitern ist aus den genannten Gründen jedoch aussichtslos. Einen möglichen Ausweg bietet aber die Verwendung von Supraleitern, da sich diese durch deutlich geringere Oberflächenwiderstände auszeichnen. Daher stellt die Oberflächenimpedanz hinsichtlich der Anwendungstauglichkeit supraleitender Dünnschichten eine entscheidende Größe dar. Die Grundlagen zu deren theoretischem Verständnis und ihrer meßtechnischen Bestimmung werden in Kapitel 2 dargelegt.

Die Verwendung von Supraleitern erfordert die Kühlung auf tiefe Temperaturen und damit einen zusätzlichen Aufwand an Technik, Masse und Kosten. Das stellt für den praktischen Einsatz insbesondere von metallischen Supraleitern mit kritischen Temperaturen nahe

## 1 EINLEITUNG

des Siedepunkts von Helium (4,2 K) ein großes Hindernis dar. Durch die Entdeckung der keramischen Hochtemperatursupraleiter (HTSL) im Jahr 1986 mit Sprungtemperaturen oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff (77 K) wurde die Kühlungsproblematik wesentlich entschärft /4-5/. Die Betriebstemperaturen liegen nun in einem für mechanische Kleinkühler zugänglichen Bereich. Auch wenn diese Kühler momentan noch bezüglich Lebensdauer, Kühlleistung und Anschaffungskosten wenig attraktiv erscheinen, so ist dennoch von Seiten der Industrie ein sprunghaft gestiegenes Interesse an HTSL-Komponenten zu erkennen. Die Präparation und die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich auf die Materialien  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  bzw.  $Gd_1Ba_2Cu_3O_7$  mit kritischen Temperaturen um 90 K. Charakteristisch für diese wie auch die anderen HTSL ist eine schichtartige Kristallstruktur, die mit einer Anisotropie der Transporteigenschaften verknüpft ist /6-7/. Letztere werden darüberhinaus empfindlich durch Korngrenzen beeinflusst /8-9/. Daher besitzen nur epitaktisch auf einkristallinen Substraten gewachsene HTSL-Dünnschichten ausreichend gute HF-Eigenschaften, um bei der Anwendung in Streifenleiterschaltungen Vorteile zu bieten, die den Kühlaufwand rechtfertigen /10-11/.

Zu den Gesamtverlusten eines Streifenleitungsresonators tragen neben den Ohmschen Verlusten in den Dünnschichtleitern auch dielektrische Verluste im Substrat sowie Verluste durch Abstrahlung bei. Während bei normalleitender Ausführung die Ohmschen Verluste dominieren, gewinnen bei supraleitender Ausführung infolge der kleineren Oberflächenwiderstände die dielektrischen Verluste zunehmend an Bedeutung. Entsprechend ist die Verwendung von Supraleitern nur zusammen mit besonders verlustarmen Dielektrika sinnvoll. Aluminiumoxid-Sinterkeramik ( $Al_2O_3$ ) ist aufgrund ihrer bereits bei Raumtemperatur sehr geringen dielektrischen Verluste eines der für normalleitende Streifenleiterschaltungen bewährtesten Substratmaterialien. Saphir, einkristallines  $Al_2O_3$ , zeichnet sich darüberhinaus durch eine starke Abnahme der dielektrischen Verluste aus, wenn er auf Temperaturen unter 100 K abgekühlt wird /12, 78/. Ferner sind Wafer bis zu Größen von 6 Zoll Durchmesser vergleichsweise kostengünstig verfügbar. Dies motiviert die Herstellung hochwertiger HF-tauglicher HTSL-Schichten auf diesem Substratmaterial und bestimmt die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. In Kapitel 3 werden die Schichtpräparationstechnik und die zur Wachstumsanalyse der Schichten eingesetzten Charakterisierungsmethoden wie Rutherford-Rückstreuung und Röntgenbeugung beschrieben.

Wie Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen ergaben, führt die direkte HTSL-Beschichtung der Saphiroberfläche aufgrund von Grenzflächenreaktionen zu gestörtem Schichtwachstum und degradierten Transporteigenschaften /13-16/. Insbesondere sind die Oberflächenwiderstände (Abschnitt 4.1) mit denen von Normalleitern vergleichbar. Dem-

nach bietet die direkte HTSL-Beschichtung keine Vorteile. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist deshalb die in Kapitel 4 beschriebene Untersuchung von Pufferschichten im Hinblick auf ein ungestörtes Wachstum und eine vorteilhafte HF-Eigenschaft nachfolgender HTSL-Schichten. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Materialien  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{CeO}_2$ . Insbesondere an  $\text{CeO}_2$ -Schichten wurden auch von anderen Gruppen Arbeiten durchgeführt /17-22/. Darüberhinaus wurden an verschiedenen Forschungseinrichtungen auch alternative Pufferschichtmaterialien wie  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ , und  $\text{Y-ZrO}_2$  /23-25/ getestet. Die Vielzahl der Veröffentlichungen und der Wettstreit unter den Forschungseinrichtungen zeugt von dem großen, anwendungsorientierten Interesse an HTSL-beschichteten Saphirwafern.

In Kapitel 5 werden die Wachstums- und Transporteigenschaften der hier auf gepufferten Saphirsubstraten hergestellten YBCO- und GBCO-Schichten beschrieben. Bei der Diskussion des Schichtwachstums wird besonders der Frage nach dem Einfluß der Pufferschicht nachgegangen. Bei der Darstellung der Transporteigenschaften kommt dem Oberflächenwiderstand besondere Bedeutung zu. Dabei wird auch der Einfluß der HTSL-Schichtdicke und die Besonderheiten bei der Herstellung von 600 nm dicken Schichten diskutiert. Dies wird durch die Forderung nach einer Mindestdicke von etwa der 3-fachen Eindringtiefe des HF-Feldes motiviert. Bei geringerer Dicke treten infolge einer veränderten Feldverteilung in der Schicht zusätzliche Ohmsche Verluste auf, die sich in einem effektiven, höheren Oberflächenwiderstand bemerkbar machen.

Die Betriebstemperatur der Streifenleiterbauelemente wird je nach Kühlsystem im Bereich 50 K bis 77 K liegen. Zur Beurteilung der Schichten hinsichtlich ihrer Anwendungstauglichkeit genügt daher im wesentlichen der Oberflächenwiderstand bei 77 K. Auf der anderen Seite ist aber gerade der Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstandes unterhalb von 70 K stark von der Probenqualität abhängig und wird zu deren Analyse herangezogen. Infolge von präparationsbedingten Einflüssen wird oftmals angenommen, daß es sich bei dem Widerstandsverlauf nicht um eine intrinsische, sondern vielmehr um eine von Korngrenzen und strukturellen Defekten bestimmte Eigenschaft der HTSL-Materialien handelt /26, 27/. Diese Überdeckung der intrinsischen Eigenschaften ist die Ursache dafür, daß auch die HF-Analyse noch keine einheitliche Vorstellung zum Paarbindungsmechanismus in den HTSL-Materialien hervorgebracht hat /28-29/. In Kapitel 6 wird die an HTSL-Schichten auf gepufferten Saphirsubstraten gemessene Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands und der Eindringtiefe analysiert. Die Diskussion erfolgt zum einen im Rahmen des phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodells /37/ und dessen Modifikationen und zum anderen im Licht der von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelten mikroskopischen BCS-Theorie /40/. Letztere liefert insbesondere in einer durch Mattis und Bardeen bzw.

## 1 EINLEITUNG

Abrikosov, Gor'kov und Khalatnikov erweiterten Form eine glänzende Beschreibung bei konventionellen Supraleitern /30, 40/.

Ebenso wie die Deposition der Schichten ist auch deren Strukturierung und Weiterverarbeitung ein wesentlicher Bestandteil der Technologie supraleitender Streifenleiterbauelemente. Im 7. Kapitel wird das Verfahren zur Herstellung von planaren Spulen und seitengekoppelten Bandpaßfiltern beschrieben. Erste Meßergebnisse zu den HF-Eigenschaften der Bauelementen werden vorgestellt.

Im abschließenden 8. Kapitel werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse nochmals zusammenfassend diskutiert und ein Ausblick auf weitere, zum Teil bereits begonnene Arbeiten gegeben.

## 2 Hochfrequenzeigenschaften von Supraleitern

Im ersten Teil dieses Kapitels wird versucht, die theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz und der Eindringtiefe auf verständliche Weise darzustellen und dem Leser ein Gefühl für diese zentralen Größen zu geben. Im zweiten Teil wird dann die experimentelle Methode zur Bestimmung des Oberflächenwiderstands und der relativen Änderung der Eindringtiefe erklärt.

### 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

Zunächst werden grundlegende Erläuterungen zur Definition der Oberflächenimpedanz als der für die HF-Eigenschaften zentralen Größe gegeben. Ihre phänomenologische Beschreibung im Fall von Supraleitern wird nachfolgend anhand des sogenannten Zweiflüssigkeitsmodells durchgeführt. Die bei konventionellen Supraleitern sehr erfolgreiche mikroskopische Beschreibung im Rahmen der BCS-Theorie wird daran anschließend skizziert. Im letzten Abschnitt wird dann auf den im Fall der HTSL-Materialien besonders großen Restwiderstand und dessen mögliche Beschreibung durch Korngrenzeneffekte eingegangen. Schon an dieser Stelle soll auf die Diskussion der Meßergebnisse in Kapitel 6 anhand der hier vorgestellten theoretischen Überlegungen hingewiesen werden.

#### 2.1.1 Definition und grundlegende Erläuterungen

Bei einem idealen Leiter, dessen Ladungsträger definitionsgemäß über eine unendlich hohe Beweglichkeit verfügen, wird jedes von außen angelegte elektrische ( $\mathbf{E}$ ) bzw. magnetische ( $\mathbf{H}$ ) Feld durch das von induzierten Oberflächenladungen bzw. Oberflächenströmen hervorgerufene Feld kompensiert. Der Leiter ist daher im Innern feldfrei. Daraus resultieren für die äußeren Felder an der Leiteroberfläche folgende Grenzbedingungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} &= \sigma_s & \mathbf{n} \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \mathbf{n} \times \mathbf{E} &= 0 & \mathbf{n} \times \mathbf{H} &= \mathbf{j}_s \end{aligned} \tag{2.1}$$

$\mathbf{n}$ : Normaleneinheitsvektor,  $\sigma_s$ : Flächenladungsdichte,  $\mathbf{j}_s$ : Oberflächenstromdichte

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

Demzufolge besitzt das elektrische Feld an der Grenzfläche zum idealen Leiter nur eine normale und das magnetische Feld nur eine tangentielle Komponente.

Alle realen Leiter besitzen dagegen aufgrund ihrer nur endlichen Leitfähigkeit eine von der Frequenz des elektromagnetischen Feldes abhängige Eindringtiefe [32]. Zum Beispiel durchdringt ein konstantes Magnetfeld, nachdem die beim Anlegen des Feldes induzierten Abschirmströme abgeklungen sind, den realen Leiter vollständig. Die Stromdichte ist daher nicht wie beim idealen Leiter nur eine Flächenstromdichte, sondern sie erstreckt sich in das Leiterinnere. Die Grenzflächenbedingung für die magnetische Feldstärke außerhalb ( $\mathbf{H}$ ) und innerhalb ( $\mathbf{H}_L$ ) des Leiters lautet deshalb:

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H} - \mathbf{H}_L) = 0 \quad (2.2)$$

In der Näherung, daß hier wie beim idealen Leiter das äußere Magnetfeld an der Grenzfläche nur eine tangentielle Komponente  $\mathbf{H}_{\parallel}$  besitzt, folgt daraus für das innere Feld im Grenzflächenbereich  $\mathbf{H}_L = \mathbf{H}_{\parallel}$ . Unter der Voraussetzung, daß der Krümmungsradius der Leiteroberfläche groß gegen die Eindringtiefe ist, können tangentielle Änderungen gegen normale Änderungen des Feldes vernachlässigt und für den Nabla-Operator die Näherung  $\nabla \approx -\mathbf{n} \cdot \partial / \partial \eta$  gemacht werden. Hierbei bezeichnet  $\eta$  die Normalenkoordinate in Richtung des Leiterinneren. Unter diesen Gesichtspunkten und der Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit  $\sim e^{i\omega t}$  erhält man aus den Maxwell-Gleichungen und dem Ohmschen Gesetz für das Magnetfeld im Innern eines realen Leiters die Beziehung

$$\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_L) - i\omega \mu_0 \sigma (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_L) = 0 \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet  $\omega$  die Winkelfrequenz,  $\mu_0$  die Vakuum-Permeabilität und  $\sigma$  die Leitfähigkeit. Im Fall eines unendlich dicken Leiters ergibt sich mit (2.2) folgende Lösung dieser Gleichung:

$$\mathbf{H}_L(\eta) = \mathbf{H}_{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{\eta}{\delta}\right) \cdot \exp\left(-i\frac{\eta}{\delta}\right) \quad (2.4)$$

$$\text{mit der Skintiefe :} \quad \delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu_0 \sigma}} \quad (2.4b)$$

Entsprechend erhält man für das elektrische Feld den Ausdruck:

$$\mathbf{E}_L(\eta) = \frac{(1+i)}{\delta \sigma} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_{\parallel}) \cdot \exp\left(-\frac{\eta}{\delta}\right) \cdot \exp\left(-i\frac{\eta}{\delta}\right) \quad (2.5)$$

## 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

Im Gegensatz zum idealen Leiter tritt also beim realen Leiter im Innern ein parallel zu dessen Oberfläche verlaufendes elektrisches Feld auf. Damit verbunden ist die Stromdichte  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}_L$  und mit  $P_V = \frac{1}{2} \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}_L^*$  natürlich auch eine zeitlich gemittelte Ohmsche Verlustleistungsdichte. Da die Felder mit der Skintiefe  $\delta$  exponentiell abklingen, fließen die Ströme nur im Bereich der Leiteroberfläche. Es ist deshalb naheliegend auch beim realen Leiter einen Oberflächenstrom zu definieren:

$$\mathbf{I}_s \equiv \int_0^{\infty} \mathbf{j}(\eta) d\eta = \mathbf{n} \times \mathbf{H}_L(0) \quad (2.6)$$

Obwohl die Grenzschicht eine endliche Dicke der Größe  $\delta$  besitzt, kann so die Beschreibung auf zwei Dimensionen reduziert werden und man erhält die zeitlich gemittelte Verlustleistung pro Flächeneinheit:

$$P_A = \int_0^{\infty} P_V(\eta) d\eta = \frac{1}{2} \frac{1}{\sigma \delta} |\mathbf{I}_s|^2 = \frac{1}{2} R_s |\mathbf{I}_s|^2 \quad (2.7)$$

In diesem Ausdruck besitzt der materialspezifische Term  $(\sigma \delta)^{-1} = (\omega \mu_0 / 2\sigma)^{1/2}$  die Dimension eines Widerstands und wird daher als Oberflächenwiderstand  $R_s$  des Leiters bezeichnet. Weiterhin läßt sich auch der Ausdruck (2.5) für das elektrische Feld an der Leiteroberfläche ( $\eta = 0$ ) unter Verwendung der Beziehung (2.6) für den Oberflächenstrom wie folgt schreiben:

$$\mathbf{E}_L(0) = \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{2\sigma}} (1 + i) \mathbf{I}_s \quad (2.8)$$

Dies legt in Anlehnung an das Ohmsche Gesetz die allgemein gültige Definition der komplexen Oberflächenimpedanz nahe:

$$Z_s \equiv \frac{E_L(0)}{I_s} = \frac{E_L(0)}{H_L(0)} = \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{2\sigma}} (1 + i) \quad (2.9)$$

Deren Realteil stellt den Oberflächenwiderstand  $R_s$  und deren Imaginärteil die Oberflächenreaktanz  $X_s$  dar. Es soll gerade an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen werden, daß die Leitfähigkeit in dieser Definitionsgleichung komplex sein kann. Im Fall einer reellen Leitfähigkeit  $\sigma$ , wie sie bei normalleitenden Metallen vorliegt /32/ und in (2.7) vorausgesetzt wurde, sind Real- und Imaginärteil identisch. Mit dem Ausdruck für die Skintiefe (2.4b) erhält man in Übereinstimmung mit (2.7) die Beziehung:

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

$$R_s = X_s = \frac{1}{\sigma \delta} \quad (2.10)$$

Die Frequenzabhängigkeit  $\sim \sqrt{\omega}$  ist in diesem Fall durch die Skintiefe (2.4b) bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit wird von  $\sigma$  bzw. von der mittleren freien Weglänge  $\bar{l}$  der Leitungselektronen bestimmt. Für  $\bar{l} \geq \delta$  tritt anstelle des Ohmschen Gesetzes ein zunehmend nicht-lokaler Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem elektrischen Feld. Dieser führt zum anomalen Skineffekt /33-34/, auf den in Abschnitt 2.2.2 im Zusammenhang mit Messungen an Kupfer noch etwas näher eingegangen wird.

Die Skintiefe  $\delta$  (2.4b) gibt die Länge an, nach der die Einhüllende des mit  $\exp(-i\eta/\delta)$  oszillierenden elektrischen und magnetischen Feldes auf  $1/e$  abgefallen ist. Dagegen beschreibt die nachfolgend definierte Eindringtiefe  $\lambda$  diejenige Länge, bei der die Feldstärke infolge ihrer Oszillation auf  $1/e$  des Wertes an der Oberfläche abgefallen ist:

$$\lambda \equiv \operatorname{Re} \left\{ \frac{\int_0^{\infty} H_L(\eta) d\eta}{H_{\parallel}} \right\} = \frac{\delta}{2} \quad (2.11)$$

Zwischen der Eindringtiefe und der Oberflächenreaktanz besteht folgender allgemeingültiger Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{1}{\omega \mu_0} X_s \quad (2.12)$$

Abschließend soll nochmals betont werden, daß die in (2.10) für den Oberflächenwiderstand und die Oberflächenreaktanz angegebene Beziehung eine reelle Leitfähigkeit voraussetzt und daher nur für Normalleiter Gültigkeit besitzt. Dagegen ist die in (2.9) angegebene Definition der Oberflächenimpedanz allgemein gültig und wird im nächsten Abschnitt durch Einführung einer komplexen Leitfähigkeit für den Fall von Supraleitern betrachtet.

### 2.1.2 Phänomenologisches Zweiflüssigkeitsmodell

Die beiden auffallendsten Eigenschaften von Supraleitern, das Verschwinden des Ohmschen Widerstandes und die Verdrängung des Magnetfeldes in der Meissner-Phase, werden phänomenologisch durch die London-Gleichungen beschrieben /35/.

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_s = \frac{1}{\Lambda} \mathbf{E}$$



## 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

(2.13)

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{1}{\Lambda} \mathbf{B}$$

$$\text{mit : } \Lambda \equiv \frac{m_s}{n_s q_s^2} = \frac{m_e}{n_s^* e^2} \quad (2.13b)$$

Hierbei bezeichnet  $\mathbf{J}_s$  die Stromdichte,  $n_s = n_s^*/2$  die Teilchendichte,  $m_s$  die Masse und  $q_s$  die Ladung der supraleitenden Ladungsträger. Bei letzteren handelt es sich einfach ausgedrückt um jeweils zwei zu einem Cooper-Paar gebundene Elektronen mit Ladung  $e$  und Masse  $m_e$ . Die Größe  $\Lambda$  hat die Dimension  $[\text{H} \cdot \text{m}]$  und wird als kinetische Induktivität bezeichnet, wie später noch verdeutlicht wird. Diese Beziehungen beschreiben das Verhalten allein von supraleitenden Ladungsträgern und treten an die Stelle des für normalleitende Ladungsträger gültigen Ohmschen Gesetzes.

Der Ausgangspunkt für die nachfolgende phänomenologische Beschreibung der Oberflächenimpedanz von Supraleitern ist das Zweiflüssigkeitsmodell von Gorter und Casimir /37/. Bei diesem wird angenommen, daß gemäß  $n_s^* + n_n = n_0$  die Summe der koexistierenden Teilchendichten von normal- und supraleitenden Ladungsträgern derjenigen im normalleitenden Zustand entspricht. Für ihre Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $t = T/T_c$  gibt Gorter folgende Beziehung an /38/:

$$n_s^*(t) = n_0(1 - t^4) \quad \text{bzw.} \quad n_n(t) = n_0 t^4 \quad (2.14)$$

Ferner ist in diesem Modell die Leitfähigkeit der normalleitenden Komponente gegeben durch

$$\sigma_n = \frac{n_n}{n_0} \sigma_0 \quad (2.15)$$

wobei  $\sigma_0$  die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand nahe  $T_c$  bezeichnet. Die normalleitende Komponente wird durch das Ohmschen Gesetz, die supraleitende durch die Londongleichungen beschrieben. Für die Gesamtstromdichte  $\mathbf{j} = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n$  beider Teilsysteme ergibt sich damit die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j} = \frac{1}{\Lambda} \mathbf{E} + \sigma_n \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \quad (2.16)$$

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

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = (\sigma_1 - i\sigma_2) \mathbf{E} \quad (2.17)$$

Die Leitfähigkeit ist jetzt jedoch eine komplexe Größe der Form:

$$\sigma_1 - i\sigma_2 \approx \sigma_n - i \frac{1}{\omega \Lambda} \quad (2.18)$$

Ihr Realteil  $\sigma_n$  wird gemäß (2.15) allein durch die normalleitende Komponente, ihr Imaginärteil gemäß (2.13b) allein durch die supraleitende Komponente bestimmt. Hierbei wurde ein Beitrag der normalleitenden Komponente zur imaginären Leitfähigkeit vernachlässigt, was für Frequenzen bis etwa 100 GHz gerechtfertigt ist /35/. Die zu beschleunigende Masse der supraleitenden Ladungsträger führt zu einem induktiven spezifischen Widerstand  $1/\sigma_2 = \omega \Lambda$ , wodurch die Bezeichnung von  $\Lambda$  in (2.13b) als kinetische Induktivität verdeutlicht wird. Für  $\omega = 0$  ist  $\sigma_2$  singulär, so daß ein zeitlich konstanter Strom allein von der supraleitenden Komponente getragen wird und damit widerstandslos fließen kann. Dagegen verursacht ein bei  $\omega > 0$  nur endliches  $\sigma_2$  ein induziertes elektrisches Feld (siehe 2.5) und damit auch einen Beitrag der normalleitenden Komponente. Dieser ist verlustbehaftet.

Bis zu Frequenzen im Mikrowellenbereich ist die Leitfähigkeit der normalleitenden Komponente über einem großen Temperaturbereich wesentlich kleiner als diejenige der supraleitenden Komponente. Zum Beispiel folgt für die in der vorliegenden Arbeit verwendete Meßfrequenz von 19 GHz aus der Abschätzung mittels der Gleichungen (2.13b), (2.14) und (2.15), daß dies bei YBCO mit einer Ladungsträgerdichte  $n_0$  von  $10^{28} \text{ m}^{-3}$  /31/ und einem spezifischen Widerstand  $1/\sigma_0$  von  $60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  /39/ bereits für  $T/T_c \leq 0,995$  der Fall ist. Vernachlässigt man daher den Realteil  $\sigma_1$ , so folgt aus (2.17) unter Anwendung der Maxwell-Gleichungen in der Näherung  $\nabla \approx -\mathbf{n} \partial/\partial \eta$  (siehe Abschnitt 2.1.1) für das Magnetfeld die Beziehung:

$$\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \mathbf{H}(\eta) - \sigma_2 \omega \mu_0 \mathbf{H}(\eta) = 0 \quad (2.19)$$

Demnach fällt im Supraleiter die magnetische Feldstärke exponentiell gemäß

$$\mathbf{H}(\eta) = \mathbf{H}_{\parallel} \exp\left(-\frac{\eta}{\lambda_L}\right) \quad (2.20)$$

$$\lambda_L = \frac{1}{\sqrt{\sigma_2 \omega \mu_0}} = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} \quad (2.20b)$$

## 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

mit der London-Eindringtiefe  $\lambda_L$  zum Leiterinneren hin ab. Anders als beim Normalleiter (siehe (2.4b)) ist die Eindringtiefe beim Supraleiter nicht frequenzabhängig. Dagegen zeigt sie insbesondere nahe der kritischen Temperatur eine starke Temperaturabhängigkeit, die mit (2.13b) und (2.14) gegeben ist durch:

$$\lambda_L(t) = \lambda_L(0) \frac{1}{\sqrt{1-t^4}} \quad \text{mit} \quad \lambda_L(0) = \sqrt{\frac{m_e}{n_0 e^2 \mu_0}} \quad (2.21)$$

Die Oberflächenimpedanz eines Supraleiters folgt nun direkt durch Einsetzen der komplexen Leitfähigkeit  $\sigma = \sigma_1 - i\sigma_2$  in die allgemeine Definitionsgleichung (2.9). Schreibt man diese unter Ausnutzung von  $1+i = \sqrt{2}i$  in der zweckmäßigeren Form

$$Z_s = i \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{i\sigma}} = i \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{\sigma_2 \left(1 + i \frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)}} \quad (2.22)$$

und entwickelt  $1/\sqrt{1+i\frac{\sigma_1}{\sigma_2}}$  in eine Potenzreihe nach  $i\sigma_1/\sigma_2$ , so erhält man mit  $\sigma_1 = \sigma_n$  und  $\sigma_2 = (\omega \mu_0 \lambda_L^2)^{-1}$  (siehe (2.20b)) in erster Näherung den Ausdruck:

$$Z_s = R_s + iX_s \approx \frac{1}{2} \sigma_n \omega^2 \mu_0^2 \lambda_L^3 + i\omega \mu_0 \lambda_L \quad (2.23)$$

Im Gegensatz zu Normalleitern (siehe (2.10)) findet man hier mit  $R_s \sim \omega^2$  eine quadratische Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes. Dessen Temperaturabhängigkeit wird von  $\sigma_n(T)$  und  $\lambda_L(T)$  bestimmt. Mit den Gleichungen (2.14), (2.15), (2.21) und der reduzierten Temperatur  $t = T/T_c$  folgt:

$$R_s(t) = \frac{1}{2} \mu_0^2 \omega^2 \sigma_0 \lambda_L^3(0) \frac{t^4}{(1-t^4)^{3/2}} \quad (2.24)$$

Die Oberflächenreaktanz  $X_s$  ist proportional zur London-Eindringtiefe und genügt damit der allgemeingültigen Beziehung (2.12). Dementsprechend ergibt sich mit (2.21) für ihre Temperaturabhängigkeit:

$$X_s(t) \sim \frac{1}{\sqrt{1-t^4}} \quad (2.25)$$

Die Betrachtungen dieses Abschnitts basieren auf den Maxwell-Gleichungen in Verbindung mit den London-Gleichungen für die supraleitende Komponente bzw. dem Ohmschen

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

Gesetz für die normalleitende Komponente. Damit wird von einem lokalen Zusammenhang zwischen Stromdichte und dem magnetischen Vektorpotential bzw. des elektrischen Feldes ausgegangen. Das ist für Supraleiter nur dann korrekt, wenn ihre Kohärenzlänge  $\xi$  sehr klein ist gegen die London-Eindringtiefe. Im Fall von YBCO mit  $\xi_{ab} \approx 1,5 \text{ nm}$  /108/ und  $\lambda_{ab}(0) \approx 140 \text{ nm}$  /31/ ist dies sehr gut erfüllt.

### 2.1.3 Mikroskopische Beschreibung

Die Oberflächenimpedanz konventioneller Supraleiter wie z.B. Al und Nb wird erstaunlich genau durch die von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelte und später von Mattis und Bardeen bzw. von Abrikosov, Gor'kov und Khalatnikov erweiterte BCS-Theorie beschrieben /40/. Deren detaillierte Darstellung sprengt jedoch bei weitem den Rahmen dieser Arbeit. Insbesondere betrifft das die nichtlokale Theorie von Mattis und Bardeen und die Beschreibung über Greenfunktionen von Abrikosov et al.. Diese ermöglichen durch die Ausdehnung der BCS-Theorie auf beliebige Frequenzen die exakte Beschreibung der HF-Eigenschaften von Supraleitern bis in den optischen Bereich. Jedoch liefert auch bereits die ursprüngliche BCS-Theorie, die eigentlich nur für die Beschreibung zeitunabhängiger Eigenschaften entwickelt wurde, bis zu Frequenzen im Mikrowellenbereich zutreffende Aussagen /41/. Es soll deshalb genügen, hier nur die für die spätere Diskussion der Meßergebnisse wesentlichen Punkte der BCS-Theorie grob zu skizzieren.

Die zentrale Größe der BCS-Theorie ist die materialspezifische Energielücke  $\Delta$  zwischen dem 'supraleitenden' Grundzustand und den Anregungszuständen. Zusammen mit der kritischen Temperatur stellt sie in dem sogenannten Koppelfaktor  $\Delta(0)/(k_B T_c)$  ein Maß für die Stärke der zur Supraleitung führenden Wechselwirkung dar. Für schwach koppelnde Supraleiter, wie sie in der BCS-Theorie vorausgesetzt werden, hat dieser den Wert 1,76. Der Grundzustand zeichnet sich durch die paarweise Korrelation zweier Elektronen (Löcher bei HTSL) mit entgegengesetztem Impuls  $\mathbf{k}$  und Spin  $\mathbf{s}$  aus, die auch als Cooper-Paar-Bildung bezeichnet wird. Sie wird über virtuelle Phononen vermittelt. Die resultierende Vielteilchen-Wellenfunktion zeigt eine makroskopische Phasenkohärenz, die den supraleitenden Zustand des Gesamtsystems erst ermöglicht. Da der Gesamtimpuls eines Cooper-Paars verschwindet, spricht man hier von s-Wellen-Supraleitung. Die Anregungszustände können nur von Einzelelektronen, den sogenannten Quasiteilchen<sup>1</sup> (QT) besetzt werden, wozu die Paarkorrelation zerstört, d.h. ein Cooper-Paar aufgebrochen werden muß. Entsprechend der

---

<sup>1</sup>Bei den Fermionen, die für  $0 < T < T_c$  die niedrigsten Anregungszustände besetzen, handelt es sich nicht um reine Elektronen oder reine Löcher, sie zeigen vielmehr eine Mischung aus elektronen- und lochartigem Verhalten und werden als Quasiteilchen bezeichnet.

## 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

paarweisen Anregung ist hierfür eine Energie von  $2\Delta$  aufzuwenden. Die Quasiteilchen unterliegen der Fermistatistik und können mit elektromagnetischer Strahlung (Photonen), Gitterschwingungen des Kristalls (Phononen) usw. wechselwirken. Ihre Zustandsdichte ist infolge der Verdrängung aus einem Bereich der Breite  $2\Delta$  um die Fermienergie bei Energien  $E = E_F \pm \Delta$  singulär und besitzt die folgende Form:

$$N(\varepsilon) = N_0 \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}} \quad (2.26)$$

Dabei bezeichnet  $\varepsilon = E - E_F$  die Energie relativ zur Fermikante  $E_F$ , und  $N_0$  die Zustandsdichte bei der Fermienergie im normalleitenden Zustand des Systems.

Die Beschreibung des Oberflächenwiderstandes erfolgt ausgehend von Absorptions- und Emissionsprozessen elektromagnetischer Strahlung der Photonenenergie  $h\nu \ll 2\Delta$  durch das Quasiteilchensystem. Die Absorptionsrate  $n_+$  eines Photons durch Anregung eines Quasiteilchens aus dem energetischen Zustand  $\varepsilon$  in den Zustand  $\varepsilon + h\nu$  ist proportional zu den jeweiligen Zustandsdichten  $N(\varepsilon)$  und  $N(\varepsilon + h\nu)$  sowie der Wahrscheinlichkeit für Besetzung  $f(\varepsilon)$  bzw. Nichtbesetzung  $1 - f(\varepsilon + h\nu)$ . Entsprechendes gilt für die Emissionsrate  $n_-$ , so daß sich für die Netto-Übergangsrate die folgende Beziehung ergibt:

$$n(\varepsilon) = n_+(\varepsilon) - n_-(\varepsilon) \sim N(\varepsilon)N(\varepsilon + h\nu) [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + h\nu)] \quad (2.27)$$

Für die absorbierte elektromagnetische Strahlungsleistung  $P$  und damit auch für den Oberflächenwiderstand  $R_s$  folgt nach /30/ der Ausdruck:

$$R_s \sim P = \nu \sum_{\mathbf{p}_m, \mathbf{p}_n, \mathbf{q}} |\langle \mathbf{p}_m | H_\nu(\mathbf{q}) | \mathbf{p}_n \rangle|^2 \sim h\nu 2 \int_{\Delta}^{\infty} n(\varepsilon) d\varepsilon \cdot \int |M(\mathbf{p}_m, \mathbf{p}_n, \mathbf{q}, \nu)|^2 d\mathbf{p}_m d\mathbf{p}_n d\mathbf{q} \quad (2.28)$$

Hierbei bezeichnet  $H_\nu$  den Wechselwirkungsoperator,  $M$  das Matrixelement sowie  $\mathbf{p}_m$  und  $\mathbf{p}_n$  den Impuls von Quasiteilchen vor bzw. nach der Wechselwirkung mit dem Photon mit Impuls  $\mathbf{q}$ . Für Temperaturen  $T < T_c/2$  und  $k_B T \gg h\nu$  reduziert sich diese Beziehung auf:

$$R_s(T) \sim \frac{(h\nu)^2}{k_B T} \ln \left( \frac{4k_B T}{h\nu} \right) \exp \left( -\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right) \quad (2.29)$$

Die exponentielle Temperaturabhängigkeit in diesem Bereich ist durch die Energielücke  $\Delta(0)$  geprägt, welche daher bei geeigneter Auftragung direkt bestimmt werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, im gesamten Temperaturbereich bis  $T_c$  eine analytische Form anzugeben. Es müssen vielmehr numerische Verfahren angewandt werden, wie sie beispielsweise von Turneaure /42/ und Halbritter /43/ entwickelt wurden. Die in dieser Arbeit ge-

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

messenen  $R_s(T)$ -Abhängigkeiten werden in Kapitel 6.1.2 unter anderem anhand des Computer-Programms von J. Halbritter analysiert. Dessen Methode basiert auf der Theorie von Abrikosov, Gor'kov und Khalatnikov /40/ und geht über die ursprüngliche BCS-Theorie hinaus. Sie berücksichtigt ausgehend von den Materialparametern wie kritische Temperatur, Koppelfaktor, Eindringtiefe, Kohärenz- und mittlere freie Weglänge gegebenenfalls auch nichtlokales Verhalten und stärkere Kopplungen als bei den reinen BCS-Supraleitern.

Die Oberflächenreaktanz und damit die Eindringtiefe (s. (2.12)) ist für Photonenenergien  $h\nu \ll 2\Delta(0)$ , außer ganz nahe bei  $T_c$ , wo wegen  $\Delta \rightarrow 0$  Paarbrechung eintritt, unabhängig von der Frequenz. Ihre Temperaturabhängigkeit wird in der BCS-Theorie durch folgende Beziehung beschrieben /41/:

$$\lambda^{-2}(T) = \lambda^{-2}(0) \left[ 1 - 2 \int_{\Delta}^{\infty} -\frac{\partial f N(\epsilon)}{\partial \epsilon} \frac{d\epsilon}{N_0} \right] \quad (2.30)$$

Für  $T/T_c > 0,8$  läßt sich diese annähern durch:

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}} \quad (2.31)$$

was mit der bereits im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells erhaltenen Temperaturabhängigkeit (2.21) übereinstimmt. Dagegen führt bei  $T/T_c < 0,5$  die Existenz der Energielücke zu einer zunehmend exponentiellen Abhängigkeit und (2.30) reduziert sich auf die Form

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \left[ 1 + \sqrt{\frac{\pi\Delta}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right] \quad (2.32)$$

### 2.1.4 Restwiderstandsproblematik – Modell verteilter Elemente

Der Oberflächenwiderstand müßte nach dem BCS-Temperaturverlauf in (2.28) für  $T \rightarrow 0$  verschwinden. In der Praxis findet man jedoch stets einen von der Probenqualität abhängigen Restwiderstand. Im Gegensatz zu Niob, wo mit etwa  $10^{-9} \Omega$  die kleinsten Hochfrequenzrestwiderstände beobachtet werden, zeigen die Kupratsupraleiter besonders große Werte oberhalb von  $10^{-6} \Omega$  /28,62/. Deren Ursache wird unter anderem in der starken Empfindlichkeit der HTSL-Materialien auf strukturelle Defekte und Korngrenzen vermutet /27,

## 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

45, 57, 105/. Auch eine bei  $T = 0$  nichtverschwindende Quasiteilchendichte wird diskutiert /10, 62/. Dabei wird anders als bei den konventionellen Supraleitern eine Temperaturabhängigkeit des Restwiderstandsbeitrags nicht ausgeschlossen. In der vorliegenden Arbeit wird zur Beschreibung dieser Problematik zunächst eine Modellvorstellung aus einer bemerkenswerten Arbeit von T. Hylton /46/ aufgegriffen, die sich auf den Korngrenzeinfluß konzentriert. Auf die Auswirkung eines nichtverschwindenden Quasiteilchenanteils wird dagegen erst bei der Diskussion der Meßergebnisse in Kapitel 6 eingegangen.

Korngrenzen in HTSL-Materialien stellen Bereiche geschwächter Supraleitung dar und zeigen sogenanntes weak-link Verhalten /47/. Sie werden gut im RSJ-Modell<sup>2</sup> als Josephsonkontakte mit parallelgeschaltetem Ohmschen Widerstand beschrieben. Sie liegen bezüglich des Stromflusses in Reihe mit den Körnern, so daß sie einen Beitrag zum Oberflächenwiderstand liefern. Entsprechend geht auch Hylton in seinem Modell von zwei Körnern aus, die durch eine Korngrenze getrennt sind. Die entscheidende Annahme dabei ist, daß die Ausdehnung dieses Systems so klein ist, daß eine Mittelung von Korn- und Korngrenzen-Eigenschaften in Form von Effektivwerten durchgeführt werden kann. Das ist dann der Fall, wenn das Profil der magnetischen Feldverteilung über das gesamte System hinweg als homogen angesehen werden kann, d. h. solange die Korngröße nicht größer als die magnetische Eindringtiefe ist. Diese Voraussetzung sollte am ehesten bei epitaktischen Filmen gegeben sein, da sich diese durch kleine und äußerst dicht liegende Körner auszeichnen<sup>3</sup>. Daher erscheint dieses Modell gerade für die vorliegende Arbeit geeignet, wenngleich es von Hylton eher zur Analyse granularer Schichten herangezogen wurde. Die nachfolgenden Betrachtungen unterscheiden sich zu denen von Hylton dadurch, daß sie im Zweiflüssigkeitsmodell der Körner auch den Beitrag der normalleitenden Komponente berücksichtigen, den Hylton vernachlässigen konnte. Dies wird durch die stärkere Kopplung der Körner und der damit einhergehenden Verringerung des Korngrenzenbeitrags bei den hier betrachteten epitaktischen Schichten motiviert.

Entsprechend der Reihenschaltung von Korn (K) und Korngrenze (KG) ergibt sich für die effektive Leitfähigkeit  $\sigma_{eff}$  die Beziehung:

$$\frac{1}{\sigma_{eff}} = \frac{1}{\sigma_K} + \frac{1}{\sigma_{KG}} \quad (2.33)$$

Die Leitfähigkeit des Korns ist gemäß dem Zweiflüssigkeitsmodell gegeben durch  $\sigma_K = \sigma_1 - i\sigma_2$ , wobei nach (2.18) die normalleitende Komponente durch  $\sigma_1 = \sigma_n$  und die

<sup>2</sup>resistively shunted josephson junction

<sup>3</sup>Dies betrifft insbesondere die durch Zwillingsbildung wenigstens in einer Richtung auf 50 nm -100 nm begrenzte Korngröße /27/.

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

supraleitende im wesentlichen durch  $\sigma_2 = (\omega\Lambda)^{-1}$  beschrieben wird. Entsprechend dem RSJ-Modell setzt sich auch die Leitfähigkeit der Korngrenze aus einer resistiven und einer induktiven Komponente zusammen:

$$\sigma_{KG} = \frac{1}{\rho} - i\frac{1}{\omega L}$$

Hierbei bezeichnet  $\rho$  den über die Größe des Kornes gemittelten spezifischen Shunt-Widerstand und  $L$  die gemittelte spezifische Induktivität des Korngrenzen-Josephsonkontakts. Ein kapazitiver Beitrag kann bis zu einer Frequenz von etwa 100 GHz vernachlässigt werden /105/. Die Korngrenzenleitfähigkeit wird, wie später noch gezeigt wird, durch den Beitrag des Josephson-Kontakts bestimmt, so daß  $(1/\rho)^2$  gegen  $(1/\omega L)^2$  vernachlässigt werden kann. Ebenso kann mit  $\sigma_1 \ll \sigma_2$ , was nach der Abschätzung in Abschnitt 2.1.2 unterhalb von  $0,995 \cdot T_c$  gilt, auch  $\sigma_1^2$  gegen  $\sigma_2^2$  vernachlässigt werden. In dieser Näherung ergibt sich für die effektive Leitfähigkeit der Zusammenhang:

$$\frac{1}{\sigma_{eff}} = \underbrace{\frac{\sigma_1}{\sigma_2^2} + \frac{(\omega L)^2}{\rho}}_A + i \underbrace{\left( \frac{1}{\sigma_2} + \omega L \right)}_B \quad (2.34)$$

Mit  $A \ll B$  liefert die Potenzreihenentwicklung  $(i\sigma_{eff})^{-1/2} \approx \sqrt{B} (1 - i\frac{A}{2B})$  für die Oberflächenimpedanz (2.22) in erster Näherung den Ausdruck:

$$Z_s = \sqrt{\frac{\omega\mu_0}{\sigma_2} + \mu_0\omega^2 L} \left( \frac{\rho\sigma_1 + (\sigma_2\omega L)^2}{2\sigma_2\rho(1 + \omega L\sigma_2)} + i \right) \quad (2.35)$$

Während die kinetische Induktivität der supraleitenden Körner  $(\omega\sigma_2)^{-1} = \mu_0\lambda_L^2$  aus den London-Gleichungen (2.13) hervorgeht, erhält man diejenige des Korngrenzenkontaktes aus den beiden Josephson-Gleichungen /41/

$$U = \frac{h}{4\pi e} \frac{\partial\Phi}{\partial t} \quad \text{und} \quad J_J = J_{cJ} \sin\Phi \quad (2.36)$$

$U$ : Spannungsabfall über dem Kontakt  
 $\Phi$ : Differenz der Supraleitungs-Phasen der Körner  
 $J_{cJ}$ : kritische Tunnelstromdichte

Für den Fall, daß die im System fließende Cooper-Paar-Stromdichte deutlich kleiner ist als die maximale Tunnelstromdichte  $J_{cJ}$ , ist die lineare Näherung  $J_J \approx J_{cJ}\Phi$  gerechtfertigt und es folgt damit:



## 2.1 Theoretische Beschreibung der Oberflächenimpedanz

$$U = \frac{h}{4\pi e J_{cJ}} \cdot \frac{\partial J_J}{\partial t} = L_F \cdot \frac{\partial J_J}{\partial t} \quad (2.37)$$

In Analogie zum Induktionsgesetz bezeichnet hierbei  $L_F$  die Flächeninduktivität. Für die über die Ausdehnung  $a$  des Korns gemittelte spezifische Induktivität erhält man damit:

$$L = \frac{L_F}{a} = \frac{h}{4\pi e a J_{cJ}} \quad (2.38)$$

Je stärker die Kopplung der Körner, d.h. je größer die kritische Tunnelstromdichte  $J_{cJ}$ , desto kleiner ist die Induktivität  $L$ . Anhand dieser Beziehung kann nun ausgehend von typischen  $J_{cJ}$ - und  $\rho$ -Werten, die man zum Beispiel in /105/ findet, abgeschätzt werden, daß  $\omega L < \rho$  gilt. Insbesondere ergibt sich, daß bei den stark gekoppelten Körnern epitaktischer Filme, für die Josephson-Stromdichten  $J_{cJ} \geq 10^7 \text{ A/cm}^2$  und über Korngrößen  $a = 50 \text{ nm}$  verteilte Shuntwiderstände  $\rho \geq 200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  angegeben werden, der induktive Widerstand bei 19 GHz sogar sehr viel kleiner ist.

Die Eindringtiefe des Magnetfeldes in einen Josephson-Kontakt wird durch die folgende Beziehung beschrieben /41/:

$$\lambda_J = \sqrt{\frac{h}{4\pi e \mu_0 J_{cJ} 2\lambda}}$$

Definiert man in Anlehnung an diese Beziehung mit  $2\lambda = a$  die Größe

$$\lambda_{KG} \equiv \sqrt{\frac{h}{4\pi e a \mu_0 J_{cJ}}} = \sqrt{\frac{L}{\mu_0}} \quad (2.39)$$

so erhält man aus (2.35) zusammen mit (2.20b) und (2.38) für die Oberflächenimpedanz den übersichtlichen Ausdruck:

$$Z_s = \omega \mu_0 \lambda_{eff} \left( \frac{\mu_0 \omega \left( \sigma_n \lambda_L^4 + \rho^{-1} \lambda_{KG}^4 \right)}{2\lambda_{eff}^2} + i \right) = R_s + iX_s \quad (2.40)$$

Hierbei hat  $\lambda_{KG}$  die Bedeutung einer Eindringtiefe im Bereich der Korngrenze. Wie schon in (2.33) die Leitfähigkeiten von Korn und Korngrenze in einer mittleren effektiven Leitfähigkeit zusammengefaßt wurden, so werden jetzt die entsprechenden Eindringtiefen in einer mittleren effektiven Eindringtiefe  $\lambda_{eff}^2 = \lambda_L^2 + \lambda_{KG}^2$  zusammengefaßt. Dementsprechend er-

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

gibt sich für die Oberflächenreaktanz  $X_s$  jetzt die Proportionalität zur effektiven Eindringtiefe (vgl. (2.12)). Auch im Ausdruck für den Oberflächenwiderstand  $R_s$  wird die symmetrische Form von Korn- und Korngrenzenbeitrag deutlich, wobei durch die jeweilige reelle Leitfähigkeitskomponente eine Gewichtung gegeben ist. Je nachdem wie stark die Körner gekoppelt sind, d.h. je nach Größe der Korngrenzenparameter wie kritische Tunnelstromdichte  $J_{cJ}$  und Shuntwiderstand  $\rho$ , wird die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz mehr durch den Beitrag der Körner  $\lambda_L(T)$  oder mehr durch denjenigen der Korngrenzen  $\lambda_{KG}(T)$  bestimmt. Dementsprechend hängt mit der Beziehung (2.39) die Aussagekraft des hier beschriebenen Modells in besonderem Maße von der Kenntnis der Kontaktparameter und deren Temperaturabhängigkeiten ab.

Legt man für den kritischen Tunnelstrom nach /44/ einen Temperaturverlauf gemäß

$$J_{cJ}(t) = J_{cJ}(0) \cdot (1 - t)^m \quad \text{mit} \quad 1 \leq m \leq 2, \quad t = T/T_c \quad (2.41)$$

zugrunde, dann folgt für die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes mit den Abhängigkeiten (2.14) und (2.15) für  $\sigma_n(t)$ , (2.21) für  $\lambda_L(t)$  und (2.39) für  $\lambda_{KG}(J_{cJ}(t))$  der Zusammenhang:

$$R_s(t) = \frac{(\mu_0 \omega)^2}{2 \sqrt{\lambda_L^2(0) (1 - t^4)^{-1} + \lambda_{KG}^2(0) (1 - t)^{-m}}} \left( \sigma_0 \lambda_L^4(0) \frac{t^4}{(1 - t^4)^2} + \frac{1}{\rho} \lambda_{KG}^4(0) \frac{1}{(1 - t)^{2m}} \right) \quad (2.42)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenreaktanz und entsprechend der effektiven Eindringtiefe ergibt sich:

$$X_s(t) \sim \lambda_{eff}(t) = \sqrt{\frac{\lambda_L^2(0)}{(1 - t^4)} + \frac{\lambda_{KG}^2(0)}{(1 - t)^m}} \quad (2.43)$$

Für die Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstands und der Oberflächenreaktanz findet man wiederum die Beziehungen  $R_s \sim \omega^2$  und  $X_s \sim \omega$ .

### 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

Ohmsche Verluste führen zu einer Dämpfung von Resonatoren und unterdrücken die Resonanzsingularität. Daher kann aus dem Resonanzverhalten die Oberflächenimpedanz

## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

gewonnen werden. Im folgenden wird zunächst auf den Zusammenhang von Oberflächenimpedanz und Resonanzgüte sowie auf die Verknüpfung mit den der Messung zugänglichen Größen eingegangen. Daran anschließend wird das in dieser Arbeit eingesetzte Meßsystem vorgestellt.

### 2.2.1 Meßtechnische Grundlagen

#### Güte und Frequenzverschiebung gedämpfter Resonatoren

Die Güte ist allgemein definiert als das Verhältnis von der im Resonator pro Periode gespeicherten Feldenergie  $W$  und der Verlustleistung  $P_V$ . Zunächst sollen nur die Ohmschen Leiterverluste betrachtet werden. Mit der Verlustleistung  $P_A$  pro Flächeneinheit und der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  erhält man für die Güte den Ausdruck:

$$Q_s = \omega_0 \cdot \frac{\frac{1}{2}\mu_0 \int |\mathbf{H}|^2 dV}{\int P_A dA} \quad (2.44)$$

Der Index  $s$  verdeutlicht, daß hier nur den Leiterverlusten Rechnung getragen wird. Das Volumenintegral erstreckt sich dabei über das gesamte Resonatorvolumen, das Flächenintegral über die gesamte Leiteroberfläche, die das Resonatorvolumen begrenzt. Für den Fall einer reellen Leitfähigkeit (Normalleiter) kann diese Beziehung zusammen mit (2.6), (2.7) und (2.11) auch in folgender Form geschrieben werden:

$$Q_s = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\int |\mathbf{H}|^2 dV}{\int |\mathbf{H}_{\parallel}|^2 dA} \quad (2.45)$$

Wie in Abschnitt 2.1.1 bezeichnet auch hier  $H_{\parallel}$  die Magnetfeldstärke an der Leiteroberfläche und  $\lambda$  die Eindringtiefe. Die Güte wird also bestimmt durch das Verhältnis des von den Feldern eingenommenen Resonanzvolumens zu dem Leitervolumen, in welches die Felder eindringen. Demzufolge wird die Güte um so höher sein, je größer das Resonatorvolumen ist. Aus diesem Grund werden bei hohen geforderten Güten auch heute noch voluminöse Hohlleiterbaugruppen verwendet. Gelingt es die Oberflächenverluste zu reduzieren, so kann das Resonatorvolumen verringert werden, ohne dabei Einbußen bei der Güte hinnehmen zu müssen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun gerade, wie in der Einleitung bereits beschrieben, dies durch den Einsatz supraleitender Beschichtungen mit einem im Vergleich zu Normalleitern wesentlich geringeren Oberflächenwiderstand zu erreichen.

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

Mit  $P_A = \frac{1}{2}R_s|\mathbf{H}_\parallel|^2$  erhält man aus (2.44) die allgemein gültige Beziehung:

$$Q_s = \frac{G}{R_s} \quad (2.46)$$

mit dem Geometriefaktor:

$$G = \omega_0 \mu_0 \frac{\int |\mathbf{H}|^2 dV}{\int |\mathbf{H}_\parallel|^2 dA} \quad (2.46b)$$

Der Geometriefaktor wird also durch die Feldverteilung und die Resonanzfrequenz festgelegt und ist daher eine für den Resonator und die ausgewählte Schwingungsmode charakteristische Größe. Durch die Messung der Güte kann über diese Beziehungen der Oberflächenwiderstand ermittelt werden. Zu ihrer Bestimmung aus dem Resonanzverhalten wird jedoch noch ein Zusammenhang mit den der Messung zugänglichen Größen benötigt.

Aufgrund der Forderung nach Energieerhaltung muß die zeitliche Änderung der Feldenergie  $W$  mit der Verlustleistung  $P_V$  übereinstimmen, so daß mit der Definition der Güte folgende Beziehung gegeben ist:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -P_V = -\frac{\omega_0}{Q} W \quad (2.47)$$

Demzufolge klingt die Feldenergie und entsprechend die Schwingungsamplitude zeitlich exponentiell mit  $\exp(-\omega_0 t/Q)$  ab. Der Kehrwert der Güte wird daher als Dämpfung oder Verlustfaktor bezeichnet. Die Resonanzfrequenz der gedämpften Schwingung  $\omega = \omega_0 + \Delta\omega + i\Gamma$  ist eine komplexe Größe, deren Imaginärteil die Halbwertsbreite  $\delta\omega = 2\Gamma$  der Energieverteilung  $W(\omega)$  bestimmt. Diese steht in direktem Zusammenhang mit der Dämpfung  $1/Q$  /32/:

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{Q} \quad (2.48)$$

Damit kann die Güte unmittelbar aus der Resonanzkurve abgelesen werden. Ebenso gut kann die Güte auch aus der Abklingzeit  $\tau = Q/\omega_0$  bestimmt werden. Bei der Ermittlung des Oberflächenwiderstandes über (2.46) ist jedoch zu beachten, daß im allgemeinen  $Q_s < Q$  gilt, da zusätzlich zur Ohmschen Dämpfung noch weitere Verlustterme hinzukommen. Faßt man diese als parasitäre Verluste in dem Term  $1/Q_P$  zusammen, so ergibt sich für die Güte  $Q$  des Gesamtsystem die Bilanz:

$$\frac{1}{Q} = \frac{G}{R_s} + \frac{1}{Q_P} \quad (2.49)$$

## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

Auf die parasitären Verluste und deren Bestimmung bei dem in dieser Arbeit verwendeten Meßsystem wird in Abschnitt 2.2.2 näher eingegangen.

Während der Oberflächenwiderstand  $R_s$  zu einer Frequenzverbreiterung  $\delta\omega_s$  führt, bewirkt die Oberflächenreaktanz  $X_s$  eine Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_s = \text{Re}(\omega_s - \omega_0)$ . Der Index  $s$  weist darauf hin, daß die angegebene Frequenzverbreiterung bzw. Frequenzverschiebung allein auf die Oberflächenimpedanz des Leiters zurückzuführen ist und hier keine weiteren Impedanzbeiträge berücksichtigt sind. Die Frequenzverschiebung ist nach /48/ durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{\Delta\omega_s}{\omega_0} = -\frac{X_s}{2G} = -\frac{\mu_0\omega_0}{2G}\lambda \quad (2.50)$$

Der Zusammenhang mit der Eindringtiefe  $\lambda$  folgt dabei aus der Gleichung (2.12). Durch Messen der Resonanzfrequenz kann damit im Prinzip die Eindringtiefe und entsprechend die Oberflächenreaktanz bestimmt werden. Da im allgemeinen jedoch  $\Delta\omega \ll \omega_0$  gilt und außerdem  $\omega_0$  nicht ausreichend genau bekannt ist, können nur Änderungen der Resonanzfrequenz ausgewertet werden. Zum Beispiel ergibt sich für die Frequenzänderung infolge einer temperaturbedingten Änderung der Eindringtiefe relativ zu den jeweiligen Werten bei  $T = 0$  folgender Ausdruck:

$$\Delta f_s(T, 0) = [f(T) - f(0)]_s = -\frac{\pi\mu_0 f^2(0)}{G} [\lambda(T) - \lambda(0)] \quad \text{mit } f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2.51)$$

Bei der Ermittlung der Eindringtiefenänderung aus Messungen der Resonanzfrequenz  $f(T)$  müssen Frequenzänderungen infolge thermischer Ausdehnung oder weiterer systembedingter Reaktanzbeiträge berücksichtigt werden. Faßt man diese als parasitäre Frequenzänderung  $\Delta f_p$  zusammen, so ergibt sich für die Gesamtverschiebung  $\Delta f$  die Bilanz:

$$\Delta f(T, 0) = \Delta f_s(T, 0) + \Delta f_p(T, 0) \quad (2.52)$$

Auf die parasitäre Frequenzverschiebung und deren Bestimmung wird im Abschnitt 2.2.2 näher eingegangen.

### Einfluß der Schichtdicke

Alle bisherigen Betrachtungen, insbesondere auch die Definition der Oberflächenimpedanz, setzen einen unendlichen dicken Leiter voraus, so daß von einem vollständigen, expo-

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

mentuellen Abklingen des eindringenden elektromagnetischen Feldes ausgegangen werden konnte. Das ist für Schichten mit Dicken von mindestens der dreifachen Eindringtiefe bereits in guter Näherung zutreffend. Da jedoch die Schichtdicke der HTSL-Filme oft nur im Bereich der Eindringtiefe von etwa 210 nm bei YBCO (77K) liegt, liefert die Bestimmung des Oberflächenwiderstands über (2.49) einen vergrößerten, effektiven Wert. Ähnlich verhält es sich bei der Bestimmung der Oberflächenreaktanz sprich der Eindringtiefe über die Beziehungen (2.51) und (2.52). Um die materialspezifischen Werte zu erhalten, ist in beiden Fällen eine Korrektur auf unendliche Schichtdicke erforderlich.

Bei Schichtdicken  $d \leq 3\lambda$  gelangt die eindringende elektromagnetische Welle trotz starker Dämpfung bis zur Film-Substrat-Grenzfläche. Dort wird sie nahezu vollständig reflektiert, da die Impedanz des Substrats  $Z_{Sub} = Z_0 / \sqrt{\epsilon_r}$  ( $Z_0 =$  Vakuumimpedanz) mit  $120 \Omega$  im Fall von Saphir sehr viel größer ist als diejenige der HTSL-Schicht  $Z_s$ , die im  $m\Omega$ -Bereich liegt. Die starke Fehlanpassung führt zu einem hohen Reflexionskoeffizient:

$$r = \frac{H_{refl}}{H_{ein}} = \frac{Z_{Sub} - Z_s}{Z_{Sub} + Z_s} \approx 1 \quad (2.53)$$

Eine Transmission von HF-Leistung in das Substrat kann demnach vernachlässigt werden. Entsprechendes gilt auch für die obere Grenzfläche zum Saphirresonator, so daß eine einmal in die HTSL-Schicht eingedrungene Welle solange zwischen den beiden Grenzflächen hin und her reflektiert wird, bis sie infolge der Dämpfung abgeklungen ist. Die Überlagerung von eindringender und reflektierter Welle führt jedoch zu einer geänderten Feldverteilung: Die magnetische Feldstärke  $H_{\parallel}(0)$  an der Oberfläche ist reduziert, während die elektrische Feldstärke  $E_{\parallel}(0)$  erhöht ist. Gemäß der Definition der Oberflächenimpedanz  $Z_s = E_{\parallel}(0)/H_{\parallel}(0)$  resultiert daraus ein erhöhter, effektiver Oberflächenwiderstand  $R_s^{eff}$  und eine erhöhte, effektive Oberflächenreaktanz  $X_s^{eff}$ . Deren Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d$  ist gegeben durch /56,57/:

$$R_s^{eff}(d/\lambda) = R_s \cdot \left[ \coth\left(\frac{d}{\lambda}\right) + \frac{d/\lambda}{\sinh^2(d/\lambda)} \right] \quad (2.54)$$

$$X_s^{eff}(d/\lambda) = X_s \cdot \coth\left(\frac{d}{\lambda}\right) \quad (2.55)$$

Die erste der beiden Beziehungen dient zur Umrechnung der gemessenen effektiven Oberflächenwiderstände in die materialspezifischen Werte  $R_s = R_s^{eff}(d \rightarrow \infty)$ . Für den direkten Vergleich mit den Messdaten wird sie umgekehrt auch dazu verwendet, die aus den Modellen in Abschnitt 2.1 berechneten Oberflächenwiderstände auf effektive Werte zu trans-

## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

formieren. Entsprechend dient die zweite Beziehung mit  $\lambda = X_s/\omega\mu_0$  zur Umrechnung von theoretischen aus Modellbeschreibungen hervorgehenden Eindringtiefen auf effektive Werte.

Die Messung der Frequenzänderung  $\Delta f_s(T,0)$  ermöglicht ausgehend von (2.51) und (2.52) bei endlicher Schichtdicke nur die Bestimmung der effektiven Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda^{\text{eff}}(T,0)$ :

$$\Delta f_s(T,0) = \frac{\pi\mu_0 f^2}{G} \underbrace{\left[ \lambda(T) \cdot \coth\left(\frac{d}{\lambda(T)}\right) - \lambda(0) \cdot \coth\left(\frac{d}{\lambda(0)}\right) \right]}_{\Delta\lambda^{\text{eff}}(T,0)} \quad (2.56)$$

Da der Schichtdickenkorrekturterm selbst von  $\lambda(T)$  abhängt, ist eine Umrechnung auf die materialspezifische Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda(T,0)$  lediglich im Temperaturbereich unterhalb von  $T_c/2$  möglich. Dort ist mit  $\lambda(T) \approx \lambda(0)$  die Näherung  $\coth[d/\lambda(T)] \approx \coth[d/\lambda(0)]$  gerechtfertigt, die eine Produktschreibweise von Korrekturterm und materialspezifischer Größe erlaubt:

$$\Delta f_s(T,0) \approx \frac{\pi\mu_0 f^2}{G} \cdot \coth\left(\frac{d}{\lambda(0)}\right) \cdot \Delta\lambda(T,0) \quad \text{für } T < T_c/2 \quad (2.57)$$

Hierbei ist  $\lambda(0)$  ein noch unbestimmter Parameter, der gegebenenfalls aus der Literatur übernommen wird. Üblicherweise erfolgt in Kapitel 6.2 der Vergleich von Modellbeschreibung und Messdaten jedoch in der Weise, daß die gemessenen effektiven Eindringtiefenänderungen anhand der Modellbeschreibung angepaßt werden, wobei  $\lambda(0)$  als Fitparameter bestimmt wird.

### 2.2.2 Meßsystem

#### Apparatur

Häufig werden zur Bestimmung des Oberflächenwiderstands von HTSL-Schichten Hohlraumresonatoren eingesetzt, bei denen ein Teil der Resonatorwand durch die zu charakterisierende Probe gebildet wird. Man spricht in diesem Fall auch von der Endplattenmethode. Ihr Vorteil ist, daß es außer den Ohmschen Verlusten in den Leiterflächen und der Probe keine weiteren Verlustbeiträge gibt und damit  $1/Q = 1/Q_s$  gilt. Nachteilig ist, daß in allen Leiterwänden vergleichbare Oberflächenströme fließen. Damit auch in diesem Fall die Güte im wesentlichen von den Verlusten in der zu charakterisierenden Probe bestimmt

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

wird, müssen besondere Maßnahmen getroffen werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von supraleitendem Material auch für die restlichen Resonatorwände. Bevorzugt wird hierfür Niob verwendet, da es einen extrem kleinen und auch bekannten Oberflächenwiderstand besitzt /45,49/. Das ist jedoch mit einigem technischen Aufwand verbunden, da der Nb-Resonator auf einer Temperatur von 4 K gehalten werden muß, während die Temperatur der HTSL-Probe zwischen 4 K und etwa 100 K variiert wird. Eine zweite Möglichkeit, die im Fall von normalleitenden Kupferwänden Anwendung findet, ist, zu hohen Frequenzen um 100 GHz überzugehen, bei denen der Oberflächenwiderstand der HTSL-Probe infolge seiner  $\omega^2$ -Abhängigkeit vergleichbar ist mit dem der Kupferwände, der bei 77 K und Frequenzen oberhalb von 6 GHz entsprechend dem anomalen Skineffekt nur eine  $\omega^{2/3}$ -Abhängigkeit besitzt /50/. Das erfordert jedoch eine aufwendige Meßelektronik. Eine dritte Möglichkeit, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, besteht darin, die Oberflächenströme in den Kupferwänden durch Verwendung eines dielektrischen Resonators zu reduzieren. Maßgeblich ist hierbei die relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ , die gemäß  $w_e \sim \epsilon_0 \epsilon_r |\mathbf{E}|^2$  zu einer Erhöhung der elektrischen Energiedichte, d.h. zu einer Konzentration des elektromagnetischen Feldes im Dielektrikum führt. Dadurch wird bereits bei 20 GHz eine hohe Empfindlichkeit von etwa  $50 \mu\Omega$  bei dem hier verwendeten System erreicht, was die Charakterisierung auch der bislang hochwertigsten HTSL-Schichten ermöglicht.

Das verwendete Meßsystem, das von N. Klein an der Forschungsanlage Jülich entwickelt wurde /51/, ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Als dielektrischer Resonator dient ein Saphirzylinder, der ein  $\epsilon_r$  von 9,4 besitzt und sich vor allem durch besonders niedrige HF-Verluste auszeichnet /12/. Er wird an einer seiner beiden Stirnseiten durch die zu charakterisierende HTSL-Probe abgeschirmt und ist darüberhinaus von einer Kupferabschirmung mit etwa dem dreieinhalbfachen Durchmesser umgeben. Zu seiner Fixierung auf der Probe dient eine Quarzlochscheibe oder alternativ dazu etwas Glycerin. Die Messungen erfolgen im Schwingungsmodus  $TE_{018}$ ,<sup>4</sup> dessen Feldverteilung in Abbildung 2.2 für den Fall einer allseitig offenen Ausführung dargestellt ist. Der Index  $\delta$  ist kleiner als 1, da das elektromagnetische Feld, wenn auch stark gedämpft, in den Außenraum ragt. Die zugehörige Resonanzfrequenz ist im wesentlichen durch die Abmessungen des Saphirzylinders, Durchmesser von 5,8 mm und Höhe von 2,9 mm, und dessen relative Dielektrizitätszahl festgelegt. Bei dieser Geometrie ergibt sich anhand von Berechnungen von Y. Konishi /53/ in der Näherung allseitig magnetischer Wände eine Resonanzfrequenz von 18,0 GHz. Eine genauere Angabe unter Berücksichtigung der exakten Randbedingungen erfordert eine aufwendige Rechnung, deren Darstellung hier nicht zweckmäßig ist /54/. Die tatsächliche Resonanzfrequenz liegt bei 18,9 GHz. Die Ein- und Auskopplung der HF-Leistung erfolgt

<sup>4</sup> Bei den Moden-Indizes  $\phi r z$  bezeichnet  $\phi$  die Anzahl der Maxima in tangentialer Richtung,  $r$  diejenige in radialer Richtung und  $z$  diejenige in vertikaler Richtung.



## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

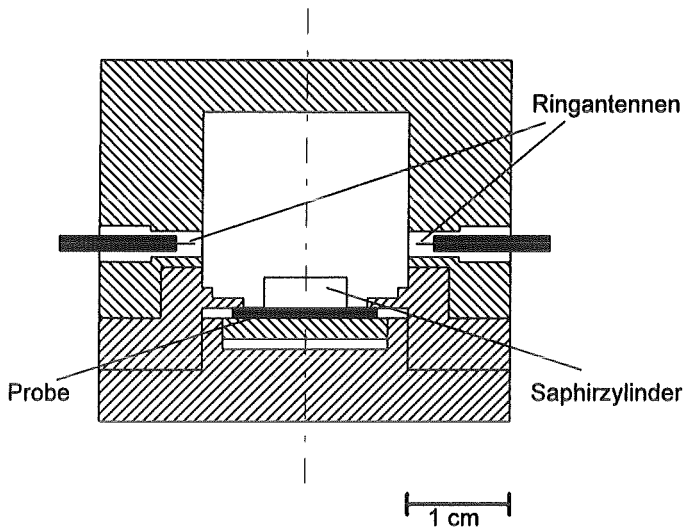


Abbildung 2.1: Schematische Querschnittsdarstellung der Meßanordnung. Der Saphirresonator, der einseitig von der zu charakterisierenden Probe abgeschirmt wird, wird im  $TE_{01\delta}$ -Mode bei einer Resonanzfrequenz von 18,9 GHz betrieben. Die äußere Kupferabschirmung unterdrückt Abstrahlungsverluste. Zur Ein- und Auskopplung werden Leiterschleifen-Antennen verwendet.

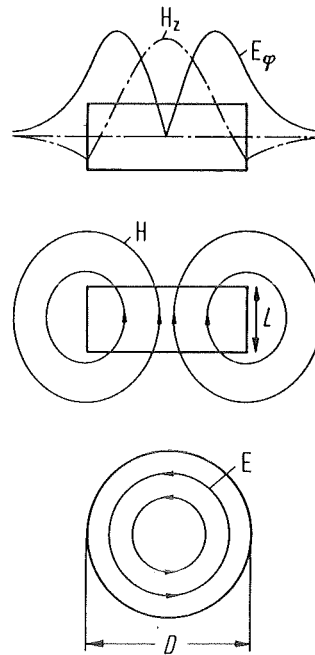


Abbildung 2.2: Feldverteilung und Feldlinienbild des  $TE_{01\delta}$ -Modus eines offenen, zylinderförmigen, dielektrischen Resonators. (entnommen aus /52/)

über das Magnetfeld mittels Leiterschleifen. Dadurch wird der Resonator zusätzlich belastet, so daß die gemessene, oder wie man auch sagt, belastete Güte  $Q_l$  stets kleiner ist als die unbelastete Güte  $Q_0$  des frei schwingenden Resonators. Werden die Koppelverluste mittels Koppelgüten  $Q_{K1}$  und  $Q_{K2}$  beschrieben, so ergibt sich durch Addition der einzelnen Verlustterme der folgende Zusammenhang zwischen belasteter und unbelasteter Güte:

$$\frac{1}{Q_l} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_{K1}} + \frac{1}{Q_{K2}} \quad (2.58)$$

Die Stärke der jeweiligen Kopplung wird durch den Koppelfaktor  $\beta_i = Q_0/Q_{Ki}$ , d.h. das Verhältnis von Koppelverlust  $Q_{Ki}^{-1}$  zu Verlust  $Q_0^{-1}$  im unbelasteten Zustand ausgedrückt. Damit folgt aus (2.58) die Beziehung:

$$Q_0 = Q_l (1 + \beta_1 + \beta_2) \quad (2.59)$$

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

Diese erlaubt es, auf die unbelastete Güte rückzurechnen. Die Koppelfaktoren können aus der Messung des jeweiligen Reflektionskoeffizienten, der als das Verhältnis von dem am Ort der Ankopplung reflektierten und eingespeisten HF-Signal definiert ist, bestimmt werden /52/:

$$\beta_i = \frac{1 - |r_i|}{1 + |r_i|} \quad (2.60)$$

Die Einstellung der Koppelstärke erfolgt bei dem hier beschriebenen Meßsystem durch Verschieben der Antennen. Sie wurde bei allen Messungen in dieser Arbeit mit typischen Koppelfaktoren von  $1 \cdot 10^{-2}$  bei 77 K so schwach gewählt, daß die Koppelverluste vernachlässigt und in guter Näherung die gemessene Güte mit der unbelasteten gleichgesetzt werden konnte. Hierbei ist jedoch die Proportionalität  $\beta_i \sim Q_0$  zu beachten, da mit fallender Temperatur der Oberflächenwiderstand supraleitender Proben gemäß (2.29) stark abnehmen und die Gesamtgüte entsprechend ansteigen sollte. Bei einer Temperatur von 4 K wurden für die Koppelfaktoren bei unveränderter Koppelstärke Werte um  $2 \cdot 10^{-2}$  gemessen, so daß auch hier  $Q_i \approx Q_0$  angesetzt werden kann und diese Näherung damit über dem gesamten Temperaturbereich gerechtfertigt ist. Im folgenden wird daher nicht mehr zwischen belasteter und unbelasteter Güte unterschieden und die Gesamtgüte des Systems einfach mit  $Q$  bezeichnet.

Die HF-Messungen wurden mittels eines Netzwerkanalysators HP8720C durchgeführt. Dabei wurde zur Bestimmung der Güte gemäß (2.48) das transmittierte Spannungssignal in Abhängigkeit von der Frequenz aufgezeichnet und aus der so erhaltenen Resonanzkurve die 3dB-Bandbreite und die Resonanzfrequenz ermittelt. Die 3dB-Breite des Spannungssignals entspricht der Halbwertsbreite des Leistungssignals und damit der verlustbedingten Frequenzverbreiterung nach Gleichung (2.48). Zur Bestimmung der beiden Koppelfaktoren wurde das jeweilige reflektierte Spannungssignal bei der Resonanzfrequenz und beim dreifachen 3dB-Abstand gemessen. Die Differenz der entsprechenden Signale ergab den Betrag des Reflexionskoeffizienten, mit dem über (2.60) die Koppelfaktoren bestimmt wurden. Alle Messungen erfolgten rechnergesteuert in einem abpumpbaren Badkryostat über einen Temperaturbereich von 2-100 K. Zur Temperaturmessung dienten dabei sowohl ein Platin- als auch ein Germanium-Widerstand. Eine Verbesserung der thermischen Ankopplung der Probe wurde durch Einlassen von Helium in den Resonatorraum (siehe Abb. 2.1) bis zu einem Druck von einigen mbar erreicht.

## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

### Kalibrierung

Die Bestimmung des Oberflächenwiderstands anhand der Beziehung (2.49) erfordert die Kenntnis des Geometriefaktors  $G$  und der parasitären Verluste  $1/Q_p$ . Ebenso ist für die Ermittlung der Eindringtiefenänderung anhand (2.52) die Kenntnis der parasitären Frequenzverschiebung  $\Delta f_p$  notwendig.

Der für den Schwingungsmodus  $TE_{018}$  und die Probenanordnung charakteristische Geometriefaktor kann gemäß seiner Definition in (2.46b) berechnet werden. Dabei ist zu beachten, daß das Flächenintegral zur Bestimmung der Verlustleistung in diesem Fall nur über den Probenbereich auszuführen ist. Dieser wird durch eine Kupferblende definiert und hat einen Durchmesser von 11 mm. Da jedoch die genaue Feldverteilung für das hier vorliegende Resonatorsystem nicht bekannt ist, empfiehlt sich eine experimentelle Bestimmung des Geometriefaktors anhand einer Kupferprobe mit bekanntem Oberflächenwiderstand  $R_s(T)$ . Auf diese Weise wurde von N. Klein für den gesuchten Geometriefaktor ein Wert von  $830 \Omega$  mit einer Genauigkeit von  $\Delta G = \pm 20 \Omega$  ermittelt /51/.

Infolge der Feldkonzentration im Dielektrikum sind zwar die Ohmschen Verluste in der Kupferabschirmung deutlich reduziert, dafür sind jetzt aber eventuelle dielektrische Verluste zu berücksichtigen. Diese werden durch einen nichtverschwindenden Imaginärteil der relativen Dielektrizitätszahl beschrieben:

$$\frac{1}{Q_D} = \frac{\text{Im}(\epsilon_r)}{\text{Re}(\epsilon_r)} = \tan \delta \quad (2.61)$$

Da sich Saphir jedoch bei Temperaturen unter 100 K durch äußerst geringe dielektrische Verluste von  $\tan \delta < 10^{-7}$  auszeichnet /12/, ist dessen Verlustbeitrag vernachlässigbar klein. Die Gesamtgüte wird vielmehr durch die Restverluste in der Kupferabschirmung und den dielektrischen Verlusten in der Glycerinschicht oder in der alternativ verwendeten Quarz-Lochscheibe begrenzt. Die Gesamtheit dieser parasitären Verluste wird durch zwei Kalibriermessungen bestimmt: Die Eichung für den Absolutwert des Oberflächenwiderstands wird durch eine Gütemessung an Niob bei 2 K erreicht. Der Oberflächenwiderstand der epitaktisch auf Saphirsubstrat aufgewachsenen Nb-Schicht ist nach /51/ kleiner als  $1 \mu\Omega$  und wird daher vernachlässigt. In dieser Näherung folgt aus (2.49) für die parasitäre Güte:

$$Q_P(2 \text{ K}) \approx Q(\text{Nb}, 2 \text{ K}) \quad (2.62)$$

Ihr Wert hängt besonders von der Oberflächenqualität der Kupferabschirmung ab. Typischerweise liegt er bei 109000 und kann mit einer Genauigkeit von  $\Delta Q_P \approx \pm 500$  bestimmt

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

werden. Der durch diese Unsicherheit und durch diejenige des Geometriefaktors verursachte systematische Fehler  $\Delta R_s$  im Oberflächenwiderstand wird über folgende Beziehung abgeschätzt:

$$\Delta R_s \approx \frac{G}{Q_P^2} \Delta Q_P + \left( \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_P} \right) \Delta G \quad (2.63)$$

Seinen Mindestwert erhält man für  $Q \approx Q_P$ , sodaß dieser allein durch  $\Delta Q_P$  bestimmt wird und bei  $\pm 45 \mu\Omega$  liegt. Wird der Saphirzylinder nicht mit Glycerin auf der Probe fixiert, sondern lediglich mittels eines Quarzrings auf ihr zentriert gelagert, dann beträgt die Gesamtgüte des Systems typischerweise nur 95000. Das führt zusammen mit der dabei außerdem erhöhten Ungenauigkeit von  $\Delta Q_P \approx \pm 1000$  zu einem größeren systematischen Fehler im Oberflächenwiderstand von  $\pm 90 \mu\Omega$  bei  $Q \approx Q_P$ .

Zur Kalibrierung des Temperaturverlaufs dient eine Gütemessung an Kupfer. Die Gesamtverluste  $1/Q(\text{Cu}, T)$  sind dabei proportional zum Oberflächenwiderstand der Kupferprobe, die aus demselben Rohmaterial hergestellt wurde wie der Kupferabschirmzylinder (s. Abb.2.1) /51/. Demnach wird die Temperaturabhängigkeit der parasitären Verluste allein durch diejenige des Kupferbeitrags bestimmt. Für die parasitäre Güte ergibt sich daher mit (2.49) und (2.62) der Ausdruck:

$$Q_P(T) = \frac{Q(\text{Cu}, T)}{Q(\text{Cu}, 2 \text{ K})} \cdot Q(\text{Nb}, 2 \text{ K}) \quad (2.64)$$

Mithilfe dieser Beziehung wird bei allen Gütemessungen dieser Arbeit der Oberflächenwiderstand aus (2.49) extrahiert. Sie wird auch bei der Abschätzung des systematischen Meßfehlers über (2.63) bei  $T > 2 \text{ K}$  angewendet. Ein Beispiel ist die in Abbildung 2.3 dargestellte Messung an der Kupferkalibrierprobe. Zum Vergleich enthält das Diagramm auch die theoretisch zu erwartenden Widerstandswerte. Bei deren Berechnung ist zu beachten, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen

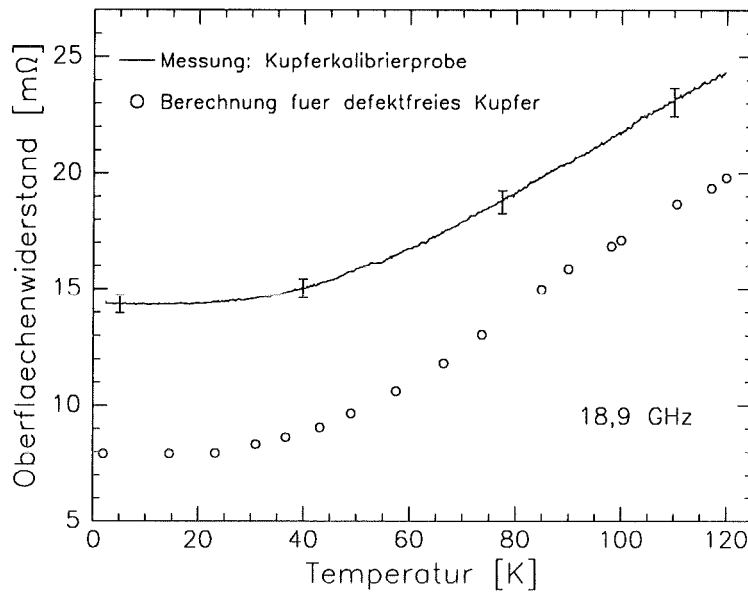
$$\bar{l} = \frac{m_e v_F \sigma}{n e^2} \quad (2.65)$$

$m_e$ : Elektronenmasse,  $v_F$ : Fermigeschwindigkeit,  $n$ : Elektronendichte  
 $e$ : Elektronenladung,  $\sigma$ : Leitfähigkeit

bei etwa 100 K mit 185 nm bereits so groß ist wie die Skintiefe (2.4b). Daher wurde die theoretische Beschreibung unter Einbeziehung des anomalen Skineffekts, basierend auf den

## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

Abbildung 2.3: Oberflächenwiderstand der Kupferkalibrierprobe bei 18,9 GHz. Bestimmung aus der Gütemessung anhand (2.49) und (2.64). Abschätzung des systematischen Meßfehlers über (2.63) und (2.64) mit  $\Delta Q_p(2K) = \pm 500$ . Zum Vergleich: Berechneter Oberflächenwiderstand für defektfreies Kupfer unter Beachtung des anomalen Skineffekts anhand von Ergebnissen in /34/.



Berechnungen von Reuter und Sondheimer /34/ durchgeführt<sup>5</sup>. Es ist nicht verwunderlich, daß die theoretischen Werte etwas kleiner sind als die gemessenen: Während in der Berechnung defektfreies Kupfer angenommen wurde, kann davon bei der gemessenen Kupferprobe (Probenhalter) infolge ihrer mechanischen Bearbeitung nicht ohne weiteres ausgegangen werden. Hinsichtlich der Kalibrierung ist das jedoch bedeutungslos, da die Absoluteichung mittels der Niobprobe durchgeführt wird.

Die Bestimmung der Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda^{eff}(T,0)$  über (2.52) und (2.56) erfordert die Kenntnis der parasitären Frequenzverschiebung  $\Delta f_p(T,0)$ . Diese wird durch eine Kalibrierung der Resonanzfrequenz an der Kupferprobe ermittelt. Von der dabei gemessenen Gesamtverschiebung  $\Delta f_G(T,0)$  ist der Beitrag  $\Delta f_{Cu}(T,0)$  der Kupferprobe, der auf der Eindringtiefenänderung beruht, zu subtrahieren. Für die parasitäre Frequenzverschiebung lautet daher die Bilanz:

$$\Delta f_p(T,0) = \Delta f_G(T,0) - \Delta f_{Cu}(T,0) \quad (2.66)$$

Entsprechend der Darstellung in Abbildung 2.4 ist die bei der Kalibrierung festzustellende Frequenzverschiebung  $\Delta f_G(T,0)$  wesentlich größer als der Beitrag  $\Delta f_{Cu}(T,0)$ , den man aufgrund der Eindringtiefenänderung der Kupferprobe erwartet. Letzterer wurde unter Berücksichtigung des anomalen Skineffekts basierend auf den Ergebnissen von Reuter und

<sup>5</sup>In /34/ wird in Abhängigkeit von  $\alpha = 3l^2/(2\delta^2)$  der Oberflächenwiderstand und die Reaktanz berechnet, wobei insbesondere die Nichtlokalität von Strom und elektrischem Feld (anomaler Skineffekt) berücksichtigt wird. Berechnung der mittleren freien Weglänge über (2.65) und der Skintiefe über (2.4b) mit  $\sigma^1$ -Werten aus /82/.

## 2 HOCHFREQUENZEIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN

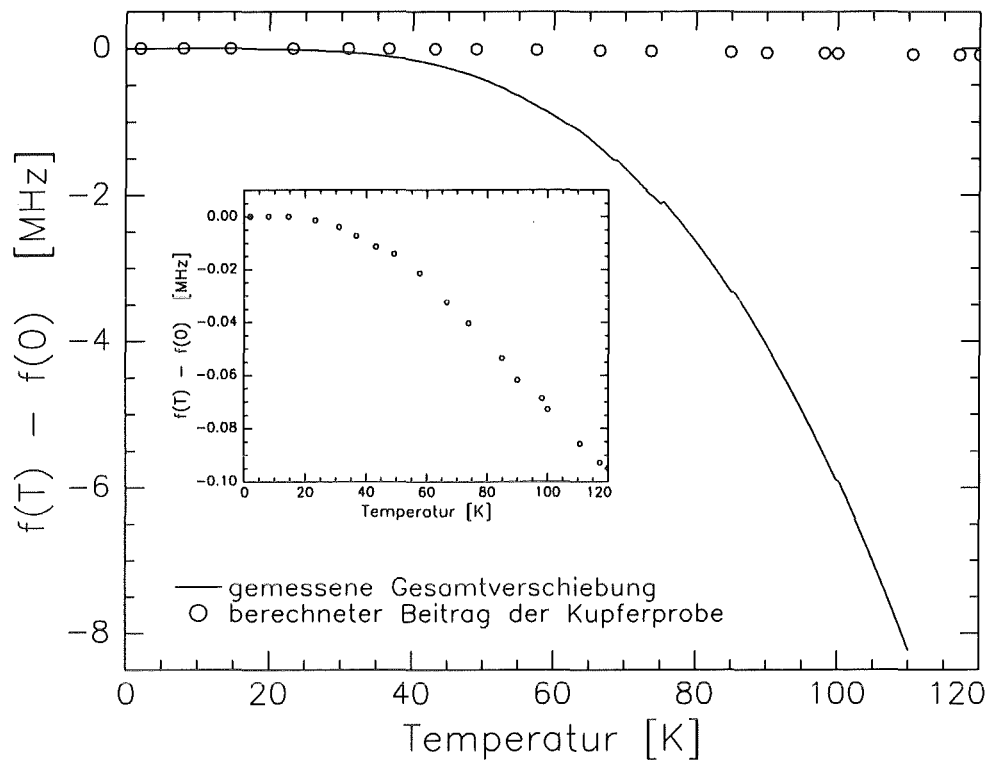


Abbildung 2.4: An der Kupfer-Kalibrierprobe gemessene Gesamtfrequenzverschiebung  $\Delta f_G(T,0)$  und berechneter Beitrag  $\Delta f_{Cu}(T,0)$  der Eindringtiefeänderung bei der Kupferprobe. Inset:  $\Delta f_{Cu}(T,0)$  bei feinerer Skalierung.

Sondheimer /34/ berechnet. Die Ursache der dominierenden parasitären Frequenzverschiebung liegt in der thermischen Ausdehnung sowohl des Saphirzylinders als auch der Kupferabschirmung. Saphir besitzt zwar nach Wachtmann /58/ und Arp /59/ einen zu tiefen Temperaturen stark abfallenden thermischen Ausdehnungskoeffizient von  $< 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  unterhalb 100 K, dafür wirkt sich die Änderung seines Durchmesser  $D$  aber unmittelbar auf die Resonanzfrequenz  $f \sim 1/D$  aus /53/. Würde man zum Beispiel die Frequenzänderung allein auf die Ausdehnung des Saphirzylinders zurückführen, so könnte daraus ein Ausdehnungskoeffizient  $< 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  abgeleitet werden. Dieser Wert läßt darauf schließen, daß der Saphirresonator selbst wesentlich zur Frequenzverschiebung beiträgt, wengleich der etwas zu große Wert auch auf anderweitige Beiträge, wie die Ausdehnung der Kupferabschirmung hinweist. Die parasitäre Frequenzverschiebung muß sehr genau bestimmt werden, um den vergleichsweise kleinen Beitrag der jeweiligen Probe mit befriedigender Genauigkeit aus der Gesamtverschiebung extrahieren zu können. Daher ist in (2.66) der Beitrag der Kupferkalibrierprobe zu berücksichtigen, auch wenn dieser nach Abbildung 2.4 vernachlässigbar erscheinen mag. Zum Beispiel ergibt der Vergleich mit der Frequenzverschiebung  $\Delta f_s(T,0)$ , die durch die Eindringtiefeänderung bei einer typischen HTSL-Probe (YBCO) hervorgeru-

## 2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenimpedanz

fen wird, daß der Kupferprobenwert  $\Delta f_{Cu}(T,0)$  bei einer Temperatur von 70 K etwa 10 % und bei 30 K sogar 50% des HTSL-Wertes beträgt.

In Kapitel 6 werden die Meßergebnisse zur Temperaturabhängigkeit von Oberflächenwiderstand und Eindringtiefenänderung im Rahmen der hier in den Abschnitten 2.1.2 bis 2.1.4 dargelegten Beschreibungen analysiert. Insbesondere werden dabei auch Erweiterungen bzw. Modifikationen der Modellvorstellungen diskutiert. Zuvor soll jedoch in den Kapiteln 3, 4 und 5 auf die Präparationstechnik und die Wachstumsanalyse von epitaktischen Puffer- und HTSL-Schichten eingegangen werden.

## 3 Schichtdeposition und Wachstumsanalyse

In diesem Kapitel werden zunächst die wesentlichen technischen Aspekte der Herstellung von epitaktischen Puffer- und HTSL-Schichten auf Saphirsubstraten beschrieben. Daran anschließend werden die zur Charakterisierung des Schichtwachstums eingesetzten Analysemethoden behandelt, wobei nur auf die für die vorliegende Arbeit relevanten Merkmale eingegangen wird.

### 3.1 Sputter-Beschichtung

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, kann eine HF-taugliche HTSL-Schicht nicht direkt auf Saphir abgeschieden werden, sondern es ist eine zusätzliche Pufferschicht erforderlich. Dabei ist zu beachten, daß diese das epitaktische Schichtwachstum der nachfolgenden HTSL-Schicht ermöglicht und deshalb eine zwischenzeitliche Degradation der Schichtoberfläche nicht riskiert werden kann. Von entscheidender Bedeutung ist das besonders dann, wenn auch auf die HTSL-Schicht eine weitere Schicht epitaktisch aufwachsen soll. Auch im Hinblick auf geringe Kontaktwiderstände von Metallisierungsschichten, wie sie für die Bauelementherstellung benötigt werden, ist eine Degradation der HTSL-Oberfläche zu vermeiden. Dementsprechend wurde eine Beschichtungsanlage konzipiert und aufgebaut, die aus zwei Depositionskammern und einer Probenentransfervorrichtung besteht und die *in-situ* Präparation von epitaktischen Puffer-, HTSL- und isolierenden Zwischenschichten erlaubt. Der Begriff *in-situ* bedeutet, daß die Abscheidung aller Schichten in derselben Apparatur erfolgen kann, ohne daß zwischen den einzelnen Prozeßschritten das Vakuum gebrochen werden muß. In Abbildung 3.1 ist diese Anlage dargestellt. In der linken Kammer werden durch Hochfrequenzsputtern die Puffer- und beliebige andere isolierende Materialien deponiert, in der rechten Kammer wird durch Gleichstromsputtern YBCO- bzw. GBCO abgeschieden. Die beiden Kammern sind durch ein Plattenventil getrennt und verfügen über separate Vakuumpumpen. So kann in der einen die Sputterkathode ausgewechselt werden, ohne in der anderen das Vakuum brechen zu müssen. Das ermöglicht die *in-situ*-Herstellung beliebiger Vielfachschichten und wird zum Beispiel bei der Herstellung der Gold-Metallisierung angewandt.

Zur Zerstäubung der oxidischen Puffer- und HTSL-Materialien wird das am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte Invertierte Zylindermagnetron (IZM) eingesetzt.



### 3.1 Sputter-Beschichtung

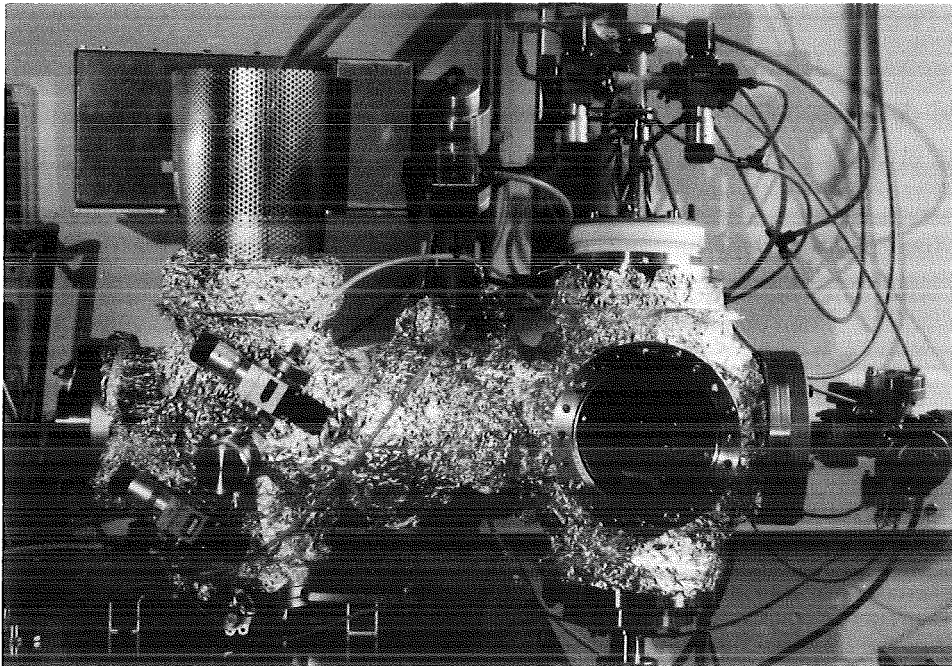


Abbildung 3.1: Zweikammer-Beschichtungsanlage zur *in-situ* Präparation beliebiger Vielschichten. Isolierende Materialien wie  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CaTiO}_3$  werden in der linken Kammer durch HF-Zerstäubung, supraleitende Materialien wie YBCO- und GBCO in der rechten Kammer durch Gleichstrom-Zerstäubung mittels invertierter Zylindermagnetrons abgeschieden. *In-situ* Gold-Beschichtung nach Kathodenwechsel in der linken Kammer.

Durch dessen spezielle Geometrie und die Anordnung der Substrate unterhalb des ringförmigen Targets wird ein Rücksputtereffekt durch hochenergetische Sauerstoffatome und die damit verbundene Veränderung der Schichtzusammensetzung verhindert /72, 73/. Darüber hinaus besitzt das IZM verglichen mit der in den USA an verschiedenen Stellen verwendeten off-axis-Anordnung zweier parallelstehender Planarkathoden /109/ eine etwa um einen Faktor 4 höhere Depositionsrate. Die Schichtdeposition erfolgt ausgehend von keramischen Sintertargets mit jeweils der verbindungsspezifischen Elementzusammensetzung wie  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bzw.  $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Dadurch wird prinzipiell ein 1:1-Übertrag der Stöchiometrie ermöglicht. Durch einen mehrstündigen Einsputterprozeß verändert sich nämlich die Zusammensetzung an der Targetoberfläche infolge der unterschiedlichen elementspezifischen Sputterkoeffizienten gerade in der Weise, daß die Elemente dann im Verhältnis der ursprünglichen, verbindungsspezifischen Zusammensetzung abgetragen werden. Auf die bei den HTSL-Schichten dennoch festzustellende Abweichung von der 1:2:3-Zusammensetzung wird bei der Diskussion der Wachstumseigenschaften eingegangen.

### 3 SCHICHTDEPOSITION UND WACHSTUMSANALYSE

Die Prozeßparameter wie Substrattemperatur, Sauerstoff- und Argonpartialdruck werden so gewählt, daß ein epitaktisches Aufwachsen der Puffer- und HTSL-Schichten bereits während der Abscheidung erfolgt. Dieses Verfahren des direkten Wachstums wird in der Literatur etwas irreführend auch als 'in-situ-Deposition' bezeichnet /110/. Zur Bereitstellung der für das direkte epitaktische Wachstum erforderlichen Substrattemperatur von etwa 780°C dient ein sauerstoffbeständiger Thermokoax-Heizer, der mit der Transfervorrichtung bewegt wird. Die Substrate werden mittels Silberleitpaste aufgeklebt, um eine gute thermische Ankopplung sicherzustellen. Die pyrometrische Messung der Oberflächentemperatur der Substrate bestätigt, daß diese nur maximal 10°C unter der Heizertemperatur liegt. Letztere wird mittels eines Thermoelements gemessen und stellvertretend für die Substrattemperatur angegeben.

#### 3.2 Rutherford-Rückstreu-Analyse

Unter Rutherford-Rückstreuspektroskopie (RBS) versteht man den Beschuß eines Targets mit hochenergetischen Ionen und die energiselektive Detektion der an den Targetatomen infolge der Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen elastisch rückgestreuten Ionen. Diese Analysemethode wurde hier eingesetzt, um Informationen über die in den Schichten vorhandenen Elemente und deren Konzentration, sowie über die Schichtdicke als auch über kristalline Qualität zu erhalten. Bei den Rückstreu-Experimenten wurden als Projektile monoenergetische He<sup>+</sup>-Ionen mit einer Primärenergie von 2 MeV auf die zu untersuchende Schicht gestrahlt. Der analysierte Probenbereich hatte dabei einen Durchmesser von etwa 1 mm. Mit einem Si-Sperrschichtdetektor und einem nachgeschalteten Vielkanalanalysator wurden die unter einem Winkel  $\Phi$  von 165° zur Strahlrichtung rückgestreuten He<sup>+</sup>-Ionen energiselektiv gezählt. Die Energieauflösung des Halbleiterdetektors lag bei etwa 25 keV.

Die Grundlagen der Rückstreu-Spektroskopie werden detailliert in einem Buch von W.K. Chu et al. dargestellt /74/. Eine ausführliche Behandlung im Rahmen der vorliegenden Arbeit erscheint daher nicht zweckmäßig. Vielmehr sollen nachfolgend nur die für die Auswertung wesentlichen Sachverhalte beschrieben werden.

##### 3.2.1 Massentrennung und Schichtzusammensetzung

Bei der elastischen Streuung des auf ein ruhendes Targetatom stoßenden He<sup>+</sup>-Ions erleidet letzteres einen je nach Massenverhältnis mehr oder weniger großen Energieverlust. Aus

Energie- und Impulserhaltung folgt für das Verhältnis von Energie  $E_1$  vor und  $E_2$  nach dem elastischen Stoß die Beziehung:

$$k = \frac{E_2}{E_1} = \left( \frac{\sqrt{M_T^2 - M_P^2 \cdot \sin^2 \Phi} + M_P \cdot \cos \Phi}{M_P + M_T} \right)^2 \quad (3.1)$$

Dieses Verhältnis, auch als kinematischer Faktor bezeichnet, hängt allein von der Masse des Targetatoms  $M_T$  und der des Projektils  $M_P$  ( $\text{He}^+$ -Ion) sowie vom Rückstreuwinkel  $\Phi$  ab. Dementsprechend kann aus der gemessenen Energie des rückgestreuten  $\text{He}^+$ -Ions direkt das streuende Targetatom identifiziert und so qualitativ die in der Probe vorkommenden Elemente bestimmt werden. Die Massentrennung  $\Delta E_2 = E_1 \cdot dk/dM_T \cdot \Delta M_T$  ist dabei maximal für einen Rückstreuwinkel von  $180^\circ$  und umso größer, je größer die Primärenergie und je kleiner die Masse der streuenden Targetatome ist. Das erklärt, warum die Messungen mit 2 MeV- $\text{He}^+$ -Ionen und unter einem Winkel von  $165^\circ$  durchgeführt wurden.<sup>7</sup> Die Massentrennung ist jedoch limitiert durch die Energieauflösung des Detektors von etwa 25 keV. Da sich z.B. die Energie der an Barium-Atomen ( $M_{Ba} = 137,3$  amu) rückgestreuten  $\text{He}^+$ -Ionen nur um 4 keV von derjenigen der an Cer-Atomen ( $M_{Ce} = 140,1$  amu) rückgestreuten Ionen unterscheidet, können diese beiden Massen daher nicht mehr aufgelöst werden.

Neben der qualitativen Analyse der in der Schicht vorkommenden Elemente kann über die rückgestreute Intensität auch deren jeweilige Konzentration bestimmt werden. Die insgesamt von einer Atomsorte A mit der atomaren Flächendichte  $N_A$  gestreute Intensität  $F_A$  ist gegeben durch die Beziehung

$$F_A = Q \Omega \bar{\sigma}_A N_A \quad (3.2)$$

$Q$  bezeichnet die eingestrahlte Gesamtladung. Die entscheidende Größe hierbei ist jedoch der über den kleinen vom Detektor erfaßten Raumwinkel  $\Omega$  gemittelte differentielle Rutherford-Streuquerschnitt  $\bar{\sigma}$ . Dieser ist entsprechend der zugrundeliegenden Coulomb-Abstoßung gemäß

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_P Z_T e^2}{4E_1} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Phi} \frac{\left( \sqrt{1 - \left( \frac{M_P}{M_T} \sin \Phi \right)^2} + \cos \Phi \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M_P}{M_T} \sin \Phi \right)^2}} \quad (3.3)$$

<sup>7</sup>Nur bei Primärenergien  $E_1 \gg$  Bindungsenergie (ca. 10 eV) kann von elastischer Streuung ausgegangen werden. Bei Energien  $E_1 > 2\text{MeV}$  der He-Ionen können jedoch Kernreaktionen und Resonanzanregungen auftreten.

### 3 SCHICHTDEPOSITION UND WACHSTUMSANALYSE

proportional zum Quadrat der Kernladungszahl  $Z_T$  des streuenden Targetatoms. Das Verhältnis der Flächendichten zweier Atomsorten  $A$  und  $B$  und damit die Zusammensetzung der Schicht erhält man direkt aus den integralen Intensitäten:

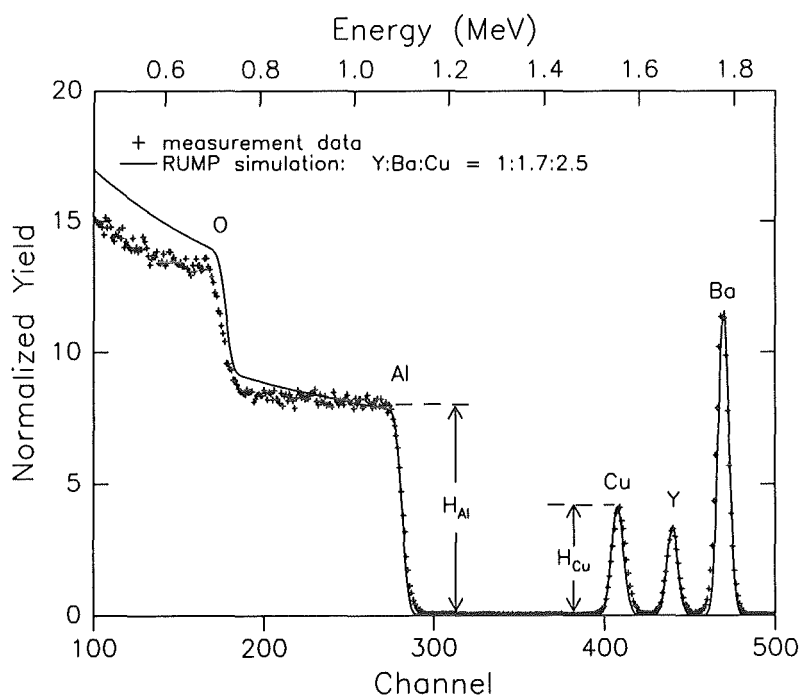
$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{F_A}{F_B} \cdot \frac{\overline{\sigma}_B}{\overline{\sigma}_A} \approx \frac{F_A}{F_B} \cdot \frac{Z_B^2}{Z_A^2} \quad (3.4)$$

Ein Beispiel für das Rückstreupektrum einer YBCO-Schicht auf Saphir zeigt Abbildung 3.2. Die Massenzuordnung ergibt sich über den kinematischen Faktor (Gl. (3.1)) direkt aus der energetischen Peaklage. Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten, d.h. der Peakflächen erhält man mit (3.4) die Zusammensetzung der untersuchten YBCO-Schicht zu  $Y : Ba : Cu = 1 : 1,7 : 2,5$ . Ebenfalls dargestellt ist das unter Verwendung des RUMP-Simulationsprogramms berechnete Spektrum. Aus der Anpassung an die Messdaten erhält man ebenfalls die gewünschten Informationen.

Findet der Stoßprozeß nicht direkt an der Oberfläche sondern tiefer in der Schicht statt, so kommt es sowohl vor als auch nach dem Stoß zu einem zusätzlichen Energieverlust. Dieser bewirkt eine Ausdehnung des Rückstreusignals hin zu tieferen Energien und kann zu einer Überlagerung der Signale unterschiedlicher Atomsorten führen. Dementsprechend zeigt in Abbildung 3.2 das vom Saphirsubstrat stammende Al- und O-Signal keine Peaksondern eine Stufenstruktur. In diesem Fall, wenn die integralen Intensitäten nicht mehr ge-

Abbildung 3.2:

$He^+$ -Rückstreupektrum einer YBCO-Schicht auf Saphirsubstrat. Primärenergie der  $He^+$ -Ionen  $E_0 = 2 \text{ MeV}$ , Rückstreuwinkel  $\Phi = 165^\circ$ , Schichtzusammensetzung gemäß (3.4) bzw. RUMP-Simulation:  $Y:Ba:Cu = 1:1,68:2,5$



trennt werden können, erfolgt die Bestimmung der Schichtzusammensetzung aus der Signalhöhe  $H$  an der jeweiligen Intensitätskante:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{\overline{\sigma}_B}{\overline{\sigma}_A} \cdot \frac{[S]_{AB}^A}{[S]_{AB}^B} \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet  $n_A$  bzw.  $n_B$  die Teilchendichte der jeweiligen Atomsorte und  $[S]$  den sogenannten Rückstreuenergieverlustparameter. Letzterer wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. Das Verhältnis der  $S$ -Parameter ist etwa 1 und kann in erster Näherung vernachlässigt werden.

### 3.2.2 Energieverlust und Schichtdicke

Der Energieverlust der  $\text{He}^+$ -Ionen auf ihrem Weg durch das Targetmaterial ist in dem hier betrachteten Energiebereich von wenigen MeV auf die Coulomb-Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Targetatome zurückzuführen. Bei Untersuchungen an dünnen Schichten kann im Rahmen der Oberflächennäherung der Energieverlust vor dem eigentlichen Stoßprozeß mit  $dE/dx(E_0)$  und derjenige danach mit  $dE/dx(kE_0)$  jeweils als konstant angenommen werden. Für die Energiedifferenz zwischen dem an der Oberfläche und dem in der Tiefe  $d$  an einem Atom der Sorte  $i$  rückgestreuten  $\text{He}^+$ -Ion ergibt sich damit die Beziehung:

$$\Delta E_i = \left[ k_i \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{dE}{dx}(k_i E_0) \right] d = \underbrace{\left[ k_i \varepsilon_{\text{ein}} + \frac{1}{\cos(\theta)} \varepsilon_{\text{aus}} \right]}_{[S]^i} N d \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $\theta = 180^\circ - \Phi$ ,  $S$  bezeichnet den Rückstreuenergieverlustparameter und  $\varepsilon = 1/N \cdot dE/dx$  den von der atomaren Gesamtdichte  $N$  unabhängigen Bremsquerschnitt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten mehrkomponentigen Schichten ist letzterer eine gemäß der Schichtzusammensetzung gewichtete Summe der einzelnen elementspezifischen Bremsquerschnitte. Diese wiederum liegen in tabellierter Form vor /74/. Dementsprechend bezeichnet  $[S]_{AB}^A$  in Gleichung (3.5) den Rückstreuenergieverlustparameter bei einem über die Targetelemente  $A$  und  $B$  anteilig gemittelten Bremsquerschnitt und einem kinematischen Faktor für den Stoßprozeß an einem Atom der Sorte  $A$ .

Aus der Energiedifferenz von Vorder- und Rückkante des Rückstreusignals einer Atomsorte läßt sich mittels der Beziehung (3.6) direkt die Schichtdicke bestimmen. Die Tiefen-

### 3 SCHICHTDEPOSITION UND WACHSTUMSANALYSE

auflösung  $\tau_i$  ist dabei durch die Energieauflösung des Detektors gemäß  $\Delta E_{\text{Detektor}} = [S]_i \tau_i$ , abhängig von der jeweiligen Atomsorte  $i$ , begrenzt. Bei der 25 keV-Auflösung des verwendeten Detektors erhält man zum Beispiel für Cer eine Tiefenauflösung von 26 nm. Da die typischen Dicken der CeO<sub>2</sub>-Pufferschichten (siehe Abschnitt 4.3.3) in demselben Größenbereich liegen, kann deren Bestimmung daher nicht über (3.6) durchgeführt werden. Vielmehr ist hierfür die integrale Rückstreuintensität des Ce-Peaks gemäß (3.2) heranzuziehen. Aus dem Verhältnis zur Höhe des bei Saphirsubstrat auftretenden Al-Rückstreusignals  $H_{Al} = Q \Omega \bar{\sigma}_{Al} n_{Al} \Delta E / [S]_{Al_2O_3}^{Al}$ , wobei  $n_{Al}$  die atomare Al-Teilchendichte und  $\Delta E$  die energetische Kanalbreite des Vielkanalanalysators bezeichnet, erhält man die atomare Ce-Flächendichte

$$N_{Ce} = \frac{F_{Ce}}{H_{Al}} \cdot \frac{\bar{\sigma}_{Al}}{\bar{\sigma}_{Ce}} \cdot \frac{\Delta E}{[S]_{Al_2O_3}^{Al}} \cdot n_{Al} \quad (3.7)$$

Mit der anteiligen Teilchendichte der Cer-Atome  $n_{Ce} = n_{CeO_2}/3$  ergibt sich die CeO<sub>2</sub>-Schichtdicke  $d = N_{Ce}/n_{Ce}$ .

#### 3.2.3 Channeling-Effekt

Bei der bisherigen Betrachtung wurde von einer regellosen Anordnung der Targetatome ausgegangen. Diese Annahme ist jedoch bei den in dieser Arbeit ausschließlich behandelten epitaktischen Dünnschichten nicht gerechtfertigt. Entsprechend der Kristallstruktur sind hier die Atome in Ebenen und Reihen angeordnet. Demzufolge ist bei Einstrahlung der MeV-He<sup>+</sup>-Ionen entlang niedrig indizierter Kristallrichtungen mit Kleinwinkelstreuung und dementsprechend einer kanalartigen Führung der Ionen zu rechnen. Dieses Phänomen wird als Channeling-Effekt bezeichnet. Damit verbunden ist eine drastische Erhöhung der Reichweite und dementsprechend eine starke Abnahme der rückgestreuten Intensität. Die Verringerung der Rückstreausbeute wird quantitativ durch das Verhältnis

$$\chi_{\min} = \frac{H_{al}}{H_{rd}} \quad (3.8)$$

der Signalthöhe  $H_{al}$  bei Ausrichtung des Ionenstrahls entlang einer Kristallachse (aligned) zu der Signalthöhe  $H_{rd}$  bei nichtgerichtetem Einfall (random) entsprechend einer regellosen Anordnung der Atome beschrieben. Da auch bei gerichtetem Einfall die an der Oberfläche liegenden Atome voll zur Rückstreuung beitragen, und erst die dahinter liegenden Atome abgeschattet werden, zeigt das entsprechende Rückstreupektrum einen sogenannten Oberflä-

## 3.2 Rutherford-Rückstreu-Analyse

chenpeak. Zur Bestimmung von  $\chi_{\min}$  wird deswegen die Signalhöhe  $H_{al}$  hinter dem Oberflächenpeak herangezogen.

Das Channeling-Verhalten wird durch Störungen des Kristallgitteraufbaus, wie zum Beispiel regellos verlagerte Atome, Versetzungen und Stapelfehler, stark beeinträchtigt. Das Verhältnis  $\chi_{\min}$  stellt daher ein empfindliches Maß für die Qualität des kristallinen Schichtaufbaus dar. Gut gewachsene YBCO-Filme zeigen  $\chi_{\min}$ -Werte von nur wenigen Prozent, wie sie auch für Einkristallsubstrate typisch sind [75]. Auf die Charakterisierung von CaTiO<sub>3</sub>-, CeO<sub>2</sub>- und YBCO-Schichten anhand deren Channeling-Verhaltens wird in den Kapiteln 4 und 5 eingegangen.

## 3.3 Röntgenbeugungs-Analyse

Zur Untersuchung der Puffer- und HTSL-Schichten hinsichtlich Fremdphasen, Orientierung, Mosaikverteilung, Ausrichtung in der Ebene und Schichtdicke wurden Röntgenbeugungsmessungen in Seeman-Bohlin- und insbesondere in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Nachfolgend werden die wesentlichen Sachverhalte der hier durchgeführten Wachstumsanalysen dargestellt. Hinsichtlich einer detaillierteren Beschreibung der verwendeten Röntgenapparaturen wird auf die Arbeiten in [76,77] verwiesen.

### 3.3.1 Orientierungs- und Schichtdickenbestimmung

Zur Überprüfung auf polykristalline Schicht- und Fremdphasenanteile dienen Röntgenbeugungsmessungen in Seemann-Bohlin-Geometrie. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen festen Einfallswinkel von 10° des Röntgenstrahls zur Probenoberfläche aus. Die Intensität wird in Abhängigkeit vom Beugungswinkel gemessen. Dementsprechend kann mit zunehmendem Beugungswinkel die Bragg'sche Reflexionsbedingung nur von Netzebenen erfüllt werden, die mit der Probenoberfläche einen zunehmend größeren Winkel einschließen. Während bei polykristallinen Schichten aufgrund der regellos orientierten Körner jede einzelne Netzebenenschar in beliebiger Orientierung auftritt und daher die Beugungsbedingung erfüllt, ist dies bei epitaktisch gewachsenen Schichten aufgrund der hier eindeutigen Ausrichtung der einzelnen Netzebenenscharen nicht möglich.

Zur Bestimmung der Orientierung von epitaktischen Schichten dienen Röntgenbeugungsmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Bei diesem Verfahren ist der Winkel  $\theta$  von einfallendem Röntgenstrahl zur Probenoberfläche stets gleich dem Winkel des gebeugten

### 3 SCHICHTDEPOSITION UND WACHSTUMSANALYSE

Röntgenstrahls zur Probenoberfläche. Dementsprechend kann nur die parallel zur Probenoberfläche liegende Netzebenenschar die Beugungsbedingung erfüllen.<sup>8</sup> Aus der Reflexlage  $\theta_{hkl}$  ergibt sich über die Bragg'sche Beziehung  $\lambda = 2a_{hkl}\sin\theta_{hkl}$  der zugehörige Netzebenenabstand  $a_{hkl}$ . Hierbei bezeichnet  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, und  $hkl$  die Miller'schen Indizes. Besitzt eine Schicht Bereiche unterschiedlicher Orientierung  $hkl$  und  $h'k'l'$ , so kann aus dem Intensitätsverhältnis  $I_{hkl}/I_{h'k'l'}$  der zugehörigen Röntgenreflexe das Volumenverhältnis dieser Bereiche ermittelt werden:

$$\frac{V_{hkl}}{V_{h'k'l'}} = \frac{I_{hkl}}{I_{h'k'l'}} \cdot \frac{I_{h'k'l'}^h}{I_{hkl}^h} \cdot \underbrace{\frac{\sin\theta_{hkl}}{\sin\theta_{h'k'l'}}}_{\text{Geometrie-Faktor}} \cdot \underbrace{\frac{\sin(2\theta_{hkl})}{\sin(2\theta_{h'k'l'})}}_{\text{Lorentz-Faktor}} \quad (3.9)$$

Hierbei bezeichnet  $I^h$  die theoretische Reflexintensität, die dem jeweiligen Strukturfaktor Rechnung trägt. Darüberhinaus wird durch den Geometrie-Faktor berücksichtigt, daß sich mit zunehmendem Einfallswinkel das streuende Probenvolumen um den Faktor  $1/\sin\theta$  vergrößert. Der Lorentzfaktor korrigiert die mit wachsendem Einfallswinkel gemäß  $1/\sin(2\theta)$  zunehmende Zeit, in der eine Netzebenenschar infolge der endlichen Strahldivergenz in Reflexionsstellung bleibt. Es gibt noch eine Reihe weiterer Korrekturfaktoren /85,86/, diese können jedoch bei den hier untersuchten epitaktischen Schichten vernachlässigt werden.

Im Fall der in Kapitel 4 behandelten sehr dünnen CeO<sub>2</sub>-Schichten mit nur einer geringen Anzahl reflektierender Netzebenen von  $\leq 100$  ist das Auftreten von Laue- Oszillationen festzustellen. Dabei handelt es sich um eine zusätzlich zu dem für dicke Schichten üblichen Beugungsmuster auftretende Intensitätsmodulation. Für eine vereinfachte Beschreibung dieses Phänomens ist die Betrachtung der Beugung einer ebenen Welle an einem Gitter mit  $N$  Öffnungen entsprechend der Anzahl der Netzebenen und einer Gitterkonstanten  $a$  entsprechend dem Netzebenenabstand zweckmäßig. In Anlehnung an die Bragg-Brentano-Geometrie wird der Fall von gleichem Ein- und Ausfallswinkel  $\theta$  betrachtet. Legt man den Koordinatenursprung in die erste Gitteröffnung und plaziert den Detektor in einer relativ zur Ausdehnung des Gitters großen Entfernung  $r_0$ , so ist die auf 1 normierte Amplitude des an der  $l$ -ten Gitteröffnung gebeugten Strahlenbündels gegeben durch  $A_l = e^{ikr_0} \cdot e^{il\alpha}$ . Hierbei bezeichnet  $\alpha = 2ka\sin\theta$  den Phasenunterschied benachbarter Teilwellen und  $k$  die Wellenzahl. Aus der Überlagerung der insgesamt  $N$  Teilwellen ergibt sich die Gesamtamplitude als geometrische Reihe zu

<sup>8</sup>Die entscheidende Voraussetzung ist, daß die reflektierende Netzebenenschar tangential zum Fokussierungskreis liegt. Bei geeigneter Verkippung der Probe wird dies auch für Netzebenen erreicht, die nicht parallel zur Probenoberfläche liegen. Dieser Fall soll hier jedoch nicht betrachtet werden.



### 3.3 Röntgenbeugungs-Analyse

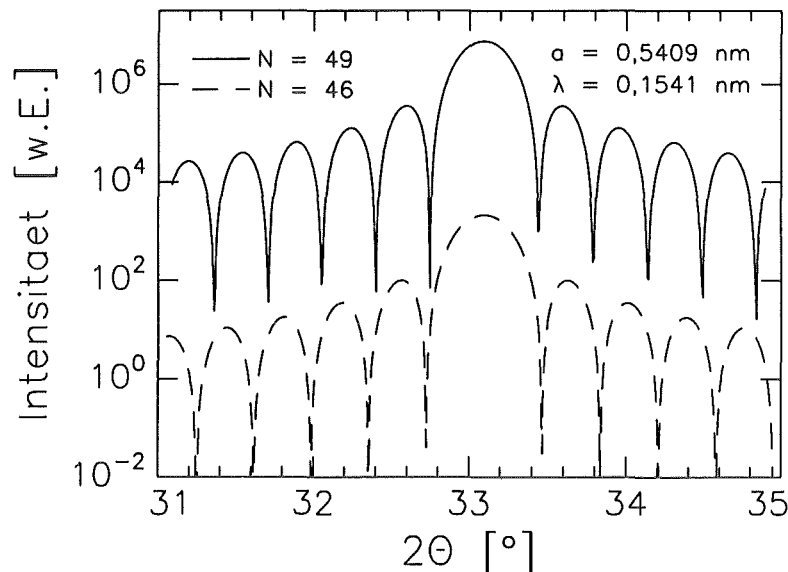
$$A = e^{ikr_0} \sum_{l=0}^{N-1} e^{il\alpha} = e^{ikr_0} \frac{e^{iN\alpha} - 1}{e^{i\alpha} - 1} \quad (3.10)$$

Für die Beugungsintensität folgt damit der Ausdruck

$$I = A \cdot A^* = \frac{\sin^2\left(\frac{N\alpha}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\sin^2\left(\frac{2\pi Na \sin \theta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{2\pi a \sin \theta}{\lambda}\right)} \quad (3.11)$$

Abbildung 3.3 zeigt den entsprechend berechneten Intensitätsverlauf, wobei im Hinblick auf die spätere Diskussion ein Gitterparameter von 0,5409 nm entsprechend dem (100)-CeO<sub>2</sub>-Netzebenenabstand, eine Anzahl von 46 Gitteröffnungen entsprechend einer typischen CeO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 24,9 nm und die Wellenlänge  $\lambda = 0,1541$  nm der Kupfer-K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung zugrundegelegt wurde. Zur Veranschaulichung der weiter unten geführten Diskussion zum Einfluß einer Schichtdickenänderung ist außerdem das Modulationsmuster für  $N = 49$  dargestellt. Zunächst soll nur eine der beiden Intensitätsverläufe betrachtet werden. Die Hauptmaxima ergeben sich beim Verschwinden des Nenners im Ausdruck (3.11), so daß ihre Lage unabhängig von der Anzahl der Netzebenen ist. Entsprechend dem hier gewählten Gitterparameter ist die Lage des in Abbildung 3.3 dargestellten 2. Hauptmaximums identisch mit derjenigen des (200)-CeO<sub>2</sub>-Reflexes. Die Lage der Minima dagegen ist charakteristisch für die Anzahl der streuenden Netzebenen und damit der Schichtdicke  $d = Na$ . Letztere ergibt sich direkt aus dem Abstand zweier benachbarter Minima  $\theta_{n-1}^{\min}$  und  $\theta_n^{\min}$  gemäß

Abbildung 3.3:  
Modulation der Beugungsintensität gemäß (3.11) für  $N=46$  und  $N=49$  Gitteröffnungen. Entsprechend dem gewählten Gitterparameter von  $a=0,5409$  nm, d.h. (100)-CeO<sub>2</sub>-Netzebenenabstand, liegt das Hauptmaximum jeweils bei  $2\theta = 33,1^\circ$ , der CeO<sub>2</sub>-(200)-Reflexlage.



### 3 SCHICHTDEPOSITION UND WACHSTUMSANALYSE

$$d = \frac{\lambda}{2 \left[ \sin(\theta_n^{\min}) - \sin(\theta_{n-1}^{\min}) \right]} \quad (3.12)$$

Ebenso kann die Schichtdicke auch aus dem Abstand benachbarter Nebenmaxima sowie auch aus dem Abstand von Hauptmaximum und benachbartem Minimum rechts bzw. links von diesem bestimmt werden.

Es stellt sich nun die Frage: Wie stark beeinflußt eine Änderung der Schichtdicke die Lage der Extrema? Für eine geänderte Schichtdicke mit  $N_2$  Netzebenen, bei der das  $(n-1)$ -te Minimum dieselbe Lage hat wie das  $n$ -te Minimum bei der ursprünglichen Schichtdicke mit  $N_1$  Netzebenen, ergibt sich der Zusammenhang:  $N_2 = N_1 + 1/m$ . Hierbei bezeichnet  $m$  die Ordnung des Hauptmaximums und es wird mit  $n = mN_1$  berücksichtigt, daß gemäß (3.11) das  $(m \cdot N)$ -te Minimum mit dem  $m$ -ten Hauptmaximum zusammenfällt. In dem oben betrachteten Bereich bei  $m = 2$  würde also bereits eine halbe weitere Netzebene genügen, um das Modulationsmuster um eine Periode zu verschieben, wogegen sich der Abstand benachbarter Minima gemäß (3.12) nur geringfügig ändert. Da nun im Zusammenhang mit der Beugungsanalyse ohnehin nur Schichtdickenänderungen um ganzzahlige Vielfache des Netzebenenabstands betrachtet werden können, besagt dieses Ergebnis, daß eine solche Dickenänderung immer eine Verschiebung des Modulationsmusters um eine ganze Anzahl von Perioden bewirkt. Dementsprechend führt die Existenz verschieden dicker Bereiche in der Schicht nicht unmittelbar zu einem Auslöschen des gesamten Modulationsmusters. Vielmehr bewirkt sie eine mehr oder weniger starke Reduktion der Anzahl der in der Umgebung des betrachteten Hauptmaximums beobachtbaren Extrema. Letzteres beruht auf der mit jedem weiteren Extremum zunehmenden Gesamtverschiebung, die ihrerseits eine Folge der Summation der wenn auch im einzelnen nur geringfügigen Abweichung des Abstandes benachbarter Extrema ist. Dies verdeutlicht ein Vergleich der in Abbildung 3.3 dargestellten, für  $N = 46$  und  $N = 49$  berechneten Modulationsmuster. Beim letztgenannten wurde der besseren Darstellung wegen die Intensität willkürlich hochskaliert. Man erkennt zum einen die Verschiebung um das ganzzahlige Vielfache einer Periode und zum anderen die nur leichte Abweichung der Extremalstellen. Letzteres ist besonders ab dem 3. Minimum rechts und links des Hauptmaximums zu beobachten. In Abschnitt 4.3.3 wird bei der Diskussion der Meßergebnisse der Einfluß einer Schichtdickenverteilung auf das Interferenzmuster im Detail untersucht.

## 3.3.2 Mosaikverteilung

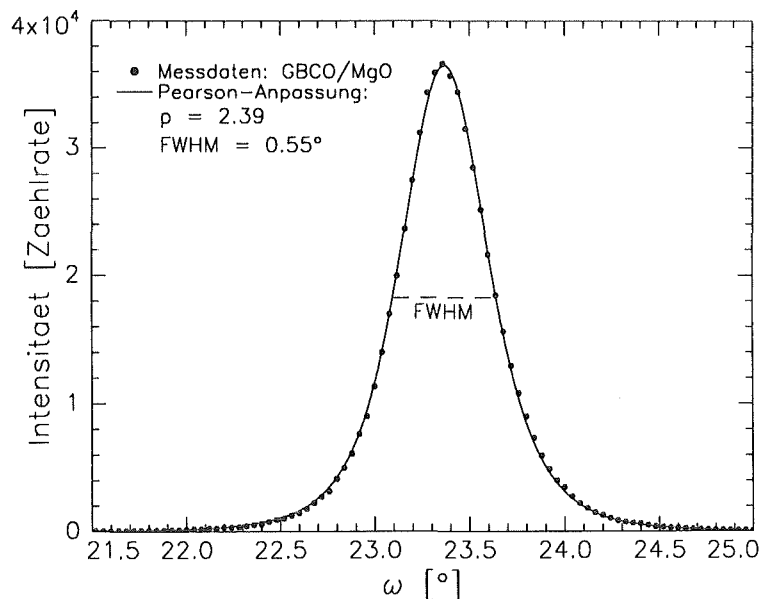
Auch die Körner in realen epitaktischen Schichten besitzen trotz der stark dominierenden Vorzugsorientierung noch leicht unterschiedliche Ausrichtungen. Die Häufigkeit der jeweils um einen bestimmten Winkel fehlorientierten Körner wird als Mosaikverteilung bezeichnet. Ihre Halbwertsbreite, traditionell auch Mosaikbreite genannt, ist ein direktes Maß für die Güte der Schichtorientierung. Zur Messung dieser Verteilung wird in Bragg-Brentano-Geometrie die Probe in Reflexionsstellung gebracht, dann bei fester Detektorposition aus dieser herausgedreht und dabei die Beugungsintensität in Abhängigkeit vom Verkipfungswinkel registriert. Bei diesem  $\omega$ -Scan,  $\omega$  bezeichnet den Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallendem Röntgenstrahl, erfüllen die unterschiedlich fehlorientierten Körner nach und nach jeweils die Reflexionsbedingung.

Die spätere Diskussion der insbesondere bei  $\text{CeO}_2$ -Schichten gemessenen Mosaikverteilungen erfordert deren mathematische Beschreibung. In vielen Fällen erreicht man eine befriedigende Anpassung über die sogenannte Pearson-Funktion:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\left[1 + C_p \left(\frac{\omega - \omega_0}{H}\right)^2\right]^p} \quad \text{mit: } C_p = 4 \cdot (2^{1/p} - 1) \quad (3.13)$$

Hierbei sind die Halbwertsbreite  $H$  und die Pearson-Potenz  $p$  anpassbare Parameter sind. Für  $p = 1$  spricht man von Cauchy- bzw. Lorentz-Profil und für  $p = 2$  von Lorentz<sup>2</sup>-Profil. Als Beispiel ist in Abbildung 3.4 die an einer c-achsenorientierten GBCO-Schicht auf

Abbildung 3.4:  
Mosaikverteilung einer (001)-GBCO-Schicht auf MgO-Substrat, gemessen am (006)-Reflex. Beste Beschreibung durch die Pearson-Funktion (3.13) mit einer Pearson-Potenz  $p=2,39$  und einer Halbwertsbreite  $H=0,55^\circ$ .



### 3 SCHICHTDEPOSITION UND WACHSTUMSANALYSE

MgO-Substrat gemessene Mosaikverteilung dargestellt. Die ebenfalls dargestellte beste Anpassung gemäß (3.13) ergibt sich für eine Pearson-Potenz von 2,39. Dagegen liefert die Lorentz<sup>2</sup>-Funktion und erst recht die Cauchy-Funktion nur eine unbefriedigende Beschreibung.

#### 3.3.3 Ausrichtung in der Wachstumsebene

Neben der bisher betrachteten Schichtorientierung senkrecht zur Wachstumsebene und der zugehörigen Mosaikverteilung ist auch die Ausrichtung in der Wachstumsebene von entscheidender Bedeutung. Nach Untersuchungen von Strikovskiy et al. /8/ und Dimos et al. /9, 47/ bewirken Großwinkelkorngrenzen bereits unterhalb von 10° eine starke Degradation der kritischen Stromdichte von YBCO-Schichten. Damit ist auch eine Erhöhung des Oberflächenwiderstands zu erwarten, wie Untersuchungen an polykristallinen HTSL-Schichten nahelegen /10, 45, 57/. Aus diesem Grund wurden die hier hergestellten Puffer- und HTSL-Schichten auch auf ihre in-plane Epitaxie überprüft. Hierzu wird in Bragg-Brentano-Geometrie eine Netzebenenchar in Reflexionsstellung gebracht, die nicht parallel zur Wachstumsebene liegt. Anschließend wird um die Normale der Wachstumsebene (Probennormale) gedreht, wobei die Beugungsintensität in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\phi$  gemessen wird. Dieses Verfahren wird daher als  $\phi$ -Scan bezeichnet. Bei vollständiger Ausrichtung darf nur eine bestimmte Anzahl von Reflexen auftreten, die von der jeweiligen Kristallsymmetrie und der ausgewählten Netzebenenchar abhängt.

Der Winkel  $\gamma$ , um den die Probe zunächst verkippt werden muß damit eine Netzebenenchar ( $h'k'l'$ ) in Reflexionsstellung kommt, ergibt sich aus dem Skalarprodukt des zugehörigen reziproken Gittervektors und desjenigen der Wachstumsebene ( $hkl$ ) gemäß  $\gamma = \arccos [\langle G_{hkl} | G_{h'k'l'} \rangle / (\|G_{hkl}\| \cdot \|G_{h'k'l'}\|)]$ . Für orthorhombische Kristallgitter lautet der entsprechende ausführliche Ausdruck:

$$\gamma = \arccos \frac{hh'/a^2 + kk'/b^2 + ll'/c^2}{\sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2} \cdot \sqrt{(h'/a)^2 + (k'/b)^2 + (l'/c)^2}} \quad (3.14)$$

Für hexagonale Kristallgitter wie zum Beispiel im Fall des Saphirsubstrats erfolgt die Berechnung ausgehend von den Einheitsvektoren des reziproken Gitters:

$$a^* = 2\pi/a \begin{pmatrix} 1 \\ -1/\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}; \quad b^* = 4\pi/(a\sqrt{3}) \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad c^* = 2\pi/c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

### 3.3 Röntgenbeugungs-Analyse

Hierbei sind  $a$  und  $c$  die Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle.

Die Winkelauflösung bei den in dieser Arbeit durchgeführten  $\phi$ -Scans kann abhängig von der Entfernung  $L$  zwischen Probe und Detektor, der Blendenlänge  $l_D$  und der ausgewählten Netzebene (h'k'l') über folgende Beziehung abgeschätzt werden:

$$\alpha_\phi = \frac{l_D}{L \cos(\theta - \gamma)} \cdot 360^\circ \quad (3.16)$$

Bei der verwendeten Messanordnung beträgt  $L = 198$  mm und  $l_D = 1$  mm. Daraus ergibt sich für  $\phi$ -Scans an der YBCO-(407)-Netzebenenschar mit  $\theta = 68,28^\circ$  und  $\gamma_{407,001} = 60,12^\circ$  eine Winkelauflösung von  $1,84^\circ$ .

## 4 Wachstumseigenschaften der Pufferschichten

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse zu den Wachstumseigenschaften von  $\text{CaTiO}_3$ - und  $\text{CeO}_2$ -Pufferschichten wie Schichtorientierung, Mosaikverteilung, in-plane Epitaxie und Rißbildung beschrieben. Dabei kommt der Abhängigkeit von der Schichtdicke besondere Bedeutung zu. Zu Beginn werden die besonderen Eigenschaften von Saphir und die sich für die HTSL-Beschichtung ergebenden Konsequenzen vorgestellt.

### 4.1 Saphir-Substrat

Für die in der HF-Streifenleitertechnik standardmäßig als Substrat eingesetzte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkeramik werden bereits bei Raumtemperatur sehr geringe dielektrische Verluste von  $\tan \delta \leq 10^{-4}$  bei 10 GHz angegeben /55/. Nach Untersuchungen von Braginsky /12/ besitzt Saphir (einkristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei 300 K und einer Frequenz von 9 GHz sogar nur einen Verlustwinkel  $\tan \delta \approx 5 \cdot 10^{-6}$ . Darüberhinaus zeichnet sich Saphir gemäß Abbildung 4.1 durch eine sehr starke Abnahme seiner Verluste um mehr als 2 Größenordnungen bei Abkühlung auf 80 K aus. Diese extreme Temperaturabhängigkeit ist nach Link /78/ auf die bei Saphir vorkommenden besonders hochenergetischen transversal akustischen Phononen und deren rasches Ausfrieren bei Abkühlung zurückzuführen: Die Mikrowellenabsorption erfolgt durch 2-Phononen-Differenzprozesse zwischen virtuellen, IR-aktiven transversal optischen Phononen und thermisch erzeugten transversal akustischen Phononen am Brillouinonenrand. Letztere besitzen im Fall von Saphir auffallend hohe Energien von etwa 38 meV. Durch diese hervorsteckende Eigenschaft ist Saphir gerade bei tiefen Temperaturen von ganz besonderem Interesse und damit als Substratmaterial für supraleitende Streifenleiterschaltungen prädestiniert.

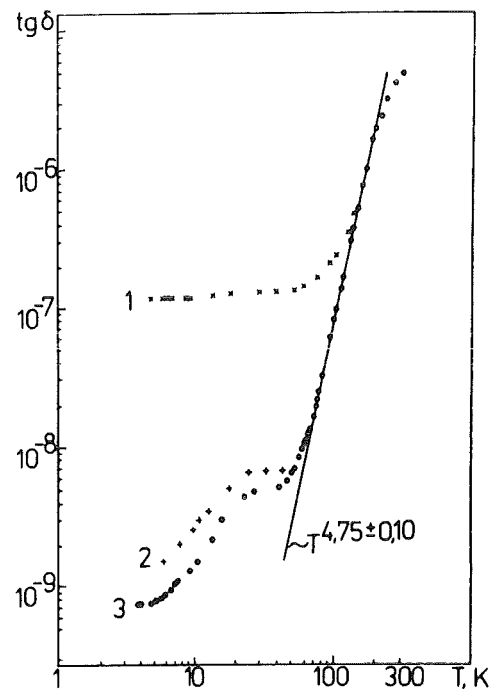


Abbildung 4.1: Dielektrische Verluste von Saphir bei 9 GHz nach Messungen von Braginsky et al. /12/.

## 4.1 Saphir-Substrat

In Anbetracht der gemäß  $\lambda_{eff} = \lambda / \sqrt{\epsilon_r}$  reduzierten effektiven Wellenlänge und der bei der Streifenleiterherstellung engen geforderten Strukturtoleranz ist die relativ geringe Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r \approx 10$  von Saphir vorteilhaft. Sie ermöglicht einen technischen Einsatz bei Frequenzen auch deutlich oberhalb von 10 GHz. Dagegen ist dies zum Beispiel bei  $\text{LaAlO}_3$ , einem vielfach verwendeten HTSL-Substratmaterial, aufgrund dessen hoher Dielektrizitätszahl von 24 nicht sinnvoll ist /92/. Ein Nachteil, der hier nicht verschwiegen werden soll, ist jedoch die Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften von Saphir. So beträgt die Dielektrizitätszahl parallel zur c-Achse 11,6 und senkrecht dazu 9,4 /21/. Diesem Sachverhalt ist beim Entwurf von Streifenleiterbauelementen Rechnung zu tragen. Von den derzeit kommerziell erhältlichen Entwurfsprogrammen wird dies nicht geleistet.

Saphir zeichnet sich auch durch eine für dielektrische Materialien (außer Diamant) konkurrenzlos hohe Wärmeleitfähigkeit von 34 W/(m·K) bereits bei Raumtemperatur aus. Diese nimmt bei tieferen Temperaturen noch wesentlich höhere Werte an. Das ist wichtig für eine gute thermische Ankopplung der supraleitenden Bauelemente, die bei hoher HF-Leistung betrieben werden und deren Temperatur konstant gehalten werden muß. Von entscheidender Bedeutung für die industrielle Anwendung ist auch die vergleichsweise kostengünstige Verfügbarkeit von Saphirwafern mit Durchmessern von bereits bis zu 6 Zoll.

Die Gesamtheit all dieser Vorteile begründet die hohe technische Relevanz von Saphirsubstraten. Die ersten hochwertigen HTSL-Hochfrequenzbauelemente wurden dennoch auf MgO- und insbesondere  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten hergestellt /11/. Beide zeichnen sich durch relativ geringe dielektrische Verluste aus, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße wie Saphir. Jedoch ist MgO hygroskopisch und daher chemisch instabil. Desweiteren besitzen MgO-Einkristallsubstrate nur eine unbefriedigende mechanische Stabilität und sind auch nicht in üblichen Wafergrößen ( $\geq 3$  Zoll) zu vernünftigen Preisen herstellbar. Dagegen sind  $\text{LaAlO}_3$ -Wafer inzwischen kommerziell in Größen von 2-3 Zoll erhältlich. Jedoch verursacht ein struktureller Phasenübergang bei etwa 500°C eine Zwillingsbildung und eine ungewöhnlich starke Oberflächenrauhigkeit. Neben der ohnehin schon großen relativen Dielektrizitätszahl von 24-26 findet man darüberhinaus eine Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften, die diejenige von Saphir noch übertrifft. Eine detailliertere Gegenüberstellung dieser und weiterer HF-tauglicher HTSL-Substrate findet man in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Hollmann et al. /90/. Auch in dieser Arbeit wird der große Stellenwert von Saphirsubstraten hinsichtlich der Anwendung von HTSL in der Hochfrequenztechnik betont.

Im Hinblick auf das epitaktische Wachstum von HTSL-Schichten mit ihrer orthorhombischen Kristallstruktur erscheint die hexagonale Kristallstruktur von Saphir mit den





## 4.1 Saphir-Substrat

senorientiertes Wachstum um so besser unterdrückt /111/. In Abbildung 4.2 ist die relativ zur Saphir-R-Ebene zu erwartende Ausrichtung der YBCO-(001)-Ebene dargestellt. Dabei ist zu erwähnen, daß die beiden genannten Saphir-Kristallrichtungen nicht orthogonal zueinander stehen, sondern vielmehr nur einen Winkel von  $85,7^\circ$  einschließen und die Al-Atome dementsprechend nicht exakt quadratisch angeordnet sind. Es wurden weitere Saphirebenen auf eine für die YBCO-Epitaxie geeignete Anordnung der Al- und O-Atome geprüft. Eine rechtwinklige, jedoch nicht quadratische Anordnung der Al-Atome liegt beispielsweise bei der  $(10\bar{1}4)$ - und auch der  $(1\bar{1}00)$ -Ebene (M-Ebene) vor. Eine näherungsweise Übereinstimmung mit den a,b-Gitterkonstanten von YBCO ergibt sich in beiden Fällen aber nur in einer Kristallrichtung. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Schichtpräparation ausschließlich auf der R-Ebene durchgeführt. Dennoch soll an dieser Stelle auf die Arbeit von Liang et al. /21/ hingewiesen werden, in der über (001)-YBCO-Schichten auf der M-Ebene berichtet wird.

Die direkte YBCO-Beschichtung der Saphir-R-Ebene erweist sich bisher als wenig erfolgversprechend. Bei diesbezüglichen Versuchen wurden von Jeschke /15/ unter optimierten Herstellungsbedingungen kritische Temperaturen von 87-89 K, geringe Übergangsbreiten unter 0,5 K und kritische Stromdichten von immerhin  $4 \cdot 10^5$  A/cm<sup>2</sup> erreicht. Die spezifischen Widerstände sind jedoch mit Werten oberhalb  $600 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  um nahezu einen Faktor 10 größer als sie üblicherweise bei Schichten auf SrTiO<sub>3</sub>- oder LaAlO<sub>3</sub>-Substraten erzielt werden. Auch die Mosaikbreite ist mit typischen Werten von  $1,8^\circ$  um fast eine Größenordnung höher und die Ausrichtung in der Wachstumsebene ist ungenügend. Insbesondere ist der bei 18,9 GHz gemessene und in Abbildung 4.3 dargestellte Oberflächenwiderstand im gesamten Temperaturbereich höher als bei Kupfer. Damit sind diese bereits optimierten Schichten trotz ihrer relativ hohen Sprungtemperatur keineswegs für die Anwendung in HF-Streifenleiterbauelementen tauglich. Die Ursache für die vergleichsweise schlechte Wachstums- und Supraleitungseigenschaft ist nach Hudner /79/ auf chemische Reaktionen an der YBCO/Saphir-Grenzfläche zurückzuführen. Bei Herstellungstemperaturen von typischerweise oberhalb 700°C findet man die Reaktionsprodukte BaAlO<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CuO, wie Jeschke durch Röntgenanalyse bestätigte /15/. Wachstumsuntersuchungen von Hüttner /16/ mittels hochauflösender Ionenrückstreuung deuten darauf hin, daß die eigentliche Ursache aber nicht das Eintreten einer chemischen Reaktion ist, sondern vielmehr die Bildung von Cu-Keimen bereits zu Beginn des Schichtwachstums und demzufolge das Auftreten von Cu-Ausscheidungen. Dies wurde insbesondere auch bei 600°C festgestellt, so daß eine Abscheidung bei Temperaturen unterhalb von 700°C auch mit Hilfe besonderer Verfahren wie ECR-Sputtern /80/ nicht sehr vielversprechend erscheint.

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

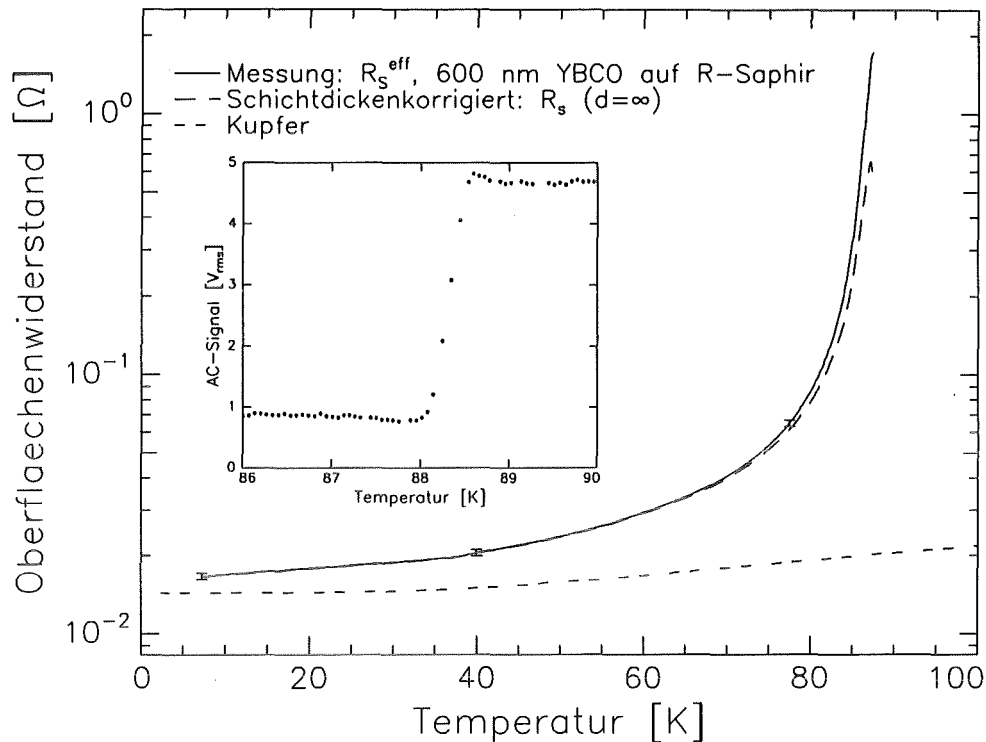


Abbildung 4.3: *Effektiver und schichtdickenkorrigierter Oberflächenwiderstand einer direkt auf Saphir (R-Ebene) abgeschiedenen YBCO-Schicht bei 18,9 GHz. Zum Vergleich: Messung an Kupfer. Fehlerbalken: Systematischer Meßfehler. Inset: Induktiv gemessener Phasenübergang mit  $T_{C0}=88$  K.*

Um dennoch hochwertige, HF-taugliche HTSL-Schichten auf Saphirsubstraten herstellen zu können, erscheint die Verwendung von geeigneten Pufferschichten unumgänglich. Diese dienen zur Vermeidung der erwähnten chemischen Grenzflächenreaktion und der für Saphir spezifischen Cu-Keimbildung. Darüberhinaus haben sie eine ganze Reihe weiterer Anforderungen zu erfüllen:

- ♦ Epitaxiefähigkeit, d.h. Gitteranpassung sowohl an Saphir-R-Ebene als auch an YBCO-(001)-Ebene:  
Entscheidend sind die Verhältnisse bei der typischen Wachstumstemperatur von 800°C. YBCO besitzt hier eine tetragonale Kristallstruktur mit den Gitterparametern  $a = b = 0,3902$  nm /84/. Der Abstand benachbarter Al-Atome in den Saphir-Richtungen  $[\bar{2}021]$  und  $[02\bar{2}1]$  beträgt 0,352 nm. Er ergibt sich aus dem Abstand von 0,350 nm bei Raumtemperatur und dem Ausdehnungskoeffizient von  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  /58/.

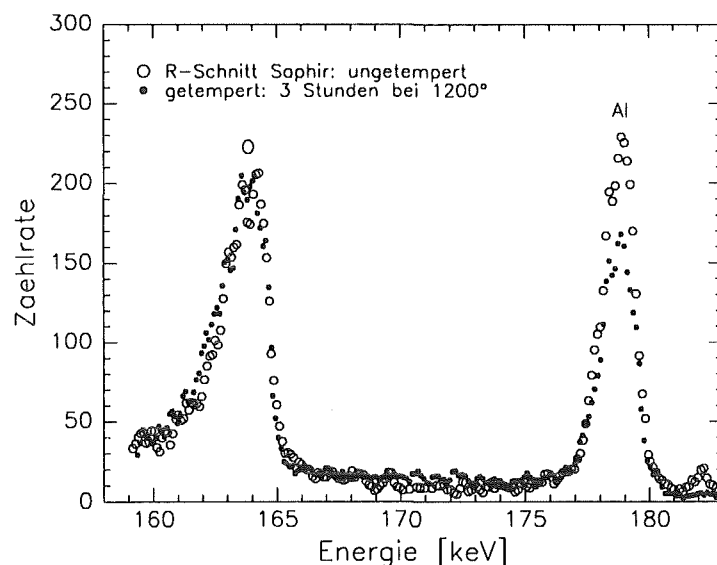
## 4.1 Saphir-Substrat

- ♦ Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient, um Ribbildung nicht noch mehr zu provozieren, als es bereits durch die YBCO-Schicht geschieht.  
Der Ausdehnungskoeffizient von YBCO beträgt in der tetragonalen Phase  $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und in der orthorhombischen Phase  $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  /15,84/. Deutlich verschieden davon ist derjenige von Saphir, der bei Temperaturen oberhalb von  $250^\circ\text{C}$  räumlich gemittelt etwa  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  weniger als  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt /58/.
- ♦ Chemische und strukturelle Stabilität im gesamten Temperaturbereich:  
Keine chemische Reaktion, weder mit der HTSL-Schicht noch mit dem Saphirsubstrat. Keine Änderung der Kristallstruktur beim Abkühlen nach der Deposition.
- ♦ HF-Tauglichkeit:  
Möglichst kleine relative Dielektrizitätszahl und insbesondere geringe dielektrische Verluste, die den Vorteil des Saphirsubstrats ( $\tan \delta \approx 5 \cdot 10^{-8}$ ) nicht mindern.

Anhand dieser Anforderungen wurden in der vorliegenden Arbeit die beiden Pufferschichtmaterialien  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{CeO}_2$  ausgewählt. Ihre Eigenschaften, die Schichtpräparation und die Ergebnisse der Wachstumsanalysen werden detailliert in den Abschnitten 4.2 und 4.3 beschrieben. Hier soll noch im Rahmen der Darstellung der experimentellen Methoden auf die Substratbehandlung vor deren Beschichtung eingegangen werden.

Nach der Ultraschallreinigung in Aceton und Abspülen mit Isopropanol werden die Saphirsubstrate 3 Stunden bei  $1200^\circ\text{C}$  getempert. Die in Abbildung 4.4 dargestellten Channel-

Abbildung 4.4: *Channeling-Verhalten eines Saphirsubstrats vor und nach dem Temperprozess. Die Fläche unter dem Al-Oberflächenpeak ist im Fall des getemperten Substrats um 25 % kleiner, so daß eine geringere Al-Fehlordnung vorliegt. Die Messdaten wurden freundlicherweise von D. Hüttner/FZ-Karlsruhe zur Verfügung gestellt.*



## 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

ling-Messungen zeigen, daß der Al-Oberflächenpeak bei Substraten mit einer derartigen Temperaturbehandlung deutlich kleiner ist als bei nichtgetemperten Substraten. Die Peakflächen unterscheiden sich um 25 %. Das läßt sich dahingehend erklären, daß durch den Temperprozeß ein Ausheilen der Al-Fehlordnung an der Oberfläche stattfindet, die vermutlich beim Polieren der Substrate entstanden ist. Eine Verbesserung der Saphir-Oberflächenstruktur durch die Temperaturbehandlung wurde inzwischen auch in kraftmikroskopischen Untersuchungen nachgewiesen /81/. Damit bietet die R-Ebene getempertter Saphirsubstrate eine bessere Voraussetzung für das epitaktische Aufwachsen der Pufferschichten. Die Beschichtungen erfolgten daher ausschließlich auf getemperten Substraten.

### 4.2 CaTiO<sub>3</sub>-Pufferschichten

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den maßgeblichen Materialeigenschaften von CaTiO<sub>3</sub>, der Schichtdeposition und den Untersuchungen zum Schichtwachstum.

#### 4.2.1 Materialeigenschaften

Ausschlaggebend für die Wahl von CaTiO<sub>3</sub> (CTO) war dessen Perowskit-Kristallstruktur. Die bei Temperaturen unterhalb von etwa 1260°C vorliegende orthorhombische Kristallstruktur kann durch eine pseudokubische Einheitszelle mit einem Gitterparameter von 0,384 nm bei Raumtemperatur und 0,388 nm bei 800°C angenähert werden /82,83/. Dementsprechend beträgt bei einer typischen Depositionstemperatur von 800°C die Fehlanpassung zum YBCO-Kristallgitter nur etwa 0,6 %. Damit steht dem epitaktischen Aufwachsen nachfolgender YBCO-Schichten von Seiten der Gitteranpassung nichts im Wege. Eine der wesentlichen Voraussetzungen aus Abschnitt 4.1 ist damit erfüllt. Auch der Ausdehnungskoeffizient entspricht bei Temperaturen oberhalb von 200°C mit  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  etwa demjenigen von YBCO. Er ist jedoch im Temperaturbereich von -100°C bis 200°C mit ungefähr  $22,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  wesentlich größer als der von YBCO.

Die Kehrseite der guten Übereinstimmung von CTO- und YBCO-Gitterparameter ist eine starke Fehlanpassung zur Saphir-R-Ebene von etwa 10,1% bei 800°C. Dazu kommt noch, daß bei Temperaturen unterhalb von 200°C der räumlich gemittelte Ausdehnungskoeffizient von Saphir mit Werten  $\leq 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  wesentlich geringer ist als derjenige von CTO. Auf eine daraus resultierende Rißbildung wird gegen Ende dieses Abschnitts eingegangen.

## 4.2 CaTiO<sub>3</sub>-Pufferschichten

Für die dielektrischen Verluste von CTO bei 77 K und 1 kHz wird in /87/ ein  $\tan\delta$ -Wert von  $2 \cdot 10^{-4}$  angegeben. Nimmt man an, daß die Feldverteilung unterhalb der Streifenleitung in der Pufferschicht und in dem Substrat homogenen ist, dann kann über die Beziehung

$$2 \cdot d_{CTO} \cdot \tan \delta_{CTO} = d_S \cdot \tan \delta_S \quad (4.1)$$

die CTO-Schichtdicke  $d_{CTO}$  abgeschätzt werden, bei der die Verluste in den Pufferschichten gleich groß sind wie die im Substrat (Index  $S$ ). Der Faktor 2 berücksichtigt dabei die für Mikrostreifenleiterbauelemente erforderliche beidseitige Beschichtung. Ausgehend von dem oben angegebenen  $\tan\delta$ -Wert erhält man für 430  $\mu\text{m}$  dicke Saphirsubstrate mit  $\tan \delta_S \approx 3 \cdot 10^{-8}$  (s. Abb. 4.1) eine maximal zulässige Dicke der CTO-Schichten von 32 nm.

Bei 77 K besitzt CTO eine hohe Dielektrizitätszahl von etwa 350 /87/. Entgegen dem HTSL-Standardsubstratmaterial SrTiO<sub>3</sub> ist CTO jedoch nicht ferroelektrisch. Ausgehend von der Annahme einer homogenen Feldverteilung kann eine effektive Dielektrizitätszahl für das beidseitig beschichtete Substrat über die Beziehung

$$\epsilon_{eff} = \frac{2 d_{CTO} \epsilon_{CTO} + d_S \epsilon_S}{d_{CTO} + 2 d_S} \quad (4.2)$$

abgeschätzt werden. Bei 30 nm dicken Pufferschichten und 430  $\mu\text{m}$  dickem Saphirsubstrat liegt diese mit 10,05 jedoch nur geringfügig über dem für das nackte Saphirsubstrat zugrundegelegten Wert von 10,0.

### 4.2.2 Wachstumseigenschaften

Der Gesamtdruck bei der Sputterbeschichtung (siehe Kapitel 3.1) wurde im Bereich von 0,01 mbar bis 0,1 mbar gewählt, wobei für den Sauerstoffpartialdruck Werte von  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar eingehalten wurden. Die Depositionsrate lag bei einer Sputterleistung von 100 W abhängig von den jeweiligen Druckverhältnissen im Bereich von  $2,85 \cdot 10^{-2}$  nm/sec bis  $5,94 \cdot 10^{-2}$  nm/sec. Zur Erzeugung von Substrattemperaturen bis etwa 900°C diente ein Nickelblech-Widerstandsheizter. Da die Substrate bei den hier beschriebenen Versuchen noch nicht mit Silberleitpaste aufgeklebt wurden ist von einer Differenz zwischen Substrat- und der gemessenen Heizertemperatur von 100°C bis 150°C auszugehen.

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

Abbildung 4.5:  
Rutherford-Rückstreuungsspektrum von 2 MeV-He<sup>+</sup>-Ionen bei einer CaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Saphirsubstrat. Die Auswertung über die Gleichungen (3.4) und (3.7) sowie die dargestellte RUMP-Simulation ergeben übereinstimmend eine Schichtdicke von 14 nm und eine Zusammensetzung Ca:Ti = 1:1.05.

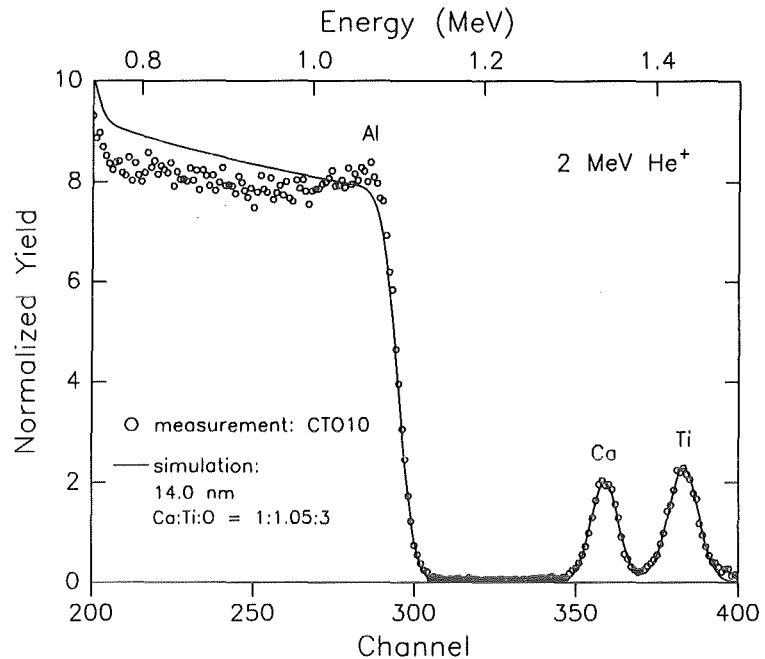


Abbildung 4.5 zeigt das Rutherford-Rückstreuungsspektrum einer bei einem Gesamtdruck von 0,08 mbar auf Saphir deponierten CTO-Schicht. Aus dem Verhältnis der Peakflächen ergibt sich mit Gleichung (3.4) die Schichtzusammensetzung Ca : Ti = 1 : 1.1. Aus den Peakflächen und der Al-Signalthöhe erhält man mit (3.7) die Schichtdicke von 13,8 nm und daraus die Depositionsrate von  $2,85 \cdot 10^{-2}$  nm/sec. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen der ebenfalls dargestellten RUMP-Simulation, Ca : Ti : O = 1 : 1 : 3 und 14,0 nm, überein. Die Messung bestätigt den erwarteten 1:1-Übertrag der Targetzusammensetzung wie Abschnitt 3.1 erläutert.

Röntgenuntersuchungen in Seemann-Bohlin-Geometrie ergeben, daß in den CTO-Schichten bis zu Heizertemperaturen von 860°C polykristalline Anteile vorhanden sind. Als optimal für das epitaktische Aufwachsen der CTO-Filme erwies sich eine Heizertemperatur von 920°C. Bei dieser wurden alle nachfolgend diskutierten Proben hergestellt. Die Röntgenanalyse der Schichtorientierung in Bragg-Brentano-Geometrie ergibt, daß die Schichten sowohl (100)- als auch (110)-orientierte Bereiche besitzen. Welche der beiden Orientierungen dominiert, hängt weniger von der Herstellungstemperatur oder dem Sauerstoffpartialdruck ab, sondern vielmehr vom Gesamtdruck. So gelingt es, bei einem totalen Druck von  $p_{tot} = 0,02$  mbar Schichten mit reiner (100)-Orientierung herzustellen, während bei  $p_{tot} = 0,08$  mbar der (110)-Volumenanteil mit 84,4 % deutlich überwiegt. Die zugehörigen  $\theta$ -2 $\theta$ -Diagramme sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Abbildung 4.7a zeigt das Volumenverhältnis von (110)- zu (100)-orientierten Bereichen in Abhängigkeit vom Ar-O<sub>2</sub>-Gesamtdruck. Die Bestimmung erfolgte über die Beziehung (3.9) anhand der integralen Intensitäts-

## 4.2 CaTiO<sub>3</sub>-Pufferschichten

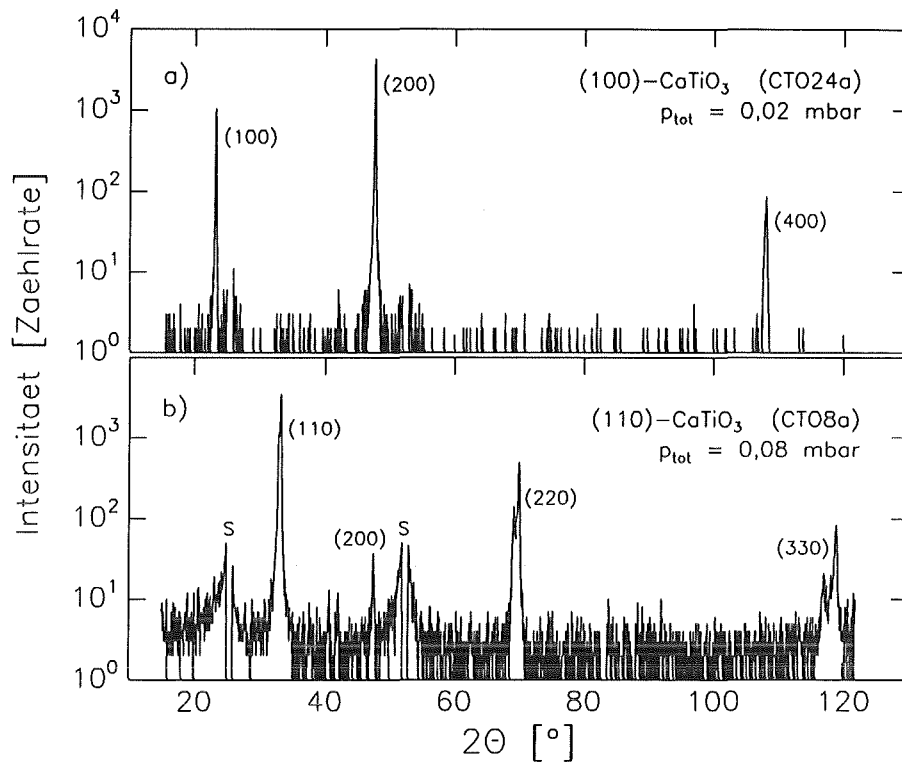


Abbildung 4.6:  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagramme von CTO-Schichten auf R-Saphir:  
 a) (100)-Orientierung bei 0,02 mbar Ar-O<sub>2</sub>-Gesamtdruck (Probe CTO24a)  
 b) (110)-Orientierung bei 0,08 mbar Ar-O<sub>2</sub>-Gesamtdruck (Probe CTO14a)  
 An den mit S bezeichneten Stellen treten Reflexe des Saphirsubstrats auf.

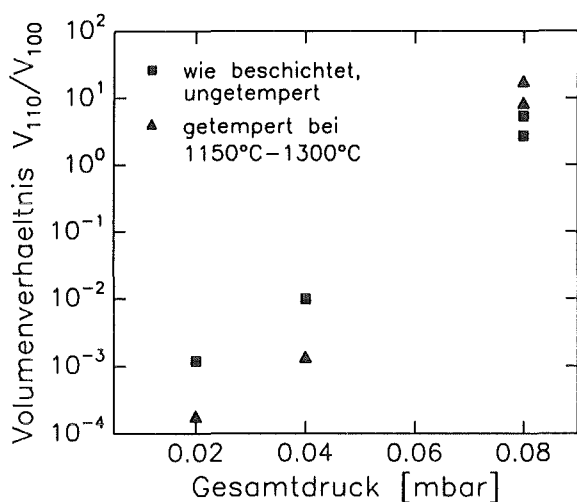


Abbildung 4.7a: Verhältnis der Volumina von (110)- und (100)-orientierten Bereichen in Abhängigkeit vom Ar-O<sub>2</sub>-Gesamtdruck.

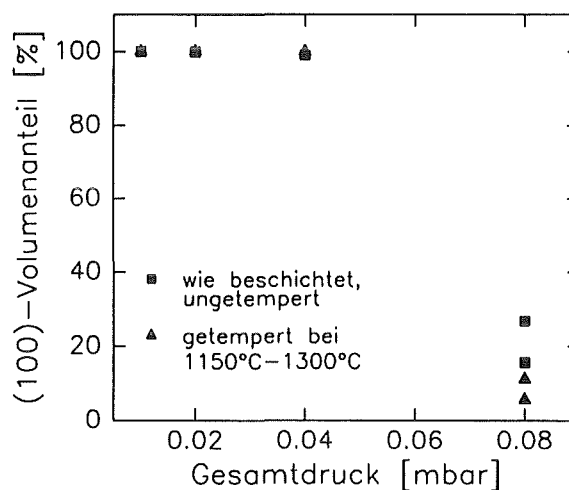


Abbildung 4.7b: (100)-Volumenanteil in Abhängigkeit vom Ar-O<sub>2</sub>-Gesamtdruck und Einfluß eines nachträglichen Temperns.

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

ten  $I_{200}$  und  $I_{110}$  aus der (200)- bzw. der (110)-Mosaikverteilung. Der Geometriefaktor beträgt 1,414, der Lorentz-Faktor ist 1,351. Die zur Berücksichtigung des Strukturformfaktors erforderlichen theoretischen Intensitäten  $I_{200}^{th}$  und  $I_{110}^{th}$  wurden mittels des STOE-Programms 'THEO' berechnet. Hierbei erwies sich die Zugrundelegung der realen orthorhombischen CTO-Kristallstruktur anstelle der pseudokubischen Näherung als sehr wichtig. Durch Tempern bei typischerweise 1150°C über eine Zeitdauer von 5 Stunden konnte im Fall der (110)-Schichten ( $p_{tot} = 0,08$  mbar) der (100)-Volumenanteil nochmals deutlich verringert werden, wie in Abbildung 4.7b ersichtlich. Zum Beispiel reduzierte sich dieser bei der Probe CTO8 von 15,6 % auf den kleinsten hier gemessenen Wert von 5,6 %. Einen noch wesentlich stärkeren Einfluß hat die nachträgliche Temperaturbehandlung auf die Mosaikverteilung. Bei der in Abbildung 4.8 dargestellten Mosaikverteilung einer (100)-CTO-Schicht verringerte sich die Halbwertsbreite von 1,98° auf 0,16°. Eine ähnliche Verbesserung der Mosaikbreite wird auch bei den (110)-Schichten festgestellt, wenngleich bei diesen die Halbwertsbreite von vornherein mit Werten von 0,6° bis 1,1° deutlich geringer ist.

An einigen wenigen Proben wurde auch der Einfluß der Heiztemperatur und der Sputterleistung auf die Mosaikverteilung untersucht. Hierbei handelt es sich nur um eine vorläufige Untersuchung, dennoch sollen die Ergebnisse hier nicht verschwiegen werden. Eine genaue Analyse erfordert jedoch weitere detaillierte Messungen. Auf diese wurde hier aus später noch zu nennenden Gründen verzichtet. Die Werte in Tabelle 4.1 zeigen, daß sich die Mosaikbreite von (110)-orientierten Schichten mit zunehmender Heiztemperatur deutlich verringert. Gemäß Tabelle 4.2 führt die Erhöhung der Sputterleistung und damit der Depo-

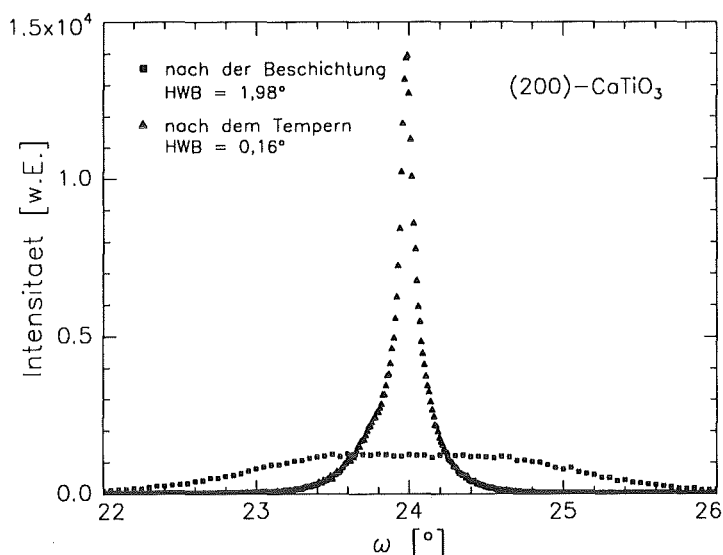
Abbildung 4.8:

Mosaikverteilung einer (100)-CTO-Schicht (Probe CTO24)

a) direkt nach der Beschichtung: Halbwertsbreite von 1,98°

b) nachträglich getempert bei 1300°C über 5 Stunden: Halbwertsbreite von 0,16°

Die beiden Rockingkurven sind auf Flächengleichheit normiert.





## 4.2 CaTiO<sub>3</sub>-Pufferschichten

Tabelle 4.1: *Abhängigkeit der Mosaikbreite von (110)-CTO-Schichten (nicht getempert) von der Heizertemperatur.*

Probe	Heizertemperatur [°C]	Mosaikbreite [°]
CTO6	840	1,31
CTO7	880	0,87
CTO8	920	0,58

Tabelle 4.2: *Abhängigkeit der Mosaikbreite von (100)-CTO-Schichten (nicht getempert) von der Sputterleistung. Bei 100 W beträgt die Depositionsrate  $5,9 \cdot 10^{-2}$  nm/sec.*

Probe	Sputterleistung [W]	Mosaikbreite [°C]
CTO17	100	2,3
CTO27	100	2,4
CTO24	150	2,0
CTO26	200	1,8

sitionsrate zu einer leichten Verringerung der Mosaikbreite bei (100)-orientierten Schichten. Diese Eigenschaften werden zusammenfassend im Abschnitt 4.3.3 diskutiert.

Zur Untersuchung der Ausrichtung in der Wachstumsebene wurden  $\phi$ -Scans an schief zur Probenoberfläche liegenden Netzebenen durchgeführt. Im Fall der (100)-Schichten wurde die (310)- und im Fall der (110)-Schichten die (222)-Netzebenenchar in Reflexionsstellung gebracht. Der jeweilige Verkippungswinkel ergibt sich aus der Beziehung (3.14), wobei entsprechend der pseudokubischen Näherung  $a = b = c$  angesetzt wird:  $\gamma_{310,100} = 18,44^\circ$  bzw.  $\gamma_{222,110} = 35,26^\circ$ . Bei den (100)-Schichten ist die [100]-Richtung und bei den (110)-Schichten die [110]-Richtung die  $\phi$ -Drehachse (Oberflächennormale). Entsprechend der Vierzähligkeit der [100]-Achse erwartet man bei eindeutiger Ausrichtung im Fall der (100)-Schichten vier Reflexe im Winkelabstand von  $90^\circ$ . Bei der zweizähligen [110]-Achse sollten dagegen nur zwei Reflexe im Abstand von  $180^\circ$  auftreten. In Abbildung 4.9 sind die  $\phi$ -Diagramme einer (100)- und einer (110)-Schicht dargestellt. Während die (100)-Probe die Erwartungen bestätigt, liefert die (110)-Schicht vier anstatt nur zwei Reflexe. Dementsprechend liegt bei den (110)-Filmen Domänenwachstum mit zwei unterschiedlichen Ausrichtungen in der Wachstumsebene vor. Dabei fällt auf, daß benachbarte Reflexe anstelle von  $90^\circ$  einen Winkelabstand von etwa  $86^\circ$  bzw.  $94^\circ$  aufweisen. Da auch die Saphir-Richtungen  $[\bar{2}021]$  und  $[02\bar{2}1]$  gemäß Abbildung 4.2 einen Winkel von etwa  $86^\circ$  einschließen, kann auf folgende Orientierungsbeziehungen der (110)-Schichten geschlossen werden:

$$\text{I. Ausrichtung: } [001]_{\text{CTO}} \parallel [0\bar{2}2\bar{1}]_{\text{s}} \text{ bzw. } [\bar{1}10]_{\text{CTO}} \parallel [\bar{2}021]_{\text{s}}$$

$$\text{II. Ausrichtung: } [001]_{\text{CTO}} \parallel [\bar{2}021]_{\text{s}} \text{ bzw. } [\bar{1}10]_{\text{CTO}} \parallel [02\bar{2}1]_{\text{s}}$$

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

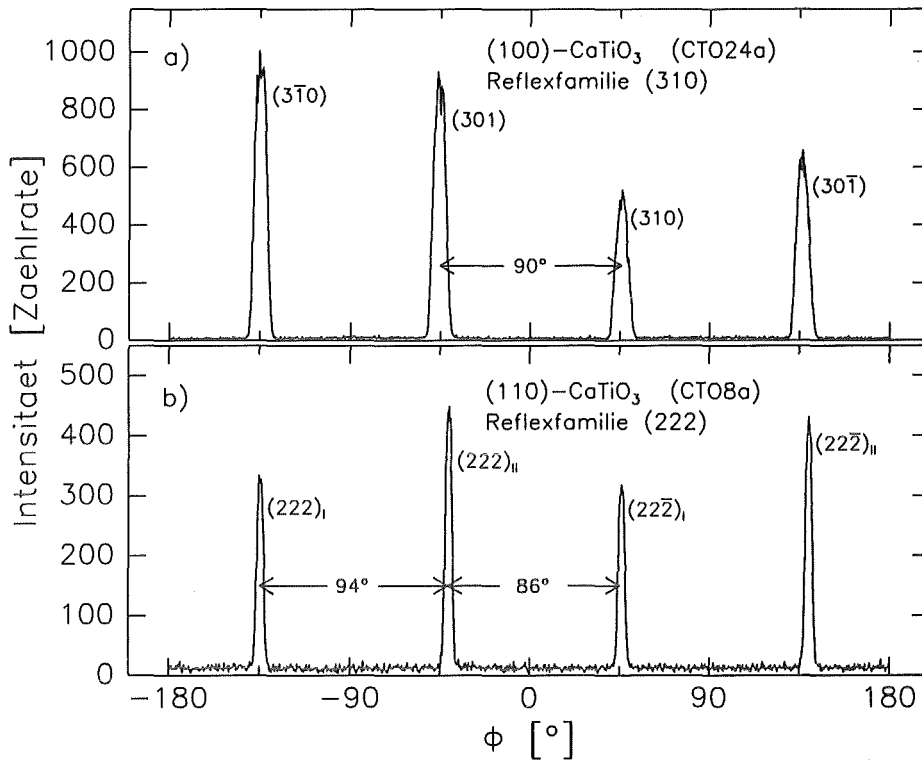


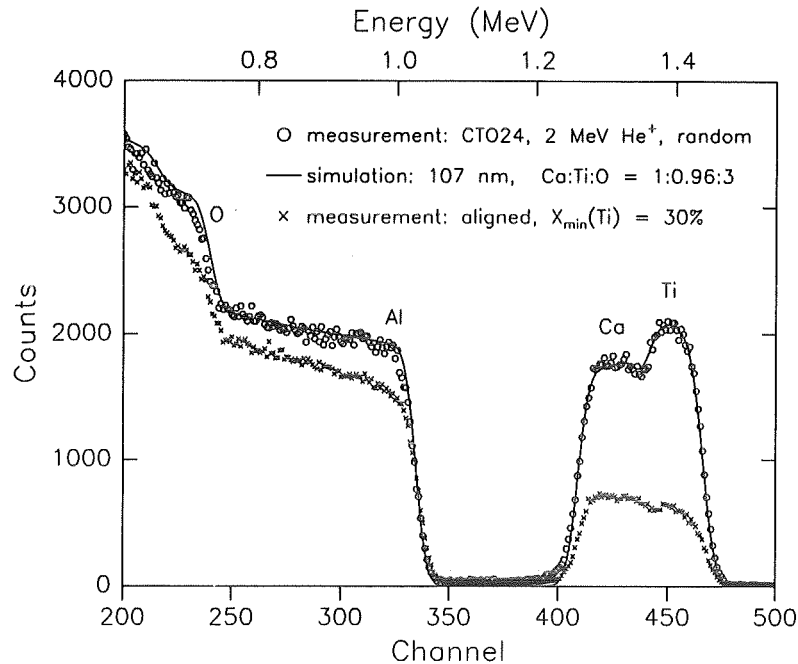
Abbildung 4.9:  $\phi$ -Röntgendiagramm a) einer (100)-Schicht in (310)-Reflexionsstellung (Probe CTO24a) und b) einer (110)-Schicht in (222)-Reflexionsstellung (Probe CTO8a). Eindeutige Ausrichtung der (100)-Schicht (4-zählige Drehachse). Domänen mit zwei verschiedenen Ausrichtungen bei der (110)-Schicht (2-zählige Drehachse).

Aus der Reflexlage beim (100)-Film (Abb. 4.9a) relativ zu der beim (110)-Film (Abb. 4.9b) ergibt sich in Anbetracht der bei den jeweiligen Messungen identischen Ausrichtung der Saphiroberfläche für die (100)-Schicht die Orientierungsbeziehung:

$$[010]_{\text{CTO}} \parallel [02\bar{2}1]_s \quad \text{bzw.} \quad [001]_{\text{CTO}} \parallel [\bar{2}021]_s$$

Entsprechend dieser Beziehungen sind in Abbildung 4.2 die verschiedenen  $\text{CaTiO}_3$ -Orientierungen relativ zur Saphir-R-Ebene dargestellt. Während im Fall des (110)-Films die Halbwertsbreite der Reflexe nur  $3,9^\circ$  beträgt, ist sie bei den Reflexen des (100)-Films mit  $7,3^\circ$  nahezu doppelt so groß. Die apparative Auflösungsgrenze beträgt dabei gemäß der Beziehung (3.16)  $1,84^\circ$  bzw.  $1,95^\circ$ . Wie schon die Domänenbildung bei den (110)-Schichten, so wird auch die erhöhte Orientierungsunschärfe der (100)-Schichten als eine Konsequenz der nicht exakt quadratischen Anordnung der Al-Atome in der Saphirebene mit dem  $86^\circ$ -Winkelabstand zwischen der  $[\bar{2}021]$ - und der  $[02\bar{2}1]$ -Richtung interpretiert.

Abbildung 4.10:  
Rutherford-Rückstreuungsspektrum einer nachgetemperten (100)-CTO-Schicht auf R-Saphir bei gerichteter (aligned) und ungerichteter (random) Einstrahlung von 2 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen. Die RUMP-Simulation im Fall willkürlicher Einstrahlung ergibt eine Schichtdicke von 107 nm und eine Ca:Ti:O-Zusammensetzung von 1:0,98:3.



Motiviert durch die ausgesprochen geringen Mosaikbreiten der nachträglich getemperten CTO-Schichten wurden auch Untersuchungen zum Channeling-Verhalten (siehe Abschnitt 3.2.3) durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt das Rückstreuungsspektrum einer (100)-CTO-Schicht bei gerichtetem (aligned) und ungerichtetem (random) Beschuss mit 2 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen. Das Verhältnis der von den Ti-Atomen rückgestreuten Intensitäten ist mit  $\chi_{\min}(\text{Ti}) \approx 30\%$  jedoch größer als erwartet. Dieses im Vergleich zu Einkristallen, die  $\chi_{\min}$ -Werte von nur wenigen Prozent aufweisen, abgeschwächte Channeling-Verhalten deutet auf noch beachtliche Defekte im kristallinen Aufbau der  $\text{CaTiO}_3$ -Schichten hin. Insbesondere gilt das für das Ca-Untergitter, für welches sogar nur ein  $\chi_{\min}$  von 40 % gemessen wird. Ein ähnliches Channeling-Verhalten mit  $\chi_{\min}$ -Werten von 28 % des Titan- und 35 % des Cu-Untergitters wird auch bei getemperten (110)-CTO-Filmen festgestellt. Bei senkrechter Einstrahlung entlang der  $[\bar{1}00]$ - bzw.  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Kanalrichtung der (100)- bzw. (110)-CTO-Schichten tritt, wie in Abbildung 4.10 ersichtlich, im Saphirsubstrat praktisch kein Channeling-Effekt auf. Dies beruht auf dessen hexagonaler Kristallstruktur, bei der die Atomreihen nicht senkrecht auf der R-Ebene stehen und es damit keinen Kanal in Richtung der Oberflächennormale gibt. Hierauf wird in Abschnitt 4.3.1 noch etwas näher eingegangen.

Noch weitaus bedenklicher als das etwas unbefriedigende Channeling-Verhalten ist die extreme Neigung zur Rißbildung. Bereits bei Schichtdicken von nur 30 nm weisen die Schichten eine Vielzahl von Rissen mit Längen bis in den mm-Bereich auf. Dies zeigt Abbildung 4.11 am Beispiel einer 25 nm und einer 51 nm dicken getemperten CTO-Schicht. Die Rißbildung tritt bei allen hier hergestellten Proben sogar noch vor dem erwähnten Tem-

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

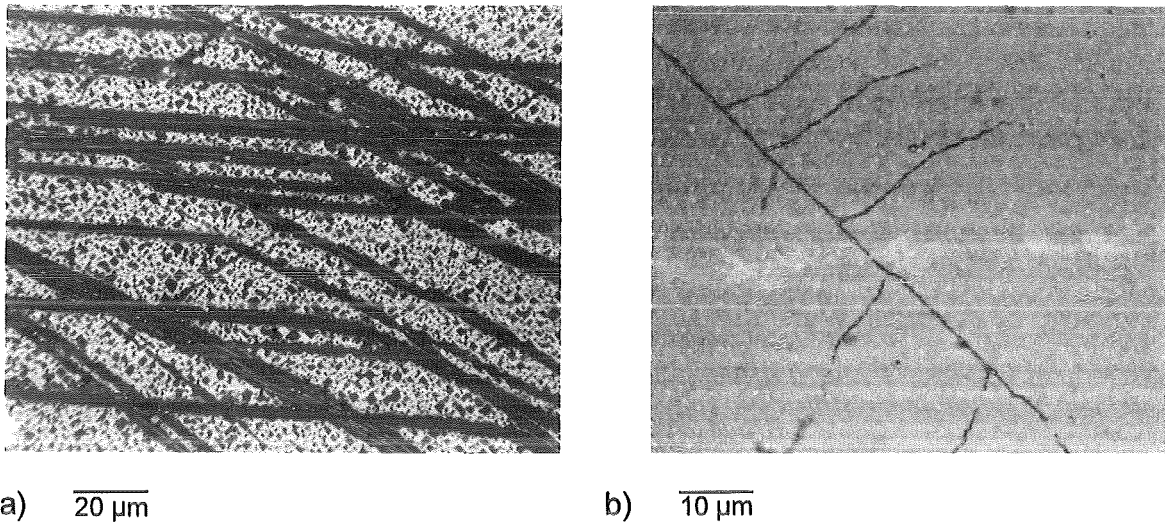


Abbildung 4.11: *Rißbildung in  $\text{CaTiO}_3$ -Schichten auf R-Saphir*  
a) *Schichtdicke 25 nm, b) Schichtdicke 51 nm*

perprozeß auf. Sie wird auf die insbesondere bei Temperaturen unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von CTO und Saphir (siehe Abschnitt 4.2.1) zurückgeführt. Dadurch wird auch plausibel, warum sie bereits bei den noch ungetemperten Schichten auftritt und durch die nachträgliche Temperaturbehandlung bei  $1150^\circ\text{C}$  bis  $1300^\circ\text{C}$  nicht merklich verschlimmert wird.

#### 4.2.3 Zusammenfassende Diskussion und Schlußfolgerung

Röntgenographisch gesehen zeigen zumindest die nachträglich getemperten CTO-Schichten gute kristalline Eigenschaften, die das epitaktische Aufwachsen einer nachfolgender HTSL-Schicht erwarten lassen. Besonders interessant ist dabei, daß allein die Höhe des Sputtergas-Gesamtdrucks entscheidet, ob die CTO-Schicht mit (100)- oder mit (110)-Orientierung aufwächst. Es wird vermutet, daß es sich dabei um einen Effekt der Depositionsrate handelt, da diese stark von dem Gesamtdruck abhängt. Unterstützt wird das durch die Feststellung, daß das (100)-Wachstum nicht nur bei geringerem Gesamtdruck, d.h. höherer Depositionsrate ( $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ nm/sec}$ ) auftritt, sondern sich auch die Mosaikbreite der (100)-Schichten mit zunehmender Sputterleistung (zunehmende Rate) etwas verringert, das (100)-Wachstum also gefördert wird. In Übereinstimmung damit zeigt das (110)-Wachstum, welches bei höherem Gesamtdruck, d.h. bei niedrigerer Depositionsrate ( $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ nm/sec}$ ) auftritt, eine Abnahme der Mosaikbreite mit zunehmender Heizertemperatur. Letztere bewirkt wie die Verringerung der Depositionsrate eine Zunahme der Oberflä-

## 4.2 $\text{CaTiO}_3$ -Pufferschichten

chenbeweglichkeit, d.h. der Migrationslänge der adsorbierten Atome. Hier findet man eine Analogie zu den bei YBCO-Schichten auftretenden Wachstumsorientierungen. Bei diesen wird ein c-achsenorientiertes Wachstum unter solchen Herstellungsbedingungen gefunden, die ebenfalls die Migrationslänge fördern: höhere Depositionstemperatur, geringere Rate, geringerer Sauerstoffpartialdruck und größere Gitterfehlpassung zum Substrat /111, 112, 113/. Demnach ist das Auftreten der (110)-Orientierung bei den CTO-Schichten zu vergleichen mit dem Auftreten der c-Achsenorientierung bei den YBCO-Schichten.

Hinsichtlich einer Anwendung des diskutierten CTO-Orientierungseffekts ist an eine gezielte lokale Beeinflussung der Orientierung einer nachfolgenden HTSL-Schicht zu denken. Zum Beispiel könnten die künstlich erzeugten Korngrenzen der aneinanderstoßenden (001)- und (110)-Bereiche über ihr weak-link-Verhalten (vgl. Abschnitt 2.1.4) in aktiven Bauelementen Anwendung finden. Durch die starke Neigung der CTO-Schichten zur Rißbildung wird deren Anwendungstauglichkeit jedoch sehr in Frage gestellt. Die Schlußfolgerung ist daher, daß die Verwendung der CTO-Schichten als Diffusionsbarrieren trotz der guten kristallinen Eigenschaften wenig aussichtsreich ist. Es wurde daher in dieser Arbeit von weiteren Untersuchungen zum Wachstum von CTO-Schichten abgesehen.

## 4.3 $\text{CeO}_2$ -Pufferschichten

Ein alternatives Pufferschichtmaterial ist  $\text{CeO}_2$ . In den nachfolgenden Abschnitten wird dessen Schichtherstellung beschrieben und die Ergebnisse der Wachstumsanalysen und der Untersuchungen zum Einfluß auf die Eigenschaften von HTSL-Schichten diskutiert.

### 4.3.1 Materialeigenschaften

$\text{CeO}_2$ , im folgenden mit CEO bezeichnet, besitzt eine kubische Kristallstruktur der Symmetrie  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  mit einer Gitterkonstanten von 0,5411 nm und einem thermischen Ausdehnungskoeffizient von  $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  /82,83/. Letzterer liegt zwischen dem von YBCO ( $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und dem von Saphir ( $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf Raumtemperatur. Bei  $800^\circ\text{C}$  beträgt der Ausdehnungskoeffizient  $11,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , so daß dieser auch eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit zeigt als der von CTO (vgl. Abschnitt 4.2.1). Damit bietet CEO hinsichtlich thermischer Verspannungen und Rißbildung wesentlich günstigere Voraussetzungen als CTO. Ausgehend von einem mittleren Ausdehnungskoeffizient von  $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ergibt sich bei einer Depositionstemperatur von

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

typischerweise 800°C eine Gitterkonstante von 0,5420 nm und damit eine Fehlanpassung zum tetragonalen YBCO von 1,2 %. Dieser Wert ist zwar etwas höher als im Fall von CTO, dafür ist jedoch die Fehlanpassung zur Saphir-R-Ebene mit 8,9 % besser. Bei Abkühlung auf Raumtemperatur erhöht sich die Fehlanpassung zu dem dann orthorhombischen YBCO nur geringfügig auf 1,4 % und zu Saphir auf 9,7 %. Die hier geringere Fehlanpassung zum Substrat bietet eine günstigere Voraussetzung für das epitaktische Schichtwachstum als bei den CTO-Schichten. Ein weiterer Vorteil gegenüber CTO ist, daß es sich bei CEO um eine Oxidverbindung mit nur einem Kation handelt und es damit keine Probleme bzgl. der Schichtzusammensetzung geben sollte.

CEO zeigt in dem hier interessierenden Temperaturbereich bis 800°C keine strukturelle Phasenumwandlung und gilt als chemisch stabil /90/. Im Gegensatz zu MgO, welches bevorzugt als Pufferschicht auf der Saphir-M-Ebene eingesetzt wird /18/, ist CEO nicht hygroskopisch. CEO/YBCO-Multilagen, die bei 710°C hergestellt wurden, zeigen atomar scharfe Grenzflächen und keinerlei Hinweise auf chemische Grenzflächenreaktionen /91/. Dagegen wurde bei Temperaturen um 825°C die Bildung von BaCeO<sub>3</sub> an der CEO/YBCO-Grenzfläche festgestellt /93/.

Hinsichtlich der Beurteilung der HF-Tauglichkeit im GHz-Bereich sind Werte für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von 26 und für den Verlustwinkel von  $\tan \delta \approx 0,05$  bei 1 kHz wenig aussagekräftig. Darüberhinaus streuen die in der Literatur für  $\epsilon_r$  angegebenen Werte zwischen 7 und 21,2 /90/. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit bei einer Frequenz von 145 GHz die Dielektrizitätskonstante und die dielektrischen Verluste an einer CEO-Sinterprobe gemessen /88/. Die jeweiligen Temperaturverläufe im Bereich von 75 K bis 300 K sind in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellt. Bei Raumtemperatur ergibt die Messung ein  $\epsilon_r$  von 19,18 und ein  $\tan \delta$  von etwa  $6,5 \cdot 10^{-4}$ . Hierbei ist zu beachten, daß die Dichte der Sinterprobe mit  $\rho = 6,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  deutlich unter der theoretischen Dichte  $\rho^{th}$  von  $7,216 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (4 CeO<sub>2</sub>-Moleküle pro Einheitszelle) liegt. Um die dielektrischen Eigenschaften des volllichten Materials zu erhalten, müssen die gemessenen Werte bezüglich der Porosität, die durch  $P \equiv (\rho^{th} - \rho) / \rho^{th}$  definiert ist und hier 12,4 % beträgt, korrigiert werden. Nach Heidinger /89/ lautet der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_p$  des porösen Materials und der des volllichten Materials  $\epsilon_D$ :

$$\epsilon_p = \epsilon_D \left[ 1 - 3P \frac{(\epsilon_D - 1)}{(2\epsilon_D + 1)} \right] \quad (4.3)$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich mit  $\epsilon_D = \epsilon_p \cdot 1,21$  bei Raumtemperatur eine Dielektrizitätskonstante des volllichten CeO<sub>2</sub> von 23,6. Entsprechend erhält man bei 77 K aus dem ge-

### 4.3 CeO<sub>2</sub>-Pufferschichten

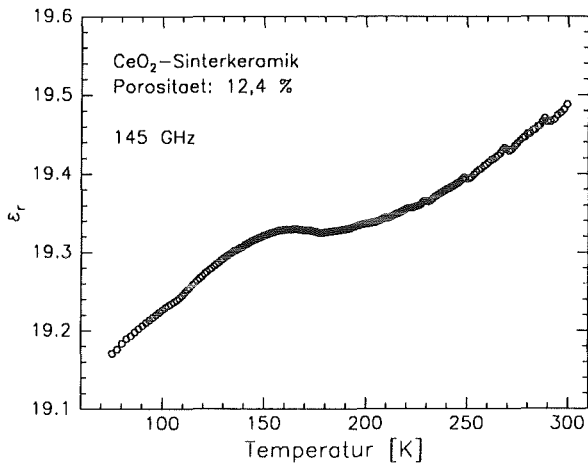


Abbildung 4.12: Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  einer CeO<sub>2</sub>-Sinterkeramik mit einer Porosität von 12,4 %. Die Messung wurde freundlicherweise von R. Heidinger durchgeführt /88/.

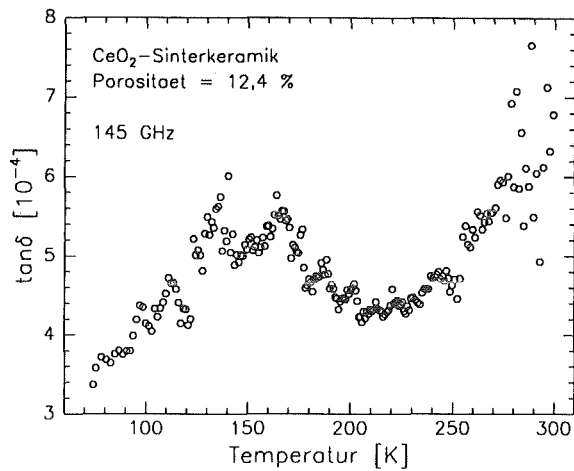


Abbildung 4.13: Dielektrischer Verlustwinkel  $\tan\delta$  der CeO<sub>2</sub>-Sinterkeramik aus Abb. 4.12 bei einer Frequenz von 145 GHz. Messung durch R. Heidinger /88/.

messenen Wert von 19,17 für das volllichtete Material ein  $\epsilon_r$ , von 23,2. Der Zusammenhang für den Verlustwinkel lautet:

$$\tan \delta_P = \tan \delta_D \left[ 1 - \frac{3P}{(1 + 2\epsilon_D)^2} \right] \quad (4.4)$$

Die Korrektur liegt hier jedoch mit 1,3 % noch innerhalb des Meßfehlers von etwa 10 % und ist zu vernachlässigen. Der bei 77 K gemessene  $\tan\delta$ -Wert beträgt  $3,5 \cdot 10^{-4}$ .

Während die DK im GHz-Bereich praktisch frequenzunabhängig ist, liegt für den Verlustwinkel bei Materialien mit rein ionischer Bindung in der Regel eine lineare Abhängigkeit  $\tan\delta \sim \omega$  vor /78/. Durch Verunreinigungen wird diese Abhängigkeit üblicherweise reduziert. In Anbetracht der Porosität der CeO<sub>2</sub>-Tablette ist deren Verunreinigung beim Herunterschleifen auf die für die Messung erforderlichen Dicken nicht auszuschließen. Vielmehr kann die vergleichsweise schwache Temperaturabhängigkeit bei Temperaturen unterhalb von 240 K (Abb. 4.13) gerade als ein Hinweis auf Verunreinigungen interpretiert werden.<sup>11</sup> Es ist daher nicht mit einer starken Verringerung der Verluste beim Übergang auf Frequenzen um 10 GHz zu rechnen. Auf der anderen Seite sind die hier gemessenen  $\tan\delta$ -Werte als eine Obergrenze für die dielektrischen Verluste in den epitaktischen CeO<sub>2</sub>-

<sup>11</sup> Ideale ionische Materialien zeigen eine potenzförmige Temperaturabhängigkeit  $\tan\delta \sim T^p$  mit  $1 < p < 4$ . Durch Verunreinigungen kann diese nahezu zum Verschwinden ( $p \approx 0$ ) gebracht werden /88/.

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

Pufferschichten anzusehen, besonders wenn man an Anwendungen im Frequenzbereich von 1 GHz bis 20 GHz denkt. Geht man von einem Maximalwert von  $3 \cdot 10^{-4}$  aus, so sollte bei Mikrostreifenleiterbauelementen auf  $430 \mu\text{m}$  dicken Saphirsubstraten ( $\tan \delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$  bei 80 K) die  $\text{CeO}_2$ -Pufferschicht gemäß (4.1) nicht dicker als etwa 22 nm sein.

Entsprechend den hier diskutierten Eigenschaften erfüllen die CEO-Schichten alle in Abschnitt 4.1 genannten Voraussetzungen für den Einsatz als Pufferschicht zwischen HTSL und Saphir.

##### 4.3.2 Wachstumseigenschaften

Die Beschichtungen erfolgten entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.1 bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und Ar-O-Gesamtdrücken von  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar bis  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar. Die Heizertemperaturen wurden im Bereich  $600^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  variiert, wobei die Proben diesmal mit Silberleitpaste auf die Heizerplatte aufgeklebt waren.

Innerhalb des genannten Parameterbereichs wird vor allem eine (100)-Orientierung der  $\text{CeO}_2$ -Schichten festgestellt. Bei  $10^{-3}$  mbar Sauerstoffpartialdruck, einem Gesamtdruck von 0,085 mbar und einer typischen Depositionsrate von  $9,6 \cdot 10^{-2}$  nm/sec wachsen die CEO-Schichten mit reiner (100)-Orientierung, wie in Abbildung 4.14 dargestellt. Die höchste Orientierungsgüte mit einer integralen Breite der Mosaikverteilung von  $0,3^\circ$  wird dabei gemäß Abbildung 4.15 bei einer Substrattemperatur zwischen  $760^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  erreicht. Ein

Abbildung 4.14:

*$\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagramm einer (100)- $\text{CeO}_2$ -Schicht auf der Saphir-R-Ebene. (Probe CEO86)*

*Die Substratreflexe bei  $25.55^\circ$ ,  $52.50^\circ$  und  $83.1^\circ$  sind ausgeblendet.*

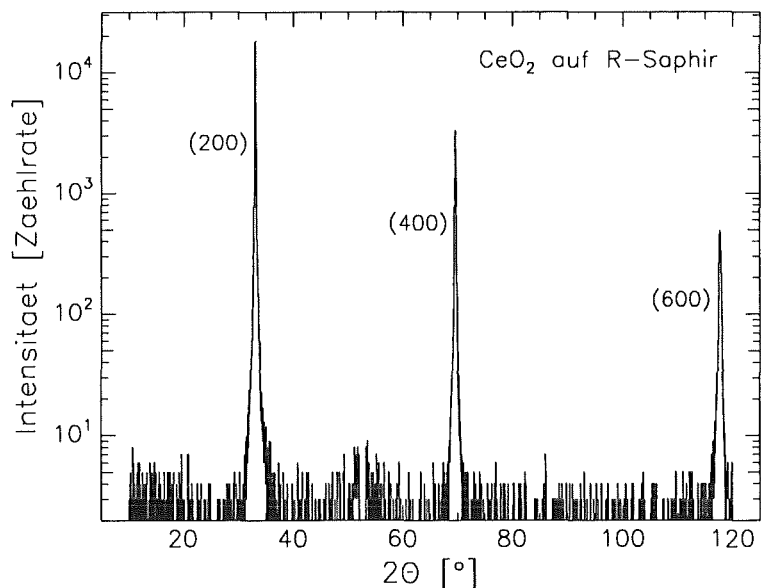




Abbildung 4.15:  
Integralbreite der Mosaikverteilung von (100)- $\text{CeO}_2$ -Schichten in Abhängigkeit von der Heizertemperatur bei der Schichtdeposition.

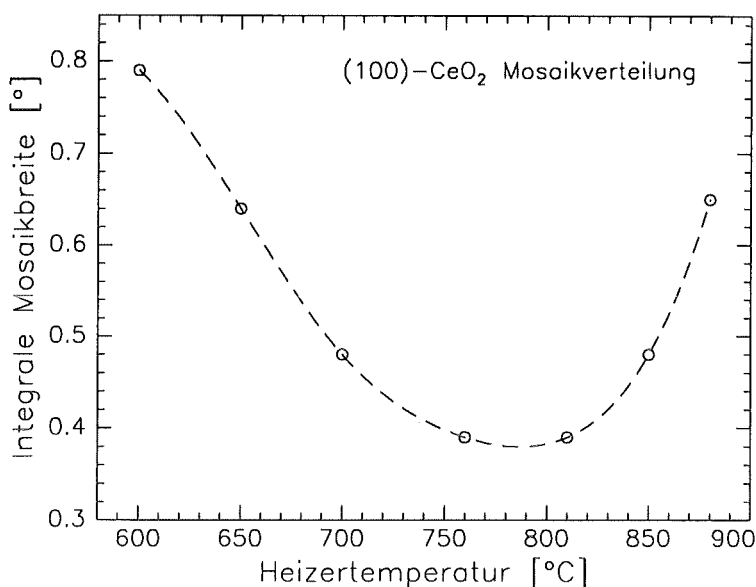
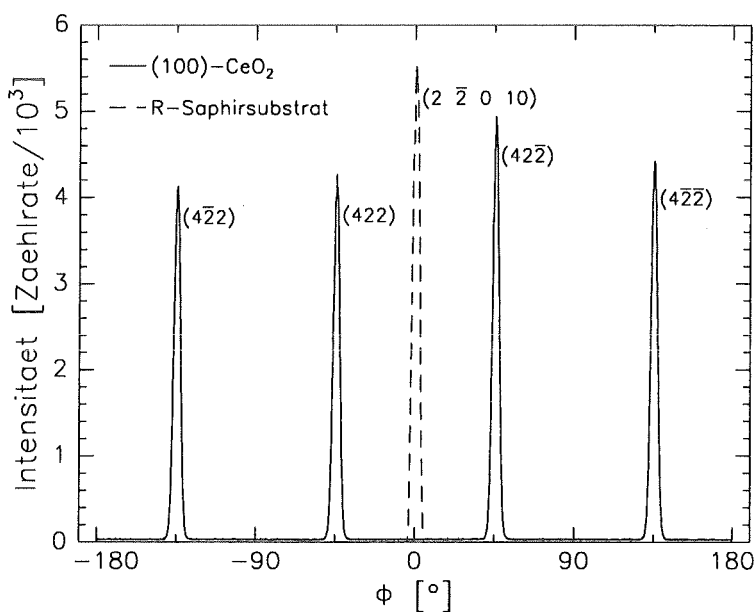


Abbildung 4.16:  
 $\phi$ -Röntgendiagramm einer (100)- $\text{CeO}_2$ -Schicht in (422)-Reflexionsstellung und des R-Saphirsubstrats in (2 -2 0 10)-Reflexionsstellung. (Probe CEO82)  
Eindeutige Ausrichtung der  $\text{CeO}_2$ -Schicht mit 4 Reflexen entsprechend der kubischen Kristallsymmetrie.



nachträglicher Temperprozess ist damit nicht erforderlich. Das stellt im Hinblick auf die Rißbildung einen weiteren entscheidenden Vorteil gegenüber der CTO-Beschichtung dar.

Zur Untersuchung der Ausrichtung in der Wachstumsebene wurden, wie schon bei den CTO-Schichten,  $\phi$ -Scans durchgeführt. Dazu wurde die (422)-Netzebenenschar der (100)-orientierten  $\text{CeO}_2$ -Schichten in Reflexionsstellung gebracht. Der erforderliche Verkipfungswinkel berechnet sich gemäß (3.14) zu  $\gamma_{422,100} = 35,26^\circ$ . Die Winkelauflösung beträgt nach (3.16)  $1,84^\circ$ . Das in Abbildung 4.16 dargestellte Röntgendiagramm einer typischen Probe (CEO82, 22 nm Schichtdicke) zeigt vier Reflexe im Winkelabstand von  $90^\circ$ . Damit

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

liegt entsprechend der kubischen Kristallstruktur eine vollständige Ausrichtung in der Wachstumsebene vor. Diese findet sich bei allen untersuchten Proben. Die Halbwertsbreite der  $\phi$ -Reflexe beträgt  $4,2^\circ$  und ist damit wesentlich kleiner als bei bereits getemperten (100)-CTO-Schichten (s. Abb.4.9a). Zur Bestimmung der Orientierungsbeziehung zur Substratebene wurde an derselben Probe auch die Ausrichtung der Saphir-R-Ebene gemessen. Hierfür eignet sich die  $(2\bar{2}010)$ -Netzebenenschar. Ihr Verkippungswinkel  $\gamma_{2\bar{2}010,1\bar{1}02}$  von  $25,38^\circ$  gegen die R-Ebene berechnet sich aus dem Skalarprodukt der entsprechenden reziproken Gittervektoren (siehe (3.15)). Aufgrund der hexagonalen Symmetrie und der  $(1\bar{1}02)$ -Orientierung des Saphirsubstrats ist bei  $\phi$ -Drehung um  $360^\circ$  nur ein Reflex zu erwarten. Dieser liegt bei der untersuchten Probe (Abb. 4.16) bei  $0,44^\circ$ . Der Vergleich mit den gemessenen Reflexlagen der CEO-(422)-Familie von  $-134,57^\circ$ ,  $-44,13^\circ$ ,  $45,75^\circ$  und  $135,52^\circ$  ergibt folgende Orientierungsbeziehung:

$$[010]_{\text{CEO}} \parallel [\bar{1}101]_S \quad \text{bzw.} \quad [001]_{\text{CEO}} \parallel [0010]_S$$

In Abbildung 4.2 ist die entsprechende Ausrichtung der (100)-CeO-Einheitszelle relativ zur R-Ebene dargestellt.

Neben den Röntgenanalysen zeigt auch die Untersuchung des Channeling-Verhaltens, daß die CEO-Schichten in ihren kristallinen Eigenschaften den CTO-Schichten deutlich überlegen sind. Die in Abbildung 4.17 dargestellten Rutherford-Rückstreuenspektren bei gerichteter und ungerichteter Einstrahlung von 2 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen ergeben ein Verhältnis der

Abbildung 4.17:  
Rutherford-Rückstreuenspektrum einer (100)-CEO-Schicht auf R-Saphir bei gerichteter (aligned) und ungerichteter (random) Einstrahlung von 2 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen. Channeling-Effekt:  $\chi_{\min} = 14,3\%$ .

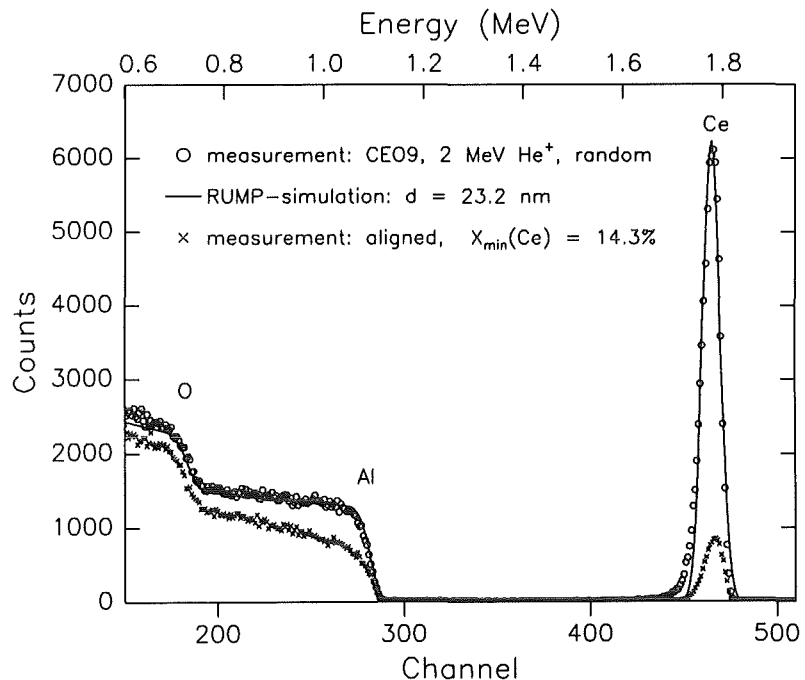




Abbildung 4.18: *Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der Grenzfläche von (100)- $CeO_2$ -Schicht und R-Saphirsubstrat. Die Aufnahme wurde freundlicherweise von G. Kästner am MPI in Halle durchgeführt /100/.*

von Ce-Atomen gestreuten integralen Intensitäten (Peakflächen) von  $\chi_{\min} = 14,3\%$ . Aus der integralen Ce-Intensität und der Höhe des Al-Signals im 'random'-Spektrum ergibt sich über die Beziehung (3.7) die Schichtdicke von 23 nm. Dieses Ergebnis wird durch die RUMP-Simulation bestätigt. Daraus resultiert eine Depositionsrate von  $1,2 \cdot 10^{-2}$  nm/sec.<sup>12</sup> Wie schon bei den Channeling-Analysen der CTO-Schichten, tritt auch hier der Channelingeffekt im Substrat nur ansatzweise auf. Das beruht auf der nichtkubischen Symmetrie von Saphir. In Abbildung 4.18 wird das anhand einer hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Querschnittsabbildung (HRTEM) der CEO/Saphir-Grenzfläche verdeutlicht: Während die Atomreihen in der CEO-Schicht senkrecht zur CEO/Saphir-Grenzfläche verlaufen, weicht ihr Verlauf im Saphirsubstrat um etwa  $5^\circ$  von der Senkrechten ab. So ist es nicht verwunderlich, daß bei Einstrahlung senkrecht zur Probenoberfläche, entlang der  $[\bar{1}00]$ -Richtung der CEO-Schicht, das Saphirsubstrat nur ein sehr schwaches Channeling-Verhalten zeigt. Die HRTEM-Aufnahme zeigt außerdem, daß die Grenzfläche atomar scharf ist und damit die CEO-Schicht von der ersten Lage an wohlorientiert aufwächst. Da-

<sup>12</sup>Die hier beschriebene Probe CEO9 wurde durch reaktives Sputtern ausgehend von einem metallischen Cer-Target hergestellt. Die Depositionsrate bei den in dieser Arbeit sonst üblicherweise durch HF-Zerstäuben eines keramischen  $CeO_2$ -Targets hergestellten Schichten beträgt  $9,6 \cdot 10^{-2}$  nm/sec. Deren Channeling-Verhalten ist vergleichbar mit dem der hier untersuchten Probe, wie spätere Messungen von Hüttner /16/ zeigen.

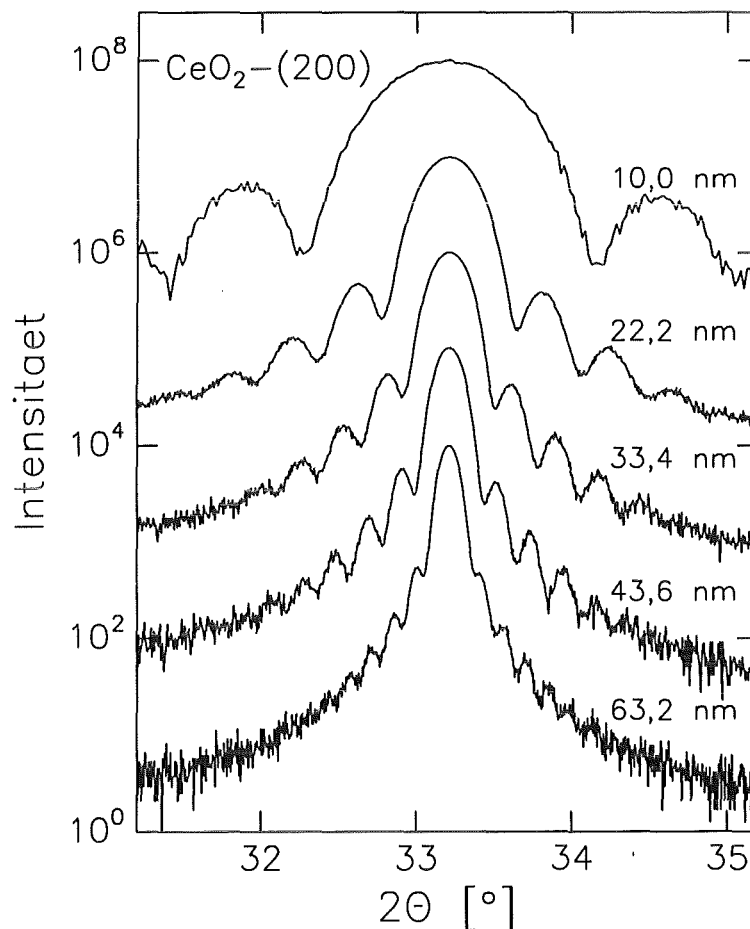
#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

her gibt es auch von Seiten der Mikrostruktur keinerlei Hinweise auf eventuelle chemische Grenzflächenreaktionen. Wegen der enormen Vergrößerung stellt die HRTEM-Aufnahme nur einen sehr kleinen Probenausschnitt dar. Es ergeben jedoch auch die Röntgenanalysen, die sowohl in Bragg-Brentano- als auch in Seemann-Bohlin-Geometrie durchgeführt wurden (siehe Abb. 4.12), keine Hinweise auf Fremdphasen.

##### 4.3.3 Laue-Oszillationen und ihre Diskussion

Ein besonderes Merkmal aller hier hergestellten CEO-Schichten ist das Auftreten einer markanten Intensitätsmodulation der Bragg-Reflexe in  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagrammen. Abbildung 4.19 zeigt das am Beispiel des CEO-(200)-Reflexes für Schichten unterschiedlicher Dicke, wobei der übersichtlicheren Darstellung wegen die Spektren auf der Intensitätsskala gegeneinander verschoben sind. Es handelt sich um Laue-Oszillationen, deren Zustandekommen in Abschnitt 3.3.1 ausführlich beschrieben ist. Entsprechend den dortigen Ausführungen können aus dem Modulationsmuster Informationen über die Schichtdicke und deren

Abbildung 4.19:  
*Laue-Oszillationen bei (100)-  
CeO<sub>2</sub>-Schichten mit Dicken  
von 10 nm bis 63 nm. Die an-  
gegebenen Schichtdicken be-  
rechnen sich über Gl. (3.12)  
aus der Lage der jeweiligen  
Intensitätsminima bzw. der In-  
tensitäts-Nebenmaxima oder  
aus der Lage des Hauptmaxi-  
mums und den beiden benach-  
barten Minima.*



Schwankung gewonnen werden. Die Schichtdicke ergibt sich direkt über die Beziehung (3.12) aus der Lage der Intensitätsminima und ist bei den Spektren in Abbildung 4.19 jeweils angegeben. Der Vergleich mit Resultaten aus Rutherford-Rückstreu-Messungen liefert eine Bestätigung der Röntgenergebnisse mit einer mittleren Abweichung von 7,5 %. Die Röntgenmessung als eine vergleichsweise schnelle und zerstörungsfreie Methode ist bis zu Dicken von etwa 100 nm anwendbar. Bei größeren Dicken ist die Auflösung der hier verwendeten Röntgenapparatur zu schlecht. Die begrenzte Auflösung ist auch der Grund dafür, daß bereits oberhalb von 20 nm Schichtdicke die Intensität bei den Minima, die im idealen Muster (Abb. 3.3) Nullstellen sind, nicht mehr auf das Untergrundsniveau abfällt. Zur Simulation des gemessenen Intensitätsverlaufs  $S$  ist die apparative Auflösungsgrenze durch Faltung des idealen Intensitätsverlaufs  $I_0$  aus Gleichung (3.11) mit der Detektorblendenfunktion  $B$  zu berücksichtigen:

$$S(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\vartheta) \cdot I_0(\theta - \vartheta) d\vartheta \quad (4.5)$$

Mit  $B(\vartheta) = 1$  für  $-\alpha \leq 2\vartheta \leq \alpha$  und ansonsten  $B(\vartheta) = 0$  vereinfacht sich (4.5) zu

$$S(\theta) = \int_{\theta-\alpha/2}^{\theta+\alpha/2} I_0(\vartheta) d\vartheta \quad (4.6)$$

Hierbei bezeichnet  $\alpha$  die apparative Auflösung. Für sie ergibt sich bei der verwendeten Detektorblende mit einer Öffnung von  $D = 0,1$  mm und deren Abstand zur Probe von  $L = 198$  mm ein Wert von  $\alpha = \arctan(D/L) \approx 0,03^\circ$ . Die Simulation des Modulationsmusters wird nachfolgend am Beispiel der Probe CEO85 diskutiert. Abbildung 4.20 zeigt die Intensitätsmodulation des (200)-Bragg-Reflexes dieser CEO-Schicht. Aus der Lage des Hauptmaximums folgt über die Bragg-Beziehung ein (100)-Netzebenenabstand von 0,53904 nm. Der dargestellte theoretische Intensitätsverlauf berechnet sich aus der Gleichung (3.11) mit einer Netzebenenanzahl von 62 entsprechend einer Schichtdicke von 33,4 nm. Die Positionen der Maxima bzw. Minima von gemessenem und berechnetem Intensitätsverlauf stimmen exakt überein. Es liegt daher eine sehr gute qualitative Beschreibung vor. Darüberhinaus wird durch die Berücksichtigung einer apparativen Auflösung von  $0,06^\circ$  über das Faltungsintegral (4.6) auch eine quantitative Beschreibung erreicht. Dabei ist die Intensität des Hauptmaximums des theoretischen Spektrums bei  $\theta = 33,213^\circ$  auf die gemessene Maximalintensität normiert.

Zur Beantwortung der Frage, mit welcher Genauigkeit die Schichtdicke angegeben werden kann, wurden weitere Simulationsrechnungen durchgeführt. Dabei wurde die Netzebenenanzahl jeweils um 1, d.h. die Schichtdicke jeweils um 0,53904 nm geändert. Wie in Ab-

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

Abbildung 4.20:  
*Intensitätsmodulation des (200)-Bragg-Reflexes einer CEO-Schicht. Die Simulation über (3.11) und (4.6) liefert eine Netzebenenanzahl von 62 bzw. eine CEO-Schichtdicke von 33,4 nm sowie eine Auflösung von 0,06°.*

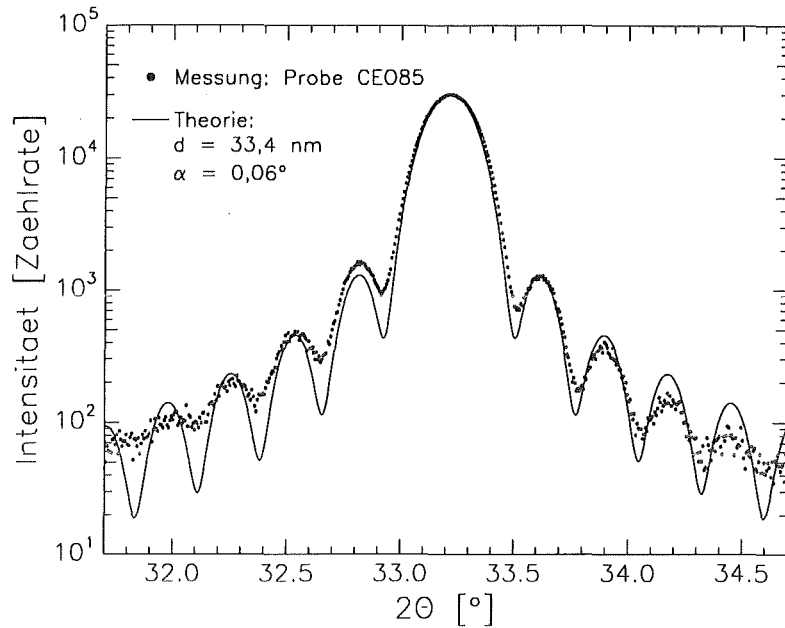
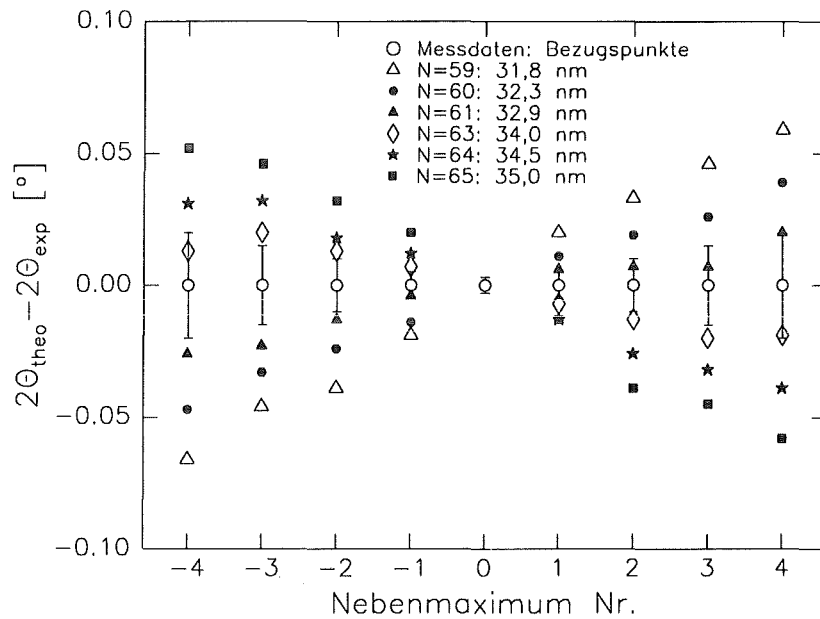


Abbildung 4.21: *Abweichung der für verschiedene Netzebenenanzahlen N berechneten Nebenmaxima-Lagen bezüglich der Position der entsprechenden gemessenen Nebenmaxima. Übereinstimmung von Messung und Theorie für N=62. Meßbare Abweichung bei Änderung um nur einen Netzebenenabstand.*



schnitt 3.3.1 ausführlich dargelegt, verschiebt sich dabei das Modulationsmuster jeweils um ein ganzzahliges Vielfaches einer Periode, wogegen sich der Abstand benachbarter Extrema nur sehr geringfügig ändert. Dennoch ist bereits bei Änderung um nur einen Netzebenenabstand eine Verschiebung der theoretischen Extremalstellen relativ zu den gemessenen zu erkennen. Dies zeigt Abbildung 4.21, in der die Abweichung der berechneten Nebenmaxima-Lagen relativ zu den Lagen der gemessenen Nebenmaxima aufgetragen ist. Bereits ab dem ersten Nebenmaximum rechts und links vom Hauptmaximum ist die Verschiebung größer als die Ungenauigkeit (Fehlerbalken) bei der Bestimmung der gemessenen Nebenmaxima-

Position. Die Schichtdicke kann dementsprechend auf einen Netzebenenabstand genau angegeben werden. Die röntgenographische Schichtdickenanalyse stellt damit nicht nur eine schnelle und zerstörungsfreie, sondern auch eine sehr empfindliche Methode dar.

Entgegen der ausgezeichneten qualitativen Beschreibung ist die quantitative Beschreibung mit  $N = 62$  besonders ab dem 3. Nebenmaximum in Abbildung 4.20 noch unbefriedigend. Der Ausgangspunkt für die weitere Diskussion ist, daß bei  $N \neq 62$  nach Abbildung 4.21 die Abweichung der theoretischen von den experimentellen Extremalstellen mit zunehmender Ordnung der Nebenmaxima anwächst. Es ist daher zu erwarten, daß bei einer Überlagerung von Spektren unterschiedlicher Netzebenenanzahl Nebenmaxima höherer Ordnung geschwächt oder gar unterdrückt werden, wogegen Nebenmaxima niedriger Ordnung nur wenig beeinflusst werden. In Abbildung 4.22 ist dies für drei verschiedene Fälle demonstriert, bei denen jeweils durch die Überlagerung von drei Spektren unterschiedlicher Netzebenenanzahl eine unterschiedliche Schichtdickenverteilung modelliert wird. In allen drei Fällen wird gemäß dem obigen Resultat von einem zentralen Spektrum mit  $N = 62$  ausgegangen, während die beiden anderen Spektren hinsichtlich ihrer Netzebenenanzahl um  $\pm 3$ ,  $\pm 4$  und  $\pm 5$  symmetrisch davon abweichen. Während im Fall einer Schichtdickenverteilung mit 59, 62 und 65 Netzebenen in Abbildung 4.22a) das 3. und besonders das 4. Nebenmaximum im theoretischen Intensitätsverlauf deutlich ausgeprägter ist als im gemessenen, sind diese beiden bei einer Dickenverteilung mit 57, 62 und 67 Netzebenen in Abbildung 4.22c) nahezu ausgelöscht. Eine sehr gute quantitative Beschreibung über den gesamten dargestellten  $2\theta$ -Bereich ergibt sich dagegen bei einer Dickenverteilung mit 58, 62 und 66 Netzebenen entsprechend 31,3 nm, 33,4 nm und 35,6 nm in Abbildung 4.22b). Von der leichten Unsymmetrie der gemessenen Intensitätsverteilung kann dabei abgesehen werden. Demnach ergibt sich eine Breite der Schichtdickenverteilung von  $\Delta d = 4,3$  nm bzw. 12,9 %.

Die Analyse zeigt, daß die Simulation mit einer einzigen Netzebenenanzahl nur die mittlere Schichtdicke liefert. Diese kann jedoch wegen der guten qualitativen Beschreibung auf 0,54 nm bzw. auf einen Netzebenenabstand genau angegeben werden. Darüberhinaus ermöglicht eine Simulation, die auf der Kombination mehrerer verschiedener Netzebenenanzahlen basiert, auch die quantitative Beschreibung und liefert Informationen über die Schichtdickenverteilung in der Probe.

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

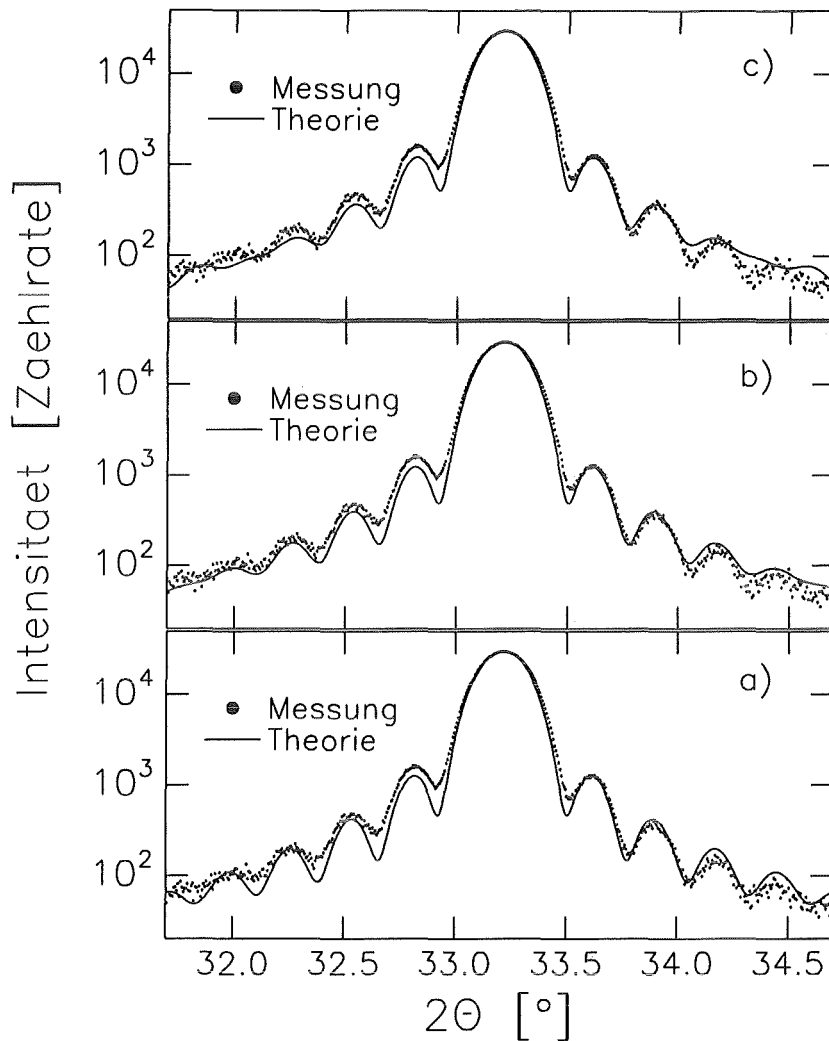


Abbildung 4.22: Messung und Simulation der Intensitätsmodulation des (200)-Bragg-Reflexes der CEO-Probe CEO85 unter Annahme unterschiedlicher Schichtdickenverteilungen:

- a) Netzebenenanzahlen  $N = 59, 62$  und  $65$  bzw.  $31,8 \text{ nm}, 33,4 \text{ nm}$  und  $35,0 \text{ nm}$
- b) Netzebenenanzahlen  $N = 58, 62$  und  $66$  bzw.  $31,3 \text{ nm}, 33,4 \text{ nm}$  und  $35,6 \text{ nm}$
- c) Netzebenenanzahlen  $N = 57, 62$  und  $67$  bzw.  $30,7 \text{ nm}, 33,4 \text{ nm}$  und  $36,1 \text{ nm}$

#### 4.3.4 Einfluß der Schichtdicke auf das Wachstum

Dieser Abschnitt beschäftigt sich zum einen mit der Rißbildung und zum anderen mit der Mosaikverteilung in CEO-Schichten auf R-Saphir. Dabei wird insbesondere die Abhängigkeit von der Schichtdicke diskutiert.



## Rißbildung

Die extreme Rißbildung in den CTO-Schichten war ausschlaggebend für die Herstellung von CEO-Pufferschichten. Es stellt sich nun die Frage, ob die CEO-Schichten wie erwartet weniger zur Rißbildung neigen. Deswegen wurde eine Reihe von Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt und licht- bzw. kraftmikroskopisch auf eventuelle Risse hin überprüft. Einen Überblick gibt die Tabelle 4.3. Es zeigt sich, daß direkt nach der Herstellung nur bei den Schichten Risse zu erkennen waren, die eine Dicke oberhalb von etwa 50 nm aufweisen. Diese Risse verlaufen vorwiegend geradlinig, ab und zu tritt ein 45°-Knick auf. Mit zunehmender Schichtdicke treten mehr und mehr verästelte Rißformen auf. Dies zeigt in Abbildung 4.23 die kraftmikroskopische Aufnahme eines 80 nm dicken Films. Die Wiederholung der Rißprüfung einige Wochen später ergab, daß zwischenzeitlich auch teilweise bei den dünneren Schichten Risse aufgetreten sind. Das deutet auf eine starke Zugspannung in den Schichten hin. Es ist davon auszugehen, daß sich diese während des Abkühlens nach der Herstellung aufgebaut hat, da der Ausdehnungskoeffizient von CEO gemäß der Schilderung in Abschnitt 4.3.1 um etwa einen Faktor 1,7 größer ist als derjenige von Saphir. Eine Rißbildung in der Pufferschicht noch vor der HTSL-Beschichtung läßt sich demnach durch in-situ-Herstellung des HTSL/CEO-Schichtsystems vermeiden, wenn dabei keine zwischenzeitliche Abkühlung stattfindet. Allerdings kann sie immernoch im fertigen Schichtpaket bei dessen Abkühlung erfolgen. Vorteilhaft ist daher höchstens, daß die zusätzliche Belastung eines zwischenzeitlichen Abkühl- und Hochheizprozesses und eine dadurch mög-

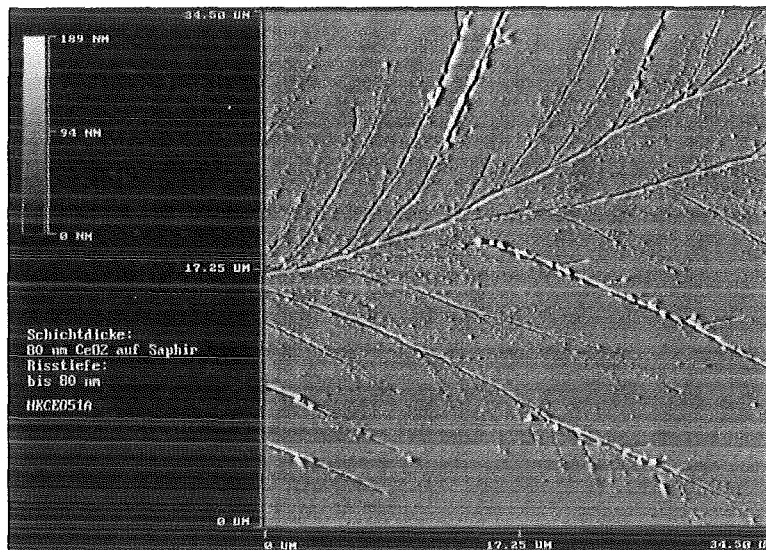
Tabelle 4.3: *Einfluß der CEO-Schichtdicke auf Rißbildung und Mosaikverteilung. Die Riß-Prüfung wurde direkt nach der Herstellung und einige Wochen später nochmals durchgeführt. Unterscheidung zwischen breiter und schmaler Mosaikverteilung.*

Probe	Dicke [nm]	Rißbildung		Mosaikbreite		Volumenverh. $V_{\text{Spitze}}/V_{\text{Fuß}}$
		n. Tagen	n. Wochen	Fuß	Spitze	
CEO80	6,1	nein	nein	2,32°	0,19°	2,19
CEO19	9,0	nein	nein	2,63°	0,13°	0,86
CEO81	11,0	nein	nein	1,84°	0,24°	0,88
CEO82	22,2	nein	ja	1,37°	0,17°	0,49
CEO85	33,4	nein	nein	0,99°	0,12°	0,39
CEO83	43,6	nein	ja	0,85°	0,09°	0,31
CEO84	55,2	ja	ja	0,85°	0,07°	0,14
CEO86	63,2	ja	ja	0,75°	0,07°	0,15
CEO87	85,5	ja	ja	0,61°	0,06°	0,15

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

Abbildung 4.23:

*Kraftmikroskopische Aufnahme eines Risses in einer 80 nm dicken CEO-Schicht auf R-Saphir. Aufwerfungen an den Riß-Rändern sind deutlich zu erkennen. (Die Aufnahme wurde freundlicherweise von G. Ulmer durchgeführt.)*



licherweise noch verstärkte Rißbildung entfällt. Entsprechend dem Befund der Rißbildung als auch unter Berücksichtigung der dielektrischen Verluste (siehe Abschnitt 4.1.1) wurden die CEO-Pufferschichten mit typischen Dicken von 20-30 nm hergestellt.

#### Mosaikverteilung

Als Maß für die Orientierungsgüte der CEO-Schichten wurde bisher die integrale Breite ihrer Mosaikverteilung angegeben (siehe Abb. 4.14). Der Grund hierfür ist, daß die Verteilung nicht das typische Lorentz<sup>2</sup>- bzw. Pearson-Profil wie in Abbildung 3.4 besitzt. Ihre Form entspricht nach Abbildung 4.24 vielmehr der Überlagerung aus einer breiten und einer schmalen Verteilung. Die Halbwertsbreite der Gesamtverteilung ist daher keine geeignete Größe zur Qualifizierung des CEO-Schichtwachstums. Erst nach Extraktion der breiten bzw. der schmalen Verteilung kann die jeweilige Mosaikbreite wie üblich über die Halbwertsbreite bestimmt werden. Die Extraktion der breiten Verteilung geschieht durch Ausblenden der schmalen Verteilung (Spitzenbereich) und Anpassen der verbleibenden Messdaten über die Pearson-Beziehung (3.13). Im Fall der in Abbildung 4.24 dargestellten Messdaten erhält man so eine Halbwertsbreite der breiten Verteilung (Fußbereich) von 0,99°. Die Extraktion der schmalen Verteilung ergibt sich durch Subtraktion der breiten Verteilung von der Gesamtverteilung. Deren Lorentz<sup>2</sup>-Anpassung erfolgt ebenfalls über (3.13). Im betrachteten Beispiel ergibt sich eine Halbwertsbreite der schmalen Verteilung (Spitzenbereich) von 0,12°. Die Gesamtanpassung erhält man schließlich durch Addition der beiden gerechneten Verteilungen. Ohne Zerlegung in die Fuß- und Spitzen-Verteilung ist eine zufriedenstellende Beschreibung der Messdaten wie in Abbildung 4.24 nicht erreichbar.

### 4.3 CeO<sub>2</sub>-Pufferschichten

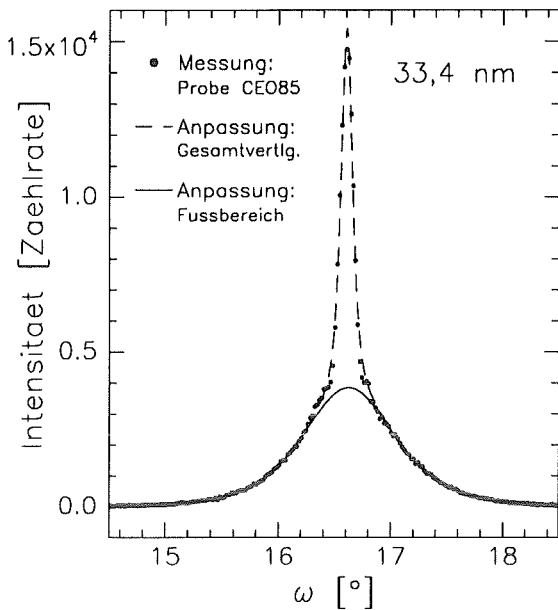


Abbildung 4.24: Mosaikverteilung einer 33,4 nm dicken (100)-CEO-Schicht auf R-Saphir (Probe CEO85). Pearson/Lorentz<sup>2</sup>-Gesamtanpassung durch Kombination einer breiten (b) und einer schmalen (s) Verteilung:  $HWB_b=0,99^\circ$ ,  $HWB_s=0,12^\circ$ ,  $V_s/V_b=0,39$

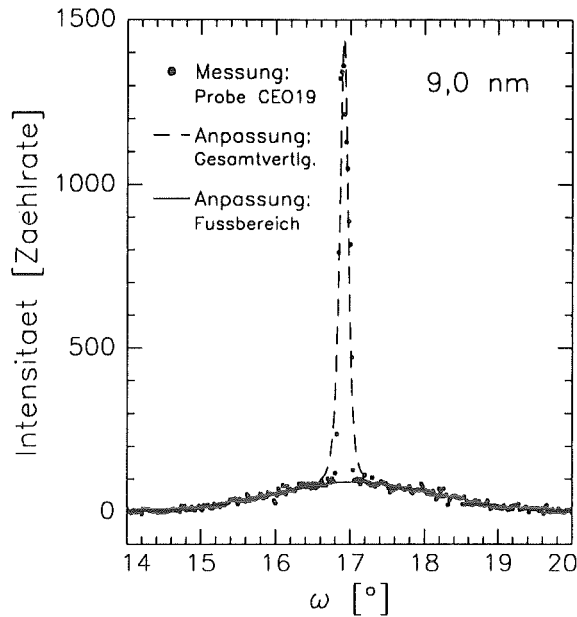


Abbildung 4.25: Mosaikverteilung einer 9,0 nm dicken (100)-CEO-Schicht auf R-Saphir (Probe CEO19). Kombination einer breiten (b) und einer schmalen (s) Verteilung:  $HWB_b=2,63^\circ$ ,  $HWB_s=0,13^\circ$ ,  $V_s/V_{br}=0,86$

Bei sehr dünnen CEO-Schichten ist die Koexistenz einer breiten und einer schmalen Verteilung besonders auffällig. Die Analyse der in Abbildung 4.25 dargestellten Messdaten einer 9,0 nm dicken Schicht ergibt eine große Halbwertsbreite der Fußverteilung von  $2,63^\circ$ , dagegen nur einen Wert von  $0,13^\circ$  bei der Spitzenverteilung. Aus dem Verhältnis der Flächen unter den beiden extrahierten Verteilungen kann direkt auf das Volumenverhältnis der beiden Mosaikverteilungen geschlossen werden. Im betrachteten Fall ergibt sich ein Verhältnis  $V_{Spitze}/V_{Fu\beta} = 0,86$ . Dagegen beträgt dieses bei der 33,4 nm dicken CEO-Schicht (Abb. 4.24) nur 0,39. In Tabelle 4.3 ist das Volumenverhältnis für weitere Schichten unterschiedlicher Dicke angegeben. Entsprechend der graphischen Darstellung in Abbildung 4.26 überwiegt bei Schichtdicken unterhalb von 9 nm die schmale Verteilung um etwa einen Faktor 2. Mit zunehmender Dicke nimmt das Verhältnis zugunsten der breiten Verteilung sehr stark ab und beträgt oberhalb von 55 nm nur noch etwa 0,15. Auch die in Abbildung 4.27 dargestellten Halbwertsbreiten der schmalen und besonders der breiten Mosaikverteilung verringern sich mit zunehmender Schichtdicke und erreichen Werte, die nur noch etwa 25 % derjenigen der dünnsten Schichten betragen.

#### 4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN

Abbildung 4.26:  
*Verhältnis der Volumina mit  
schmaler und breiter Mosaik-  
verteilung bei (100)-CEO-  
Schichten auf R-Saphir in Ab-  
hängigkeit von deren Dicke.*

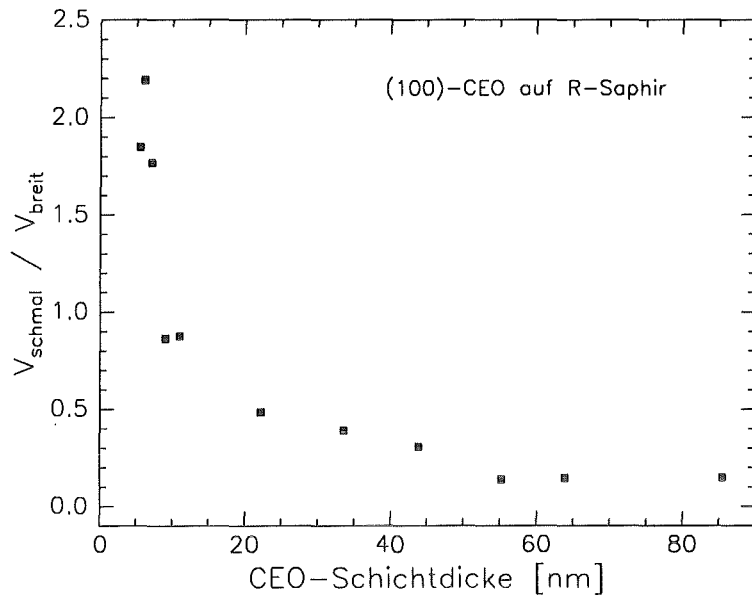
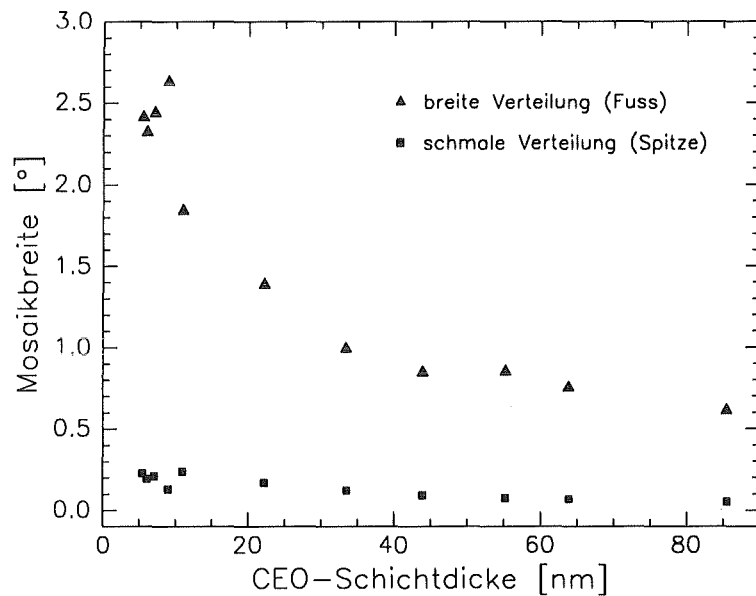


Abbildung 4.27:  
*Halbwertsbreite der breiten  
und der schmalen Mosaikver-  
teilung von (100)-CEO-  
Schichten auf R-Saphir in Ab-  
hängigkeit von deren Dicke.*



#### Interpretation

Die anteilmäßige Zunahme der schmalen Kornverteilung mit sinkender Schichtdicke bedeutet, daß die CEO-Schichten nahe der Grenzfläche zum Saphirsubstrat mit sehr scharfer (100)-Orientierung aufwachsen. Dies wird auch durch das Ergebnis der HRTEM-Analyse in Abschnitt 4.3.2 (Abb. 4.18) bestätigt. Demnach ist der Einfluß des Substrats ausschlaggebend für die Existenz der schmalen Verteilung. Als mögliche Ursache hierfür kommt die erwähnte Verspannung der Schichten in Frage. In diesem Sinn wären die Körner, deren Orientierung durch die schmale Mosaikverteilung beschrieben wird, infolge der Wechselwirkung mit der Saphir-R-Ebene stark verspannt und dadurch scharf ausgerichtet.

Dagegen wären die Körner, deren Orientierung durch die breite Mosaikverteilung beschrieben wird, als spannungsrelaxierte Körner zu interpretieren, deren Wechselwirkung mit dem Substrat wesentlich geringer ist. Der von der Wechselwirkung mit dem Substrat erfaßte Volumenanteil der Körner ist umso größer je geringer die Schichtdicke ist. So ist im Rahmen dieses Bildes verspannter und spannungsrelaxierter Körner plausibel, daß das Volumenverhältnis von schmaler zu breiter Verteilung mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Zu diesem Bild, bei dem die relaxierten Körner eine Art Gegenpol zu den verspannten Körnern darstellen und zur Kompensation des Substrateinflusses dienen, paßt auch, daß die Mosaikbreite der breiten Kornverteilung umso größer wird, je kleiner deren Volumenanteil ist. Dieses Verhalten entspricht dem einer Minoritätsphase. Zum Beispiel wird auch bei a/c-achsenorientiertem Mischwachstum von YBCO-Schichten festgestellt, daß die Minoritätsphase eine deutlich größere Mosaikbreite und damit schlechtere Wachstumseigenschaften aufweist als die Majoritätsphase /111/.

### In-plane Orientierung

Anders als die Mosaikverteilung zeigt die Ausrichtung in der Wachstumsebene praktisch keine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Sowohl Schichten mit Dicken unter 10 nm als auch solche mit mehr als 30 nm zeigen  $\phi$ -Röntgendiagramme entsprechend der Darstellung in Abbildung 4.16. Sie sind daher alle in der Ebene vollständig ausgerichtet. Lediglich die Halbwertsbreite der  $\phi$ -Reflexe verringert sich geringfügig mit zunehmender Schichtdicke, wie der Tabelle 4.4 zu entnehmen ist.

Tabelle 4.4:

*Einfluß der Schichtdicke auf die Halbwertsbreite (HWB) der CEO-(422)-Reflexe bei Untersuchungen zur Ausrichtung in der Wachstumsebene.*

Probe	Dicke	(422)-HWB
CEO80	6,1 nm	4,40°
CEO81	11,0 nm	4,42°
CEO82	22,2 nm	4,17°
CEO85	33,4 nm	3,91°

### 4.3.5 Schlußfolgerung

Die geschilderten Analysen zeigen, daß die CEO-Schichten den CTO-Schichten deutlich überlegen sind. Der wesentlichste Punkt dabei ist, daß sie bis zu einer Dicke von etwa 30 nm rißfrei hergestellt werden können. Von großer Bedeutung ist auch, daß sie im Gegensatz zu den CTO-Schichten keiner nachträglichen Temperaturbehandlung bedürfen, sondern bereits in direktem Wachstum eine reine (100)-Orientierung mit geringer integraler Mosaik-

#### *4 WACHSTUMSEIGENSCHAFTEN DER PUFFERSCHICHTEN*

breite und vollständiger Ausrichtung in der Wachstumsebene aufweisen. Auch das deutlich bessere Channeling-Verhalten und die scharfe Grenzfläche zur R-Ebene des Saphirsubstrats zeigen die Vorteile der CEO-Pufferschichten. Darüberhinaus bietet das Auftreten von Laue-Oszillationen die Möglichkeit, routinemäßig und zerstörungsfrei die mittlere Schichtdicke, als auch die Schichtdickenverteilung sehr genau zu bestimmen. Damit erfüllen die CEO-Schichten alle an sie im Hinblick auf ein nachfolgendes epitaktisches Wachstum von HTSL-Schichten gestellten Anforderungen und lassen die HTSL-Beschichtung als erfolgversprechend erscheinen. In wieweit sich dabei die hier diskutierten Eigenschaften des CEO-Wachstums, insbesondere dessen Schichtdickenabhängigkeit, auf das der HTSL-Schichten auswirken, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

## 5 Wachstums- und Transporteigenschaften der HTSL-Schichten

Es ist nicht zweckmäßig, hier eine ausführliche Beschreibung der Materialeigenschaften von  $(\text{SE})_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleitern zu geben. Diese sind Gegenstand einer Vielzahl von veröffentlichten Arbeiten, es wird daher auf die entsprechenden Literaturzitate im einleitenden Kapitel verwiesen. Die im Zusammenhang mit der Beschichtung von Saphirsubstraten wesentlichen strukturellen Merkmale von YBCO wurden bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt. Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Darstellung der Wachstums- und Transporteigenschaften von epitaktischen YBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten. Dabei wird unter anderem auch der Einfluß der CEO- und der HTSL-Schichtdicke beschrieben. Die an GBCO/CEO-Schichten gemessenen Eigenschaften entsprechen denen von YBCO/CEO-Schichten, so daß auf deren gesonderte Darstellung verzichtet wird.

### 5.1 Wachstumseigenschaften

Die Deposition erfolgte gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.1 in einem Ar-O<sub>2</sub>-Sputtergasgemisch mit einem jeweiligen Partialdruck von 0,3 mbar. Die Temperatur der mit Silberleitpaste aufgeklebten Substrate wurde zwischen 700°C und 800°C variiert. Die für eine möglichst hohe kritische Temperatur  $T_c$  optimale Depositionstemperatur liegt entsprechend der Darstellung in Abbildung 5.1 im Bereich 780°C - 790°C. In diesem Diagramm ist der Einsatz- und der Fußpunkt des induktiv gemessenen Übergangs vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand aufgetragen. Wie im Inset dargestellt ist, bezeichnet der Einsatzpunkt die Temperatur, bei der die ersten Probenbereiche supraleitend werden und den Signalabfall einleiten, der Fußpunkt dagegen diejenige, bei der schließlich das gesamte untersuchte Probenvolumen supraleitend und der Signalabfall beendet ist. Neben einer möglichst hohen Sprungtemperatur ist auch eine geringe Übergangsbreite ein wichtiges Qualitätskriterium. Die dargestellten Werte wurden an Proben mit 180 nm dicker YBCO- auf 32,7 nm dicker CEO-Schicht gemessen. Ein Einfluß der YBCO-Schichtdicke wurde bei deren Präparation noch nicht berücksichtigt. Wird auch diesem bei der Optimierung Rechnung getragen, so lassen sich Proben mit noch um etwa 1 K höherem  $T_c$  und noch kleinerer Übergangsbreite herstellen. Darauf soll jedoch erst in Abschnitt 5.2.2 näher eingegangen werden.

## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

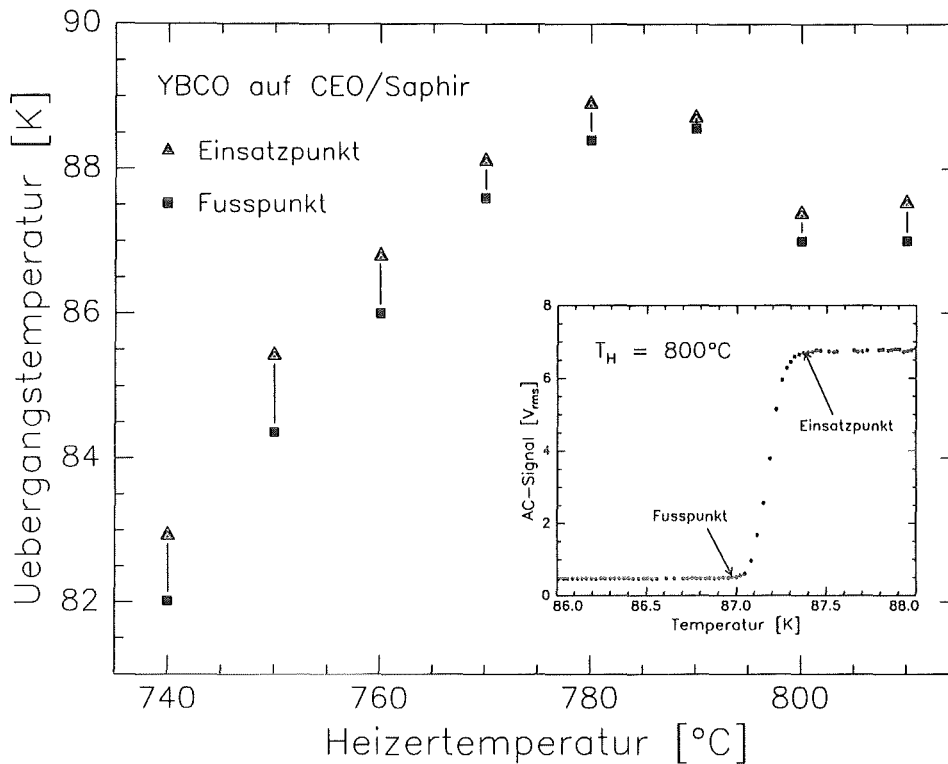


Abbildung 5.1: Kritische Temperatur und Übergangsbreite von 180 nm dicken YBCO-Schichten auf CEO/Saphir in Abhängigkeit von der Heizertemperatur. Inset: Induktive Messung des Phasenübergangs der bei 800°C hergestellte Probe; Definition des Einsatz- und des Fußpunkts.

### 5.1.1 Schichtorientierung und Channelingverhalten

In dem optimalen Temperaturbereich wachsen die YBCO-Schichten mit reiner c-Achsenorientierung auf der CEO-Pufferschicht auf. So zeigt das  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagramm einer bei 780°C hergestellten YBCO/CEO-Probe in Abbildung 5.2 neben den (100)-Reflexen der CEO-Schicht nur (00l)-Reflexe der YBCO-Schicht. Die intensitätsstarken Saphirsubstratreflexe wurden ausgeblendet. Insbesondere existieren keinerlei Fremdphasenpeaks wie sie bei YBCO-Schichten, die direkt auf der Saphir-R-Ebene deponiert werden, selbst bei tieferen Herstellungstemperaturen um 700°C auftreten /15/. Demnach unterdrückt die CEO-Pufferschicht jegliche Grenzflächenreaktionen und erfüllt somit ihre eigentliche Aufgabe. Darüberhinaus ermöglicht sie das Aufwachsen der YBCO-Filme mit einer hohen Orientierungsgüte. Dies zeigt die in Abbildung 5.3 dargestellte YBCO-Mosaikverteilung, die in (006)-Reflexstellung gemessen wurde und eine Halbwertsbreite von nur 0,25° besitzt. Im



## 5.1 Wachstumseigenschaften

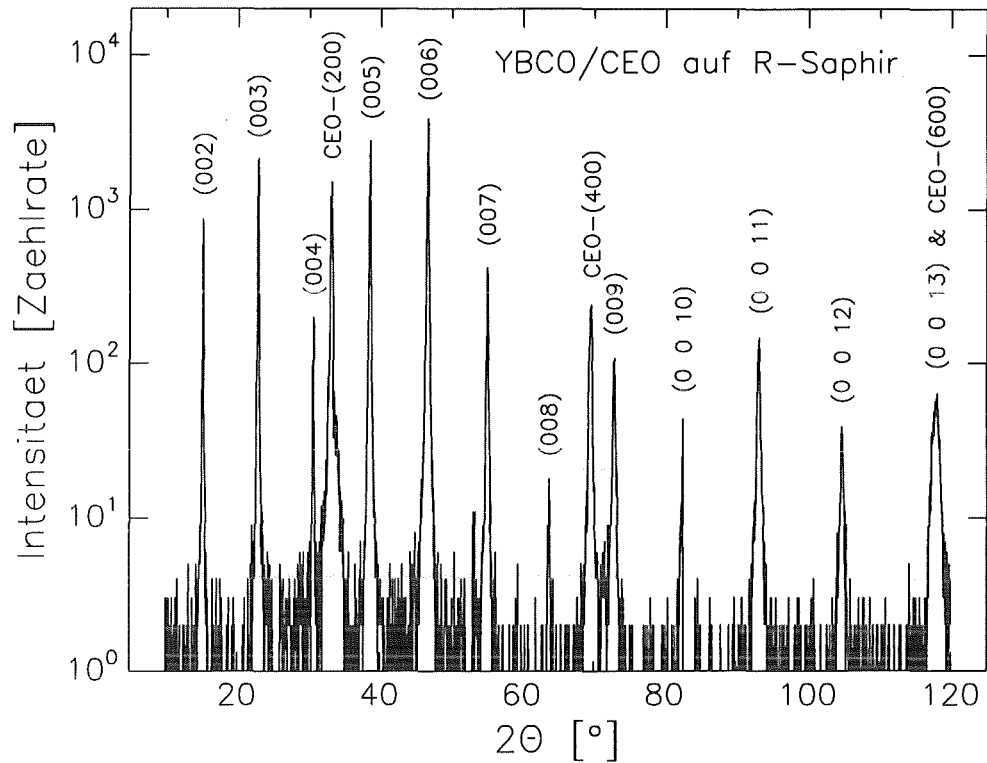
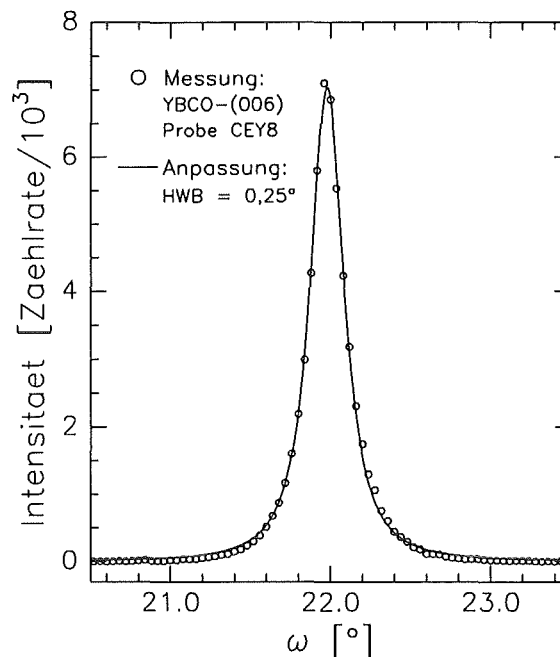


Abbildung 5.2:  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagramm einer YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem R-Schnitt Saphirsubstrat (Probe CEY73). Neben den (100)-Reflexen der CEO-Pufferschicht treten nur YBCO-(00l)-Reflexe auf, so daß reine c-Achsenorientierung und keinerlei Fremdphasenanteile vorliegen. YBCO-Deposition: 780°C, 192 nm; CEO-Deposition: 780°C, 32,7 nm

Abbildung 5.3:  
Mosaikverteilung einer (001)-orientierten YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem R-Schnitt Saphirsubstrat (Probe CEY8). Pearson-Anpassung über Gleichung (3.13) mit einer Potenz  $p=1,25$  und einer Halbwertsbreite  $H = 0,25^\circ$ .



## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

Vergleich dazu zeigen direkt auf Saphir deponierte YBCO-Schichten selbst unter optimierten Herstellungsbedingungen ein schlechtes Wachstum mit großen Mosaikbreiten von  $1,8^\circ/15/$ . Entgegen der Mosaikverteilung in den CEO-Schichten, die nach Abschnitt 4.4 die Überlagerung einer breiten und einer schmalen Verteilung ist, kann die Mosaikverteilung in der darüberliegenden YBCO-Schicht einfach durch die Pearsonfunktion (3.13) angepaßt werden. Im betrachteten Beispiel ergibt sich eine Pearson-Potenz von  $p = 1,25$  und damit ein Cauchy-ähnliches Profil mit der bereits genannten Halbwertsbreite von  $0,25^\circ$ .

Auch bezüglich der Ausrichtung in der Wachstumsebene ist die CEO-Pufferschicht die geeignete Grundlage. Das demonstriert Abbildung 5.4, wo am Beispiel der Probe YCEO85 zum einen das  $\phi$ -Diagramm der (100)-CEO-Pufferschicht bei (422)-Reflexionsstellung (Abb. 5.4b) und zum andern dasjenige der (001)-YBCO-Schicht bei (407)-Reflexionsstellung (Abb. 5.4a) dargestellt ist. Die Auflösung des verwendeten Diffraktometers ermöglicht die Unterscheidung von (407)- und (047)-YBCO-Reflexen. Daher sind bei eindeutiger Ausrichtung der orthorhombischen YBCO-Schicht nur die beiden Reflexe (407) und  $(\bar{4}07)$  im Winkelabstand von  $180^\circ$  zu erwarten. Da in Abbildung 5.4a) jedoch vier Reflexe im Ab-

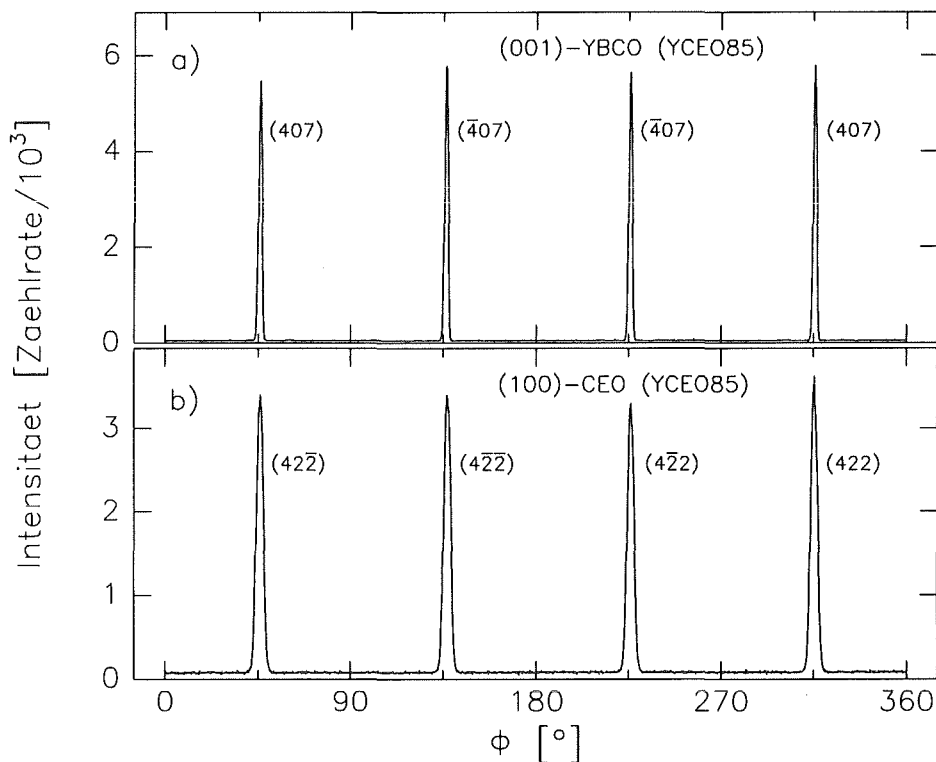


Abbildung 5.4:  $\phi$ -Röntgendiagramme einer YBCO/CEO-Schicht (Probe YCEO85)  
 a) (001)-YBCO in (407)-Reflexstellung: Verzwilligung, Halbwertsbreite =  $1,88^\circ$ ,  
 b) (100)-CEO in (422)-Reflexstellung: Halbwertsbreite =  $3,68^\circ$ .

stand von  $90^\circ$  auftreten, ist auf die Verzwillingung der Schichten zu schließen. Sieht man von dieser für YBCO üblichen Verzwillingung ab, so ist die Schicht vollständig in der Ebene ausgerichtet. Gemäß der übereinstimmenden Lage der YBCO-(407)- und der CEO-(422)-Reflexe ist, wie zu erwarten, die a-b-Ebene von YBCO um  $45^\circ$  gegen die a-Ebene von CEO gedreht und es ergibt sich entsprechend den Abbildungen 4.16 und 4.2 zur Saphir-R-Ebene die folgende Orientierungsbeziehung :

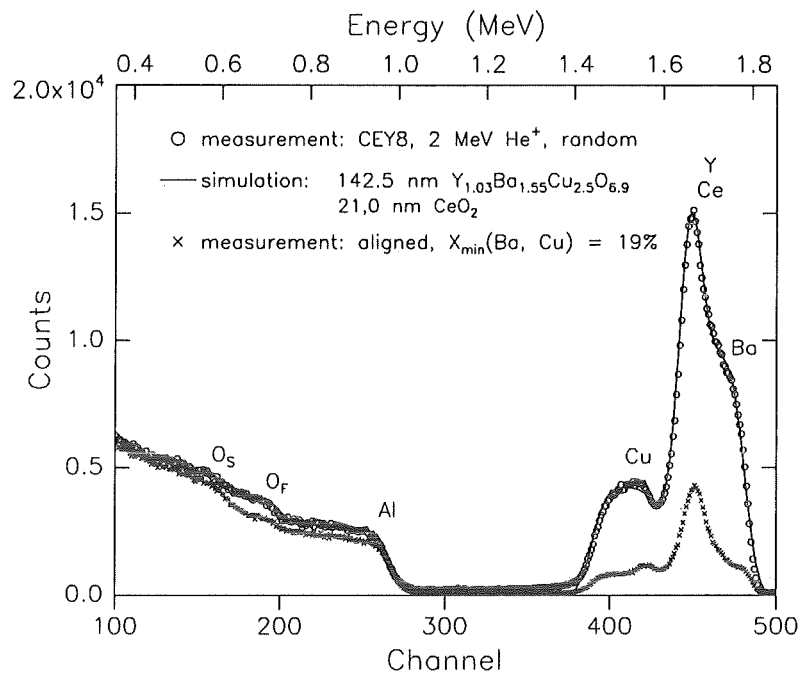
$$[100]_{\text{YBCO}} \parallel [\bar{2}021]_{\text{s}} \quad \text{bzw. durch Verzwillingung} \quad [100]_{\text{YBCO}} \parallel [02\bar{2}1]_{\text{s}}$$

Die Halbwertsbreite der YBCO-(407)-Reflexe ist mit  $1,88^\circ$  durch die apparative Auflösung, die sich über (3.16) zu  $1,84^\circ$  berechnet, begrenzt. Damit ist die Ausrichtung der YBCO-Schicht noch wesentlich schärfer als die der CEO-Schicht, deren (422)-Reflexe eine Halbwertsbreite von nur  $3,68^\circ$  aufweisen. Im Vergleich hierzu ist die Ausrichtung von direkt auf der Saphir-R-Ebene deponierten YBCO-Schichten mit Halbwertsbreiten der  $\phi$ -Reflexe von  $10^\circ$  sehr schlecht /17/. GBCO-Schichten, die ebenfalls im Laufe der hier beschriebenen Arbeit auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten hergestellt wurden, sind bezüglich Schichtorientierung und Ausrichtung in der Wachstumsebene von nahezu derselben Qualität. Sie zeigen ebenfalls reine c-Achsenorientierung, Mosaikbreiten von  $0,57^\circ$  und Halbwertsbreiten der (407)- $\phi$ -Reflexe von  $1,93^\circ$ . Auch GBCO-Schichten auf MgO-Substraten besitzen mit Halbwertsbreiten der (407)-Reflexe von  $1,93^\circ$  im Rahmen der verfügbaren Meßgenauigkeit keine schärfere Ausrichtung in der Ebene. Dasselbe gilt für YBCO-Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten /17/.

Weiterhin wurde auch das Channeling-Verhalten untersucht. Abbildung 5.5 zeigt das Rutherford-Rückstreupektrum eines YBCO/CEO-Schichtsystems auf Saphir bei gerichteter und ungerichteter Einstrahlung von 2 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen. Die komplexe Überlagerung der Einzelsignale kommt zum einen durch die ähnlichen Massenzahlen  $M_{\text{Y}} = 88,91$ ,  $M_{\text{Ba}} = 137,33$  und  $M_{\text{Ce}} = 140,10$  sowie zum andern durch die energetische Verschiebung des Cer-Signals zustande. Letztere beruht auf dem Energieverlust in der darüberliegenden YBCO-Schicht. Dennoch ermöglicht die Simulation mit dem RUMP-Programm die genaue Bestimmung der YBCO-Schichtdicke zu  $142,5 \pm 1,0$  nm und der Zusammensetzung  $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1,03 : 1,55 : 2,50$ . Die ebenfalls aus der RUMP-Simulation resultierende CEO-Schichtdicke von 21 nm stimmt befriedigend mit dem röntgenographisch ermittelten Wert von 22 nm überein. Für das Channelingverhalten ergibt sich aus dem Verhältnis der Ba- bzw. der Cu-Signale des 'random'- und des 'aligned'-Spektrums ein  $\chi_{\text{min}}$  von jeweils etwa 19 %. Dieser Wert bestätigt das hochwertige epitaktische Wachstum. Dennoch liegt er über den Bestwerten von nur wenigen Prozent. Diese werden allerdings nur bei YBCO-Schichten auf zuvor getemperten CEO-Pufferschichten erzielt /20/. Im Hinblick auf die

Abbildung 5.5:

Rückstreupektrum einer YBCO/CEO-Schichtfolge auf R-Saphir (Probe CEY8) bei gerichteter und ungerichteter Einstrahlung von 2 MeV He<sup>+</sup>-Ionen. RUMP-Simulation des 'random'-Spektrums zur Bestimmung der Schichtdicken und der YBCO-Zusammensetzung. Channeling in YBCO:  $\chi_{\min} \approx 19\%$



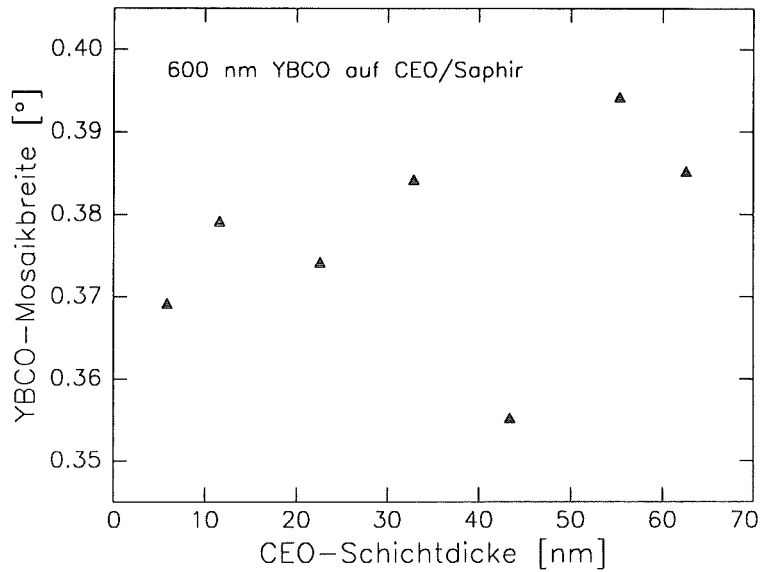
Rißbildung ist jedoch jede zusätzliche Temperaturbehandlung kritisch auf ihre Notwendigkeit zu prüfen. Da diese entsprechend den oben beschriebenen Ergebnissen nicht vorliegt, wurden die hier hergestellten CEO-Schichten keinem nachträglichen Temperprozeß unterzogen.

### 5.1.2 Einfluß der CEO-Mosaikverteilung auf das YBCO-Wachstum

In Anbetracht des starken Einflusses der Schichtdicke von CEO-Schichten auf deren Mosaikverteilung (siehe Abschnitt 4.3.4) stellt sich die Frage, in wieweit sich letztere wiederum auf die Mosaikverteilung in der darüberliegenden HTSL-Schicht auswirkt. In Abbildung 5.6 ist von 600 nm dicken YBCO-Schichten, die ex-situ auf den Pufferschichten CEO80-CEO86 unterschiedlicher Dicke (siehe Tabelle 4.3) abgeschieden wurden, die Mosaikbreite dargestellt. Abgesehen von einer geringfügigen Zunahme um etwa 0,02° bei Anwachsen der CEO-Schichtdicke von 6,1 nm auf 63 nm findet man praktisch keine Abhängigkeit von der CEO-Schichtdicke. Dementsprechend liegt kein nennenswerter Einfluß der nach den Abbildungen 4.26 und 4.27 stark unterschiedlichen CEO-Mosaikverteilungen vor.

Die Schlußfolgerung ist, daß sich das CEO-Wachstum nicht kritisch auf das YBCO-Wachstum auswirkt. Das gilt zumindest solange, wie die CEO-Schichten eine gute in-plane-Orientierung aufweisen. Bei allen Proben ist das hier unabhängig von deren Schichtdicke der Fall (siehe Tabelle 4.4). Demzufolge wird die optimale Pufferschichtdicke

Abbildung 5.6:  
*Abhängigkeit der Mosaikbreite 600 nm dicker YBCO-Schichten von der Dicke der CEO-Pufferschichten und damit von der stark schichtdickenabhängigen CEO-Mosaikverteilung (siehe Abb. 4.26 und 4.27).*



nicht über das YBCO-Wachstum bestimmt, sondern vielmehr durch die Rißbildung, die HF-Tauglichkeitsforderung und, wie noch gezeigt wird, indirekt über die Transporteigenschaften der HTSL-Schicht.

Während die YBCO-Mosaikverteilung durch diejenige der CEO-Pufferschicht nur wenig beeinflusst wird, wird umgekehrt die CEO-Mosaikverteilung durch die YBCO-Beschichtung rückwirkend sehr deutlich geändert. Dies zeigt in Abbildung 5.7 die Mosaikverteilung einer 22,2 nm dicken Pufferschicht (Probe CEO82) vor und nach der YBCO-Deposition. Die beiden Verteilungen sind auf Flächengleichheit und die Position des jeweiligen Maximums auf den Bragg-Winkel  $\theta$  des CEO-(200)-Reflexes normiert. Vor der YBCO-Beschichtung setzt sich die Mosaikverteilung bekanntlich aus einer breiten und einer schmalen Verteilung zusammen, die in Abbildung 5.7 deutlich zu unterscheiden sind. Ihre Fit-Analyse gemäß der Schilderung in Abschnitt 4.3.4 ergibt ein Volumenverhältnis von schmaler (s) zu breiter (b) Verteilung von  $V_s/V_b = 0,49$ , sowie eine Halbwertsbreite von  $1,37^\circ$  bzw.  $0,17^\circ$  (s. Tab. 4.3). Dagegen ist nach der YBCO-Beschichtung die Zusammensetzung aus einer schmalen und einer breiten Verteilung bei weitem nicht mehr so offensichtlich. Anpassungsversuche über die Pearson-Funktion (3.13) zeigen, daß dennoch auch bei dieser geänderten Verteilung noch keine Cauchy- oder Lorentz<sup>2</sup>-ähnliche Form vorliegt, wie dies zum Beispiel bei allen hier gemessenen YBCO-Mosaikverteilungen (siehe z.B. Abb. 5.3) der Fall ist. Die Fit-Analyse ergibt vielmehr, daß entsprechend der Darstellung in Abbildung 5.8 nach wie vor die Überlagerung aus einer schmalen und einer breiten Verteilung vorliegt. Allerdings ist das Volumenverhältnis mit  $V_s/V_b = 0,15$  jetzt stark zugunsten der breiten Verteilung verschoben. Außerdem ist deren Halbwertsbreite auf  $1,02^\circ$  reduziert, wogegen die der schmalen Verteilung auf  $0,24^\circ$  angewachsen ist. Diese

## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

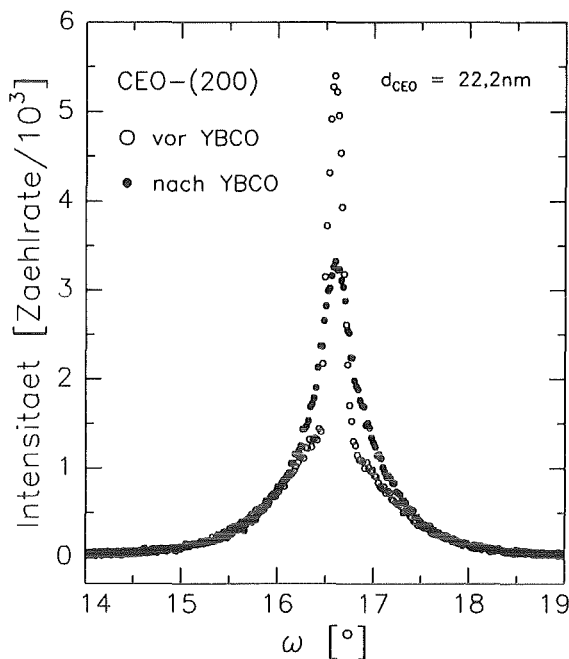


Abbildung 5.7: Mosaikverteilung einer (100)-CEO-Pufferschicht vor (Probe CEO82) und nach (Bez. YCEO82) der YBCO-Beschichtung. Die Verteilungen sind auf Flächengleichheit und die Maxima-Positionen auf den Bragg-Winkel  $\theta_{(200)}$  normiert.

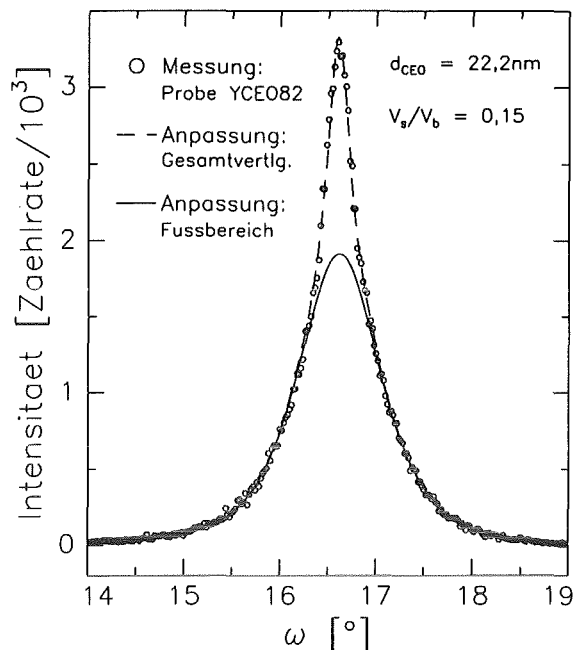


Abbildung 5.8: Anpassung der durch die YBCO-Beschichtung modifizierten CEO-Mosaikverteilung durch Kombination einer schmalen und einer breiten Verteilung (Probe YCEO82): Volumenverhältnis  $V_s/V_b=0,15$ , Halbwertsbreiten  $HWB_s=0,24^\circ$ ,  $HWB_b=1,02^\circ$ .

rückwirkende Beeinflussung der CEO-Mosaikverteilung durch die YBCO-Beschichtung wurde bei einer Reihe weiterer Proben in Abhängigkeit von der Pufferschichtdicke untersucht. Dabei zeigt sich, daß gemäß der Darstellung in Abbildung 5.9 das Volumenverhältnis  $V_s/V_b$  nach der YBCO-Beschichtung generell deutlich reduziert ist. Dieser Effekt ist um so stärker, je geringer die CEO-Schichtdicke ist. Während das Volumenverhältnis vor der YBCO-Beschichtung je nach Schichtdicke Werte im Bereich 0,14 bis 2,19 annimmt, ist dessen Wertebereich nach der YBCO-Beschichtung mit 0,09 bis 0,26 stark reduziert. Die schmale Verteilung ist jetzt bei allen CEO-Dicken entsprechend unterdrückt. Abbildung 5.10 zeigt die Halbwertsbreite von schmaler und breiter Verteilung vor (leere Symbole) sowie nach (gefüllte Symbole) der YBCO-Beschichtung. Während sich diejenige der breiten Verteilung bei allen Pufferschichtdicken durch die HTSL-Deposition verringert, ist die der schmalen Verteilung stets vergrößert. Auch dieser Effekt ist, besonders im Fall der breiten Verteilung, bei einer geringeren CEO-Schichtdicke ausgeprägter.

Abbildung 5.9:  
*Volumenverhältnis von schmaler zu breiter Mosaikverteilung bei (100)-CEO-Pufferschichten vor und nach der YBCO-Beschichtung.*

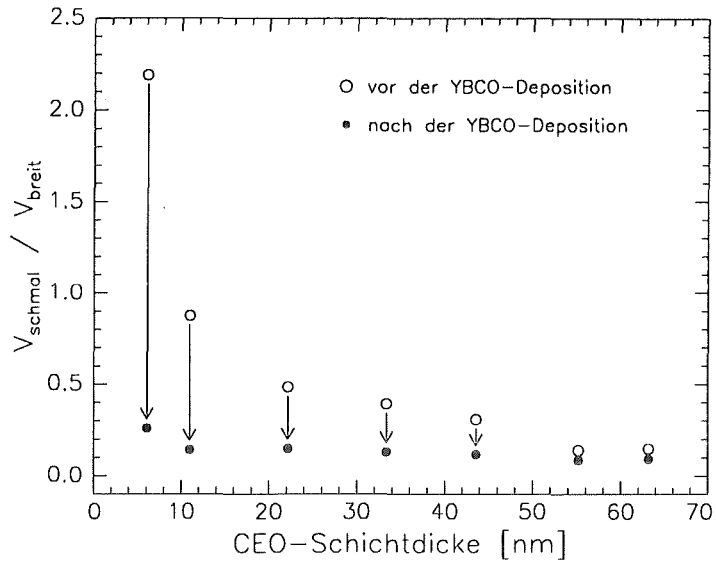
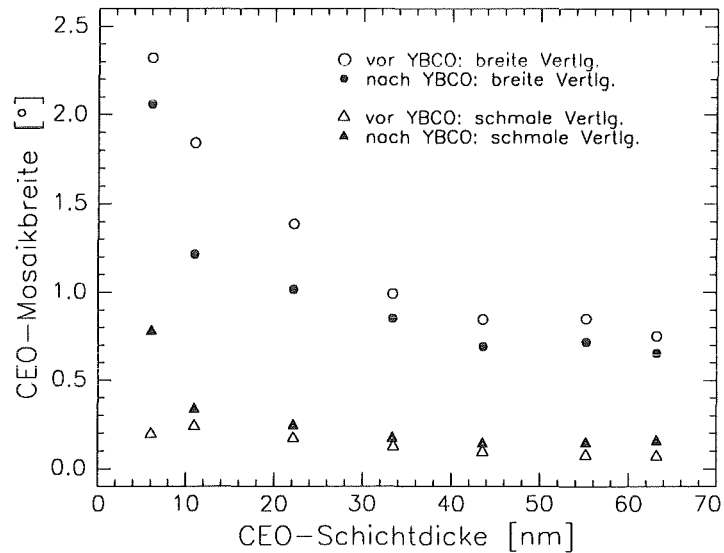


Abbildung 5.10:  
*Halbwertsbreite von schmaler und breiter Mosaikverteilung in (100)-CEO-Pufferschichten vor und nach der YBCO-Beschichtung.*



Es stellt sich die Frage, ob es sich bei der Änderung der CEO-Mosaikverteilung nicht einfach um einen Temperatureffekt handelt, der durch das erneute Hochheizen bei der YBCO-Überschichtung hervorgerufen wird. Um das zu prüfen, wurden einige CEO-Proben nach der CEO-Deposition unterschiedlich lange bis zu einer maximalen Dauer von 3 Stunden auf der Herstellungstemperatur von 780°C gehalten. Die Analyse ihrer Mosaikverteilungen läßt keinerlei Einfluß dieses Temperprozesses erkennen. Daraus ist zu schließen, daß die oben beschriebene Änderung der CEO-Mosaikverteilung in der Tat durch die darüberliegenden YBCO-Schicht verursacht wird.

### Interpretation

In Abschnitt 4.3.4 wurde die schmale und breite Komponente der CEO-Mosaikverteilung bereits im Bild von verspannten und spannungsrelaxierten Körnern interpretiert. Dabei wird die schmale Orientierungsverteilung verspannten Körnern zugeordnet, die in starker Wechselwirkung mit dem Substrat stehen. Dagegen wird die breite Verteilung spannungsrelaxierten Körnern zugeschrieben, die als Gegenpol zu den verspannten Körnern angesehen werden und zur Kompensation des Substrateinflusses dienen. Geht man auch hier von dieser Vorstellung aus, so ist die Wechselwirkung mit der nachträglich deponierten YBCO-Schicht als eine zusätzliche Randbedingung zu interpretieren, die in Konkurrenz zu derjenigen des Substrats steht. Dadurch ist plausibel, daß der Einfluß der Substrat-Randbedingung abgeschwächt wird und zwar um so stärker je geringer die CEO-Schichtdicke. Das ist gleichbedeutend mit einer zunehmenden Reduzierung des Volumenanteils der schmalen Verteilung mit sinkender CEO-Dicke entsprechend der experimentellen Feststellung in Abbildung 5.9. Ebenso erscheint bei einem abgeschwächten Substrateinfluß auch eine weniger scharfe Ausrichtung der Körner der schmalen Verteilung als wahrscheinlich. Bestätigt findet man das in der erhöhten Mosaikbreite der schmalen CEO-Kornverteilung nach der YBCO-Beschichtung (s. Abb. 5.10). Diese Erhöhung ist bei kleinen CEO-Schichtdicken ausgeprägter, was auf das in diesem Fall verstärkte Gegenspiel der Substrat- und YBCO-Randbedingung zurückgeführt wird.

In der zugrundegelegten Vorstellung erfahren die spannungsrelaxierten Körner eine wesentlich geringere Wechselwirkung mit dem Substrat als die verspannten Körner, wodurch ihre breitere Mosaikverteilung erklärt wird. Durch die nachträglich deponierte YBCO-Schicht unterliegen sie jedoch einer zusätzlichen Randbedingung. Die in Abbildung 5.10 dargestellte Abnahme ihrer Mosaikbreite weist darauf hin, daß die YBCO-Schicht die Orientierungsvielfalt der relaxierten CEO-Körner nachträglich einschränkt, d.h. diese durch die Wechselwirkung mit der YBCO-Schicht regelrecht mechanisch ausgerichtet werden. Ebenso handelt es sich auch bei der Verbreiterung der schmalen Verteilung um eine mechanische Verkipfung der verspannten Körner. Das ist ein sehr erstaunlicher Effekt, da hierzu mit Sicherheit große Kräfte erforderlich sind. Er ist umso größer, je dünner die CEO-Pufferschicht ist. Bei den relaxierten Körnern, deren Mosaikbreite mit sinkender CEO-Dicke bekanntlich stark zunimmt, ist das insofern plausibel, weil stark verkippte Körner der YBCO-Randbedingung am wenigsten gut genügen und diese daher noch am ehesten von einem mechanischen Ausrichten betroffen sein sollten. Bei den verspannten Körnern wird das wie bereits erwähnt auf die zunehmende Konkurrenz der beiden Randbedingungen zurückgeführt.



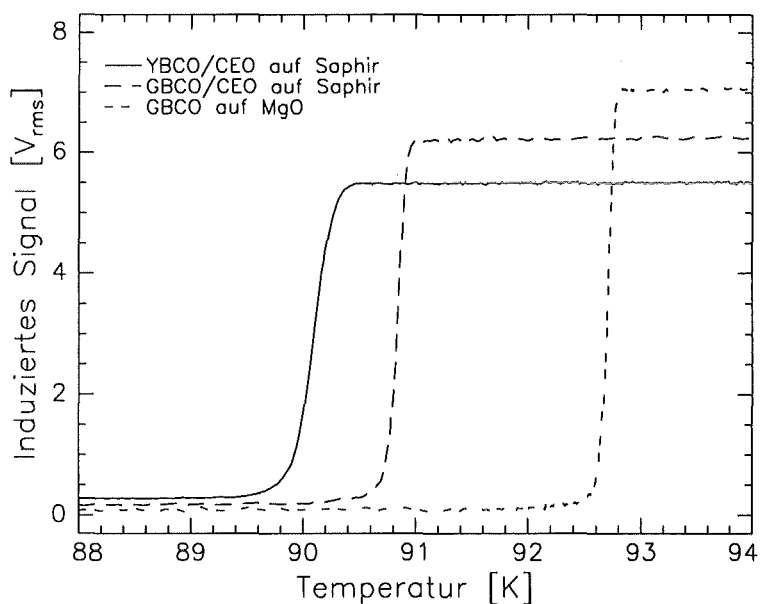
## 5.2 Transporteigenschaften

Nach den Wachstumsanalysen werden nachfolgend nun die elektrischen Eigenschaften der HTSL-Schichten beschrieben. Zur Qualifizierung wird neben der kritischen Temperatur, der kritischen Stromdichte und dem spezifischen Widerstand besonders auch der Oberflächenwiderstand bei 19 GHz herangezogen. Die Herstellung von Schichten mit Mindestdicken von 500 nm, wie sie für HF-Bauelemente benötigt werden, stellt besondere Anforderungen an die Prozeßführung. Auf dabei auftauchende experimentelle Schwierigkeiten und deren Bewältigung wird im zweiten Teil dieses Abschnitts eingegangen.

### 5.2.1 Elektrische Kenngrößen und Oberflächenwiderstand

Der Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand wurde bei allen HTSL-Schichten routinemäßig über eine induktive Methode gemessen. Abbildung 5.11 zeigt den Übergang für drei verschiedene Proben: Eine YBCO- und eine GBCO-Schicht jeweils auf einem CEO-gepufferten Saphirsubstrat sowie eine GBCO-Schicht direkt auf einem MgO-Substrat. Zur Qualifizierung der Proben eignen sich der jeweilige Einsatz- und Fußpunkt entsprechend der zu Beginn dieses Kapitels gegebenen Definition (siehe Abb. 5.1). Bei YBCO-Schichten, die unter optimalen Bedingungen innerhalb eines kleinen Herstellungsfensters ohne Pufferschicht direkt auf der Saphir-R-Ebene abgeschieden wurden, erschien deren relativ hoher  $T_c$ -Fußpunkt von etwas über 88 K sehr vielversprechend /15/. Durch die Verwendung von CEO-Pufferschichten können jedoch YBCO-Schichten mit

Abbildung 5.11:  
*Induktiv gemessener Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand von drei Proben: 600 nm YBCO / 32,5 nm CEO auf Saphir (Probe CEY109); 242 nm GBCO / 32,5 nm CEO auf Saphir (Probe CEG60); 483 nm GBCO auf MgO (Probe GBCO49). Die Skalierung des induzierten Signals ist willkürlich.*



## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

noch deutlich höherem  $T_c$  hergestellt werden. So zeigt die typische Meßkurve einer 600 nm dicken YBCO-Schicht in Abbildung 5.11 einen Fußpunkt bei 89,4 K und einen Einsatzzpunkt von 90,4 K. Dabei läßt die relativ große Übergangsbreite von 1 K und die Verrundung im Fußbereich bei weiterer Optimierung noch eine Steigerung dieser Werte erwarten. Auf die hierfür entscheidende Prozeßführung wird im Zusammenhang mit der Diskussion zur Herstellung dicker HTSL-Schichten in Abschnitt 5.2.2 eingegangen.

Für HF-Bauelemente, die bei einer Temperatur von 70-80 K betrieben werden sollen, ist die Verwendung von HTSL-Schichten mit möglichst einer noch höheren kritischen Temperatur wünschenswert. Der Grund dafür ist die nach (2.24) und (2.31) oberhalb von etwa  $0,8 \cdot T_c$  noch sehr starke Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands und der Eindringtiefe. Das motiviert die Herstellung von GBCO-Schichten, deren  $T_c$  üblicherweise um einige Kelvin über dem der YBCO-Schichten liegt. Die in dieser Arbeit direkt auf MgO-Substraten hergestellten GBCO-Schichten zeigen in der Tat ein deutlich höheres  $T_c$ . Nach Abbildung 5.11 setzt der Übergang in den supraleitenden Zustand bei 92,8 K ein und ist nach 0,2 K bereits zu 94 % erfolgt. Die Übergangskurve zeigt zwar nur eine flache Verrundung im Fußbereich, die jedoch den eigentlichen Fußpunkt auf 92,0 K drückt und die gesamte Übergangsbreite auf 0,8 K erhöht. Dagegen zeigt die GBCO-Schicht auf gepuffertem Saphirsubstrat nur einen Einsatzzpunkt von 91,0 K und nach einem ebenfalls steilen Abfall innerhalb von 0,4 K einen Fußpunkt von nur 90,1 K. Das ist jedoch der bislang unzureichenden Optimierung der GBCO-Herstellungsbedingungen zuzuschreiben. Wegen starker Degradationserscheinungen der GBCO-Schichten bei der Bauelementherstellung wurde die weitere Optimierung als nicht zielführend angesehen und daher zugunsten der YBCO-Schichtpräparation abgebrochen. Auf die GBCO-Degradation wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

Bei einigen der YBCO- und GBCO-Proben wurde auch der spezifische Widerstand und die kritische Stromdichte gemessen. Die Strukturierung der für die Vierpunktmessung erforderlichen Streifengeometrie in Abbildung 5.12, erfolgte im Zusammenhang mit der HF-Bauelementherstellung. Der photolithographische und naßchemische Strukturierungsprozeß wird daher im Detail erst in Kapitel 7 beschrieben. Abbildung 5.13 zeigt den spezifischen Widerstand einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf Saphir mit 32,5 nm dicker CEO-Pufferschicht. Er beträgt bei 100 K  $89 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  mit einem Widerstandsverhältnis  $\rho(300 \text{ K})/\rho(100 \text{ K})$  von 3,1. Das sind typische Werte, wie sie in der Literatur auch für YBCO-Schichten auf Standard-HTSL-Substraten angegeben werden /56/. Insbesondere ist der  $\rho(100 \text{ K})$ -Wert deutlich geringer als diejenigen, die bei direkter Beschichtung von Saphir erzielt werden und oberhalb von  $600 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  liegen /15/. Auch die bei 77 K und ohne

Abbildung 5.12:  
 Photolithographisch und naß-  
 chemisch strukturierter Meß-  
 streifen zur Vierpunktmessung  
 des spezifischen Widerstands und der kritischen  
 Stromdichte. Abmessungen  
 des Meßstreifens:  
 $10 \times 200 \mu\text{m}^2$

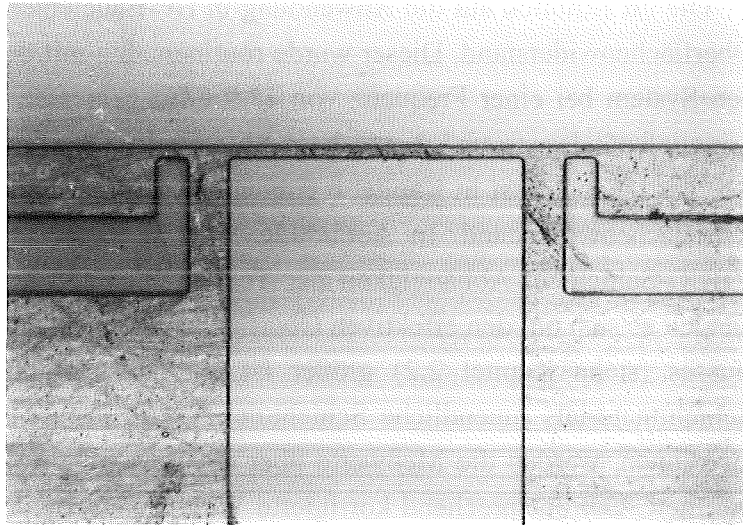
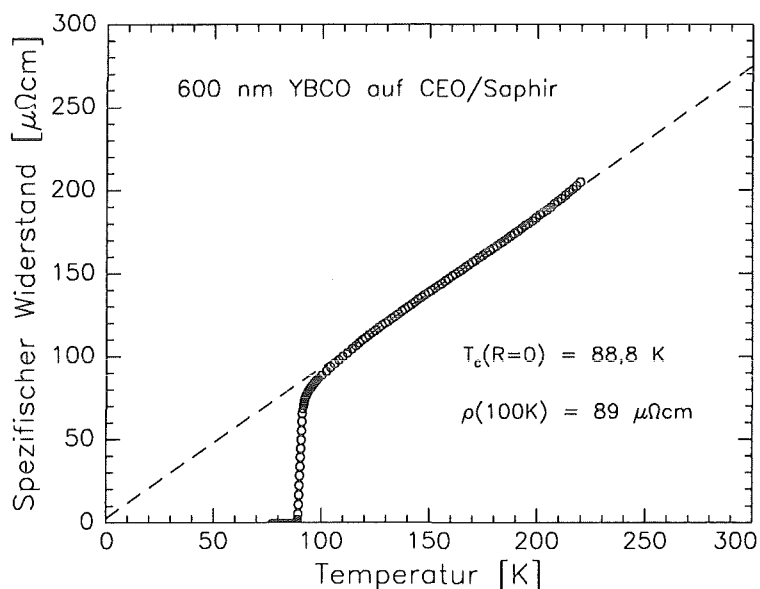


Abbildung 5.13:  
 Spezifischer Widerstand einer  
 600 nm dicken YBCO-Schicht  
 auf CEO-gepuffertem Saphir-  
 substrat (Probe GYC7). Vier-  
 punktmessung an einer Strei-  
 fengeometrie entsprechend der  
 Abbildung 5.12:  
 $T_c(R=0) = 88,8 \text{ K}$ ,  $\rho(100 \text{ K}) =$   
 $89 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\rho(300 \text{ K})/\rho(100 \text{ K}) =$   
 3,1. (Messung durch C. Neu-  
 mann, Robert Bosch GmbH)



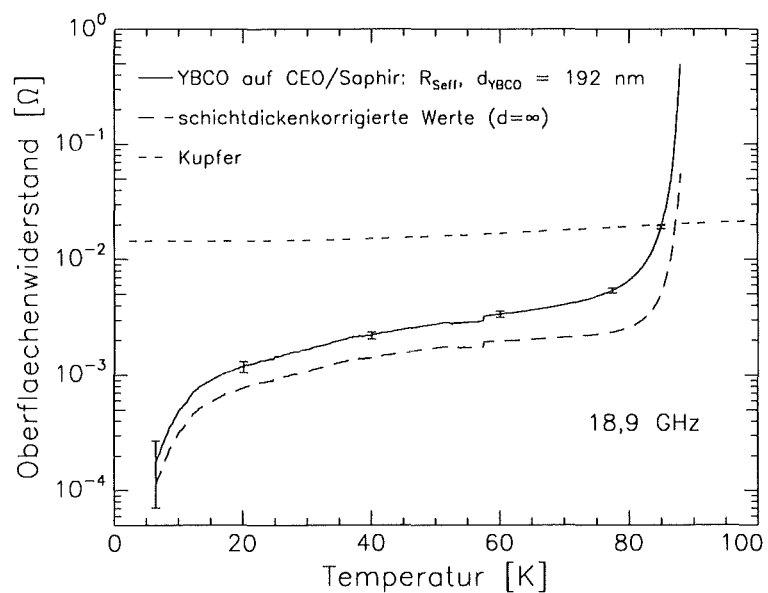
äußeres Magnetfeld gemessenen kritischen Stromdichten von typischerweise  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  bis  $3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  entsprechen denen von Schichten auf Standardsubstraten und übertreffen die auf ungepufferten Saphirsubstraten um 1 Größenordnung. Im Vergleich zu den YBCO-Schichten zeigen die untersuchten GBCO-Schichten mit kritischen Stromdichten bis  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  etwas geringere Werte. Auch die spezifischen Widerstände  $\rho(100\text{K})$  sind mit typischerweise  $250 \mu\Omega\text{cm}$  höher. Darüberhinaus zeigen sie nach der Strukturierung eine um 1-3 K erniedrigte kritische Temperatur, so daß auf eine leichte Degradation infolge des Strukturierungsprozesses zu schließen ist. Gelegentlich wird diese auch bei den YBCO-Schichten festgestellt. Aufgrund des sporadischen Auftretens ist ein Zusammenhang mit Rißbildung zu vermuten. Diese Problematik wird in Kapitel 7 nochmals aufgegriffen.

## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

Die im Hinblick auf die Anwendung in HF-Bauelementen wichtigste Kenngröße ist der Oberflächenwiderstand. Dieser wurde routinemäßig mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen System bei einer Frequenz von 18,9 GHz gemessen. Außerdem wurde auch die Eindringtiefenänderung und damit die Änderung der Oberflächenreaktanz bestimmt. Auf letztere wird jedoch erst in Kapitel 6 eingegangen. Der Abschnitt hier beschränkt sich auf den Oberflächenwiderstand. In Abbildung 5.14 ist dieser am Beispiel einer 192 nm dicken YBCO-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Bei den gemessenen Werten handelt es sich um den effektiven Oberflächenwiderstand, der infolge des Schichtdickeneinflusses (siehe Kapitel 2.2) größer ist als der tatsächliche Oberflächenwiderstand des Schichtmaterials (unendliche Schichtdicke). Um Proben verschiedener Dicke vergleichen zu können, werden die Meßwerte über die Beziehung (2.54) auf unendliche Schichtdicke normiert. Der entsprechend korrigierte Widerstandsverlauf ist in Abbildung 5.14 ebenfalls dargestellt. Bei 77 K beträgt der Oberflächenwiderstand 2,3 m $\Omega$ . Er liegt um fast eineinhalb Größenordnungen unter demjenigen der direkt auf Saphir deponierten YBCO-Schicht (s. Abb. 4.3). Diese Verbesserung ist unter all den inzwischen beschriebenen die bedeutungsvollste und stellt das entscheidende Argument für die Verwendung von Pufferschichten dar. Als Kriterium für die HF-Tauglichkeit ist die Verbesserung maßgebend, die gegenüber Kupfer bei 77 K erzielt wird. Der Vergleich mit der in Abbildung 5.14 dargestellten Messung an sauerstofffreiem Kupfer ergibt eine Verbesserung um nahezu eine Größenordnung (Faktor 8.2). Dabei ist zu beachten, daß sich diese Angabe auf die Frequenz von 18,9 GHz bezieht. Die inzwischen an YBCO bei verschiedenen Frequenzen vorliegenden Oberflächenwiderstandsmessungen /11/ ergeben eine quadratische Frequenzabhängigkeit entsprechend der Schilderung in Kapitel 2. Dagegen besitzt Kupfer bei 77 K und Frequenzen im

Abbildung 5.14:

*Oberflächenwiderstand einer 192 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphirsubstrat (Probe CEY73) bei 18,9 GHz. Schichtdickenkorrektur über (2.54) und (2.21) mit  $T_c = 88,6$  K und  $\lambda(0) = 140$  nm. Zum Vergleich eine Messung an sauerstofffreiem Kupfer. Fehlerbalken: systematischer Meßfehler.*



## 5.2 Transporteigenschaften

GHz-Bereich gemäß dem anomalen Skineffekt eher eine  $\omega^{2/3}$ -Abhängigkeit /34/. Somit liefert die Skalierung auf eine Frequenz von 1 GHz bei der betrachteten Probe einen Oberflächenwiderstand von  $6,4 \mu\Omega$ , wobei sich für Kupfer ein Wert von  $2,6 \text{ m}\Omega$  ergibt.<sup>13</sup> Die Verbesserung bei dieser Frequenz beträgt demnach bereits etwa 2,5 Größenordnungen (Faktor 406).

Für die routinemäßige HF-Tauglichkeitsprüfung genügt die Bestimmung des Oberflächenwiderstands bei 77 K. Tabelle 5.1 gibt eine Aufstellung der an verschiedenen 1-2-3 Su-

Tabelle 5.1: *Effektiver und schichtdickenkorrigierter Oberflächenwiderstand bei 18,9 GHz und 77,5 K sowie Fußpunkt des induktiv gemessenen Phasenübergangs von unterschiedlichen HTSL-Proben.*

Probe (Beschreibung)	HTSL-Dicke [nm]	$R_s^{eff}$ [m $\Omega$ ]	$R_s$ ( $d=\infty$ ) [m $\Omega$ ]	$T_c$ -Fußpunkt [K]
OFHC-Kupfer	' $\infty$ '	$18,8 \pm 0,50$	18,8	---
UJ109 (YBCO/Saphir)	ca. 500	$65 \pm 1,7$	58	87,3
CEY73 (YBCO/CEO/Saphir)	192	$5,4 \pm 0,26$	2,3	88,6
CEY79 (YBCO/CEO/Saphir)	180	$5,5 \pm 0,26$	2,1	88,4
CEY83 (YBCO/CEO/Saphir)	180	$5,4 \pm 0,26$	2,2	88,7
CEG60 (GBCO/CEO/Saphir)	242	$4,8 \pm 0,27$	2,8	90,6
CEG61 (GBCO/CEO/Saphir)	242	$2,9 \pm 0,25$	1,7	90,0
CEG63 (GBCO/CEO/Saphir)	196	$3,7 \pm 0,24$	1,6	88,8
GBCO37 (GBCO/MgO)	950	$4,2 \pm 0,22$	4,1	91,8
GBCO39 (GBCO/MgO)	950	$3,8 \pm 0,21$	3,8	90,9
ND71 (NBCO/LaAlO <sub>3</sub> )	750	$7,9 \pm 0,24$	7,8	93,9
ND73 (NBCO/LaAlO <sub>3</sub> )	375	$5,9 \pm 0,19$	4,9	94,0

<sup>13</sup> Die Frequenz von 1 GHz ist für die in Kapitel 7 beschriebenen Spulen-Bauelemente interessant.

## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

praleitern gemessenen effektiven Werte und der auf unendliche Schichtdicke korrigierten Werte. Sie zeigt, daß die höhere kritische Temperatur der GBCO- und besonders der NBCO-Schichten ( $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) noch nicht bedeutet, daß auch deren Oberflächenwiderstand bei 77 K demjenigen von YBCO-Schichten überlegen ist. Die schichtdickenkorrigierten Widerstandswerte der nur 180 nm dicken YBCO-Schichten CEY73, -79 und -83 liegen deutlich unter den gemessenen Effektivwerten. Für die Anwendung in Bauelementen ist jedoch der effektive Oberflächenwiderstand maßgebend. Es sind daher ausreichend dicke Schichten erforderlich, deren effektiver Oberflächenwiderstand nur unwesentlich größer ist als derjenige bei unendlicher Dicke. Bei Schichtdicken von mindestens der dreifachen Eindringtiefe ist deren Einfluß auf die Feldverteilung und damit auf den Oberflächenwiderstand vernachlässigbar. Im Fall von c-achsenorientierten YBCO-Schichten beträgt die Eindringtiefe etwa 205 nm bei einer Temperatur von 77 K. Dieser Angabe liegt die Beziehung (2.31) für die Temperaturabhängigkeit und ein Literaturwert von 140 nm für  $\lambda(0)/30, 31/$  zugrunde. Demnach werden für HF-Bauelemente, die bei 77 K betrieben werden sollen, YBCO-Schichten mit Dicken von etwa 600 nm benötigt.

### 5.2.2 Schichtdickenproblematik

Während dicke Schichten auf Standard-HTSL-Substraten einfach durch entsprechend lange Beschichtungsdauern hergestellt werden können, war das bei den HTSL-Schichten auf gepufferten Saphirsubstraten nicht möglich. Sowohl die YBCO- als auch die GBCO-Schichten zeigen hier eine mit wachsender Schichtdicke stark zunehmende Degradation ihrer Supraleitungseigenschaft. Obwohl die Prozeßparameter, die sich für die Herstellung dünner Schichten ( $< 200$  nm) als optimal erwiesen haben, strikt eingehalten wurden, sank die kritische Temperatur mit steigender Schichtdicke bei einer gleichzeitig starken Verbreiterung des Phasenübergangs. Abbildung 5.15 zeigt diese Schichtdickenabhängigkeit im Fall von YBCO-Schichten: Bei Dicken oberhalb von 400 nm ist der Fußpunkt bereits um etwa 2 K gefallen und die Übergangsbreite von 1 K auf etwa 2 K vergrößert. Ebenso verhält es sich auch bei GBCO-Schichten: Während bis zu Dicken von 400 nm Fußpunkte um 90 K bei Übergangsbreiten von 1 K erreicht werden, sind Schichten mit Dicken von 586 nm und darüber bei 77 K nicht einmal mehr voll supraleitend. Bedenkt man, daß bei der hier eingesetzten induktiven Meßmethode die Schicht über ihre gesamte Dicke erfaßt wird, so bedeutet die gemessene  $T_c$ -Erniedrigung, daß auch die zuerst deponierte 200 nm dicke und qualitativ hochwertige Schichtlage im Lauf der weiteren Beschichtung rückwirkend degradiert ist.

Abbildung 5.15:  
*Abhängigkeit der kritischen Temperatur und der Übergangsbreite von der YBCO-Schichtdicke auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten.*

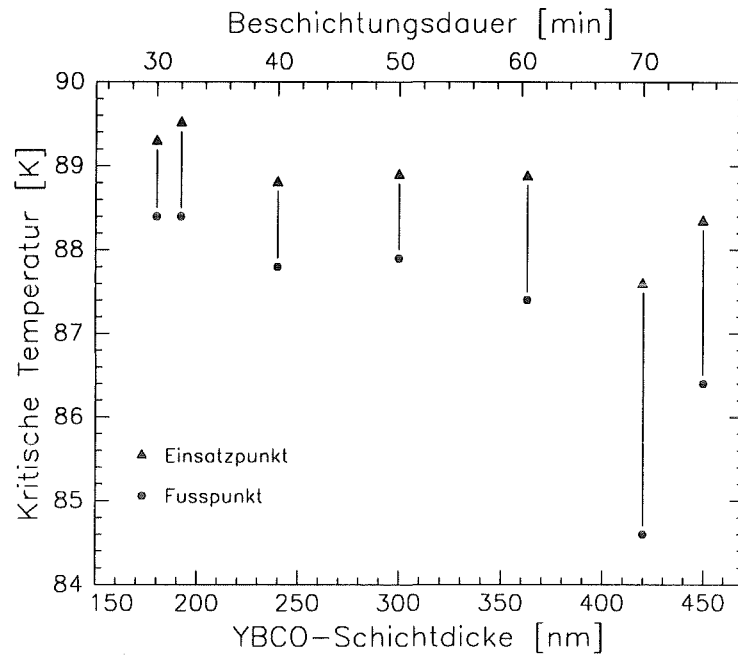
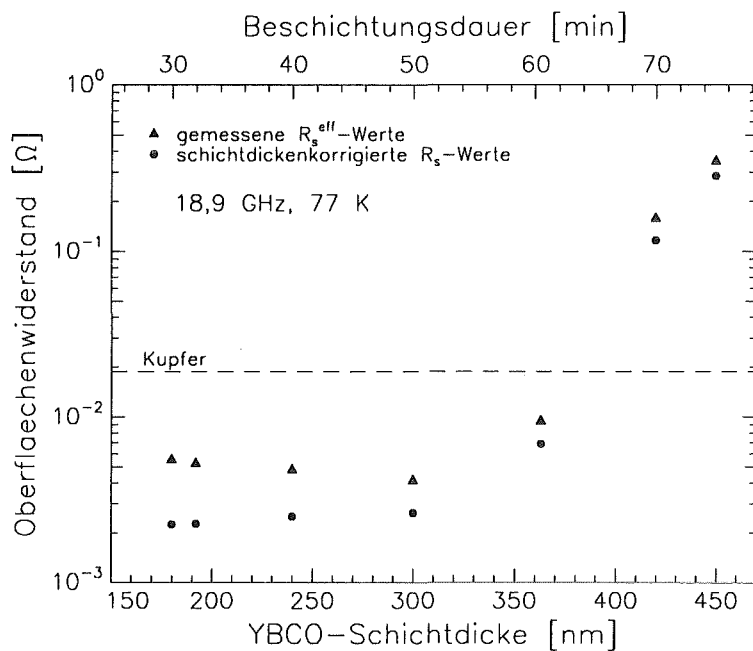


Abbildung 5.16:  
*Schichtdickenabhängigkeit des effektiven und schichtdickenkorrigierten Oberflächenwiderstands von YBCO auf CEO-gepuffertem Saphir. Die korrigierten Werte zeigen die von Anfang an zunehmende Degradation mit wachsender Schichtdicke.*



Noch weitaus gravierender wirkt sich die Degradation auf den bei 77,5 K und 18,8 GHz gemessenen Oberflächenwiderstand aus. Gemäß Abbildung 5.16 zeigt dieser bei denselben YBCO-Proben, deren kritische Temperatur in Abbildung 5.15 dargestellt ist, ab einer Dicke von etwa 350 nm eine starke Zunahme um mehr als 1 Größenordnung. Der bis zu einer Schichtdicke von 300 nm zunächst leichte Abfall der gemessenen effektiven Werte ist allein auf die bei zunehmender Dicke geringere Beeinflussung der Feldverteilung und der

## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

dementsprechenden Annäherung von effektiven und korrigierten Werten (Gl. (2.54)) zurückzuführen. Das zeigt der Vergleich mit den auf unendliche Schichtdicke korrigierten Oberflächenwiderständen. Deren monotoner Anstieg ist ein Zeichen zunehmender Degradation beginnend bereits bei der geringsten Schichtdicke. Auch bei den GBCO-Schichten stellt man eine entsprechend starke Degradation fest. Zum Beispiel besitzt eine 400 nm dicke GBCO-Schicht zwar eine kritische Temperatur (Fußpunkt) von 90,0 K, ihr Oberflächenwiderstand bei 77,5 K ist jedoch mit 176 m $\Omega$  bereits eine Größenordnung schlechter als der von Kupfer. Sehr interessant ist dabei, daß gemäß Tabelle 5.1 die auf MgO-Substraten hergestellten 900 nm dicken GBCO-Schichten mit Fußpunkten von 91 K bis 92 K und Oberflächenwiderständen um 4 m $\Omega$  sowie die auf LaAlO<sub>3</sub>-Substraten hergestellten 375 nm und 750 nm dicken NBCO-Schichten mit Fußpunkten von 94 K und einem Oberflächenwiderstand von 5 m $\Omega$  bzw. 8 m $\Omega$  keine vergleichbaren Qualitätseinbußen aufweisen.

Die Klärung dieser scheinbar für HTSL-Schichten auf Saphirsubstraten spezifischen Problematik ist im Hinblick auf die Anwendung in HF-Bauelementen von entscheidender Bedeutung. Um zu entscheiden, ob es sich bei der Degradation tatsächlich um einen Effekt der Schichtdicke handelt, oder ob vielmehr die Beschichtungsdauer, sprich eine ungenügende Pufferwirkung der CEO-Schicht, deren Ursache ist, wurden einige 180 nm dicke Proben nachträglich bei 780°C getempert. Die Schichten wurden unter identischen Prozeßbedingungen hergestellt und unterscheiden sich nur in der jeweiligen Temperdauer. Dadurch, daß die Temperaturbehandlung unter YBCO-Prozeßbedingungen durchgeführt worden ist, wird der Einfluß der bei dicken Schichten längeren Beschichtungsdauer simuliert. Gemäß Tabelle 5.2 zeigt sich jedoch kein meßbarer Einfluß auf den Fußpunkt des Phasenübergangs sowie auf den Oberflächenwiderstand. Demnach liegt die Ursache der Degradation nicht bei der Beschichtungsdauer und damit nicht bei einer mangelhaften Pufferwirkung der CEO-Schicht. Das steht im Einklang mit dem Ergebnis einer SNMS-Tiefenprofilanalyse von einer extrem degradierten, 950 nm dicken GBCO-Schicht auf CEO/Saphir. Sie ergibt als Obergrenze für den Al-Gehalt in der GBCO-Schicht einen Wert von 0,04 % /94/.

Tabelle 5.2: *Nachträgliches Tempern von 180 nm dicken YBCO-Schichten auf CEO/Saphir unter YBCO-Präparationsbedingungen bewirkt weder eine  $T_c$ - noch eine  $R_s$ -Degradation.*

Probe	Temperzeit [min]	$T_c$ -Fußpunkt [K]	$R_s^{eff}$ [m $\Omega$ ]	$R_s (d=\infty)$ [m $\Omega$ ]
CEY79	0	88,4	5,52	2,25
CEY82	30	87,4	5,59	2,21
CEY83	84	88,7	5,42	2,22



Um weiterhin auf einen möglichen Zusammenhang mit Wachstumsstörungen zu prüfen, wurden Röntgenanalysen durchgeführt. Die  $\theta$ - $2\theta$ -Diagramme der dicken Filme zeigen jedoch wie die der dünnen Filme nur (00l)-Reflexe und damit keine Anzeichen von fehlorientierten Bereichen. Ebenso liefern sie auch keine Hinweise auf Fremdphasenanteile wie  $\text{BaCeO}_3$ , das auf eine chemische Grenzflächenreaktion von CEO und YBCO zurückzuführen wäre /93/, oder Al-Verbindungen, die auf eine ungenügende CEO-Pufferwirkung hindeuten würden. Vielmehr nimmt die Mosaikbreite der Schichten gemäß Abbildung 5.17 bei wachsender Schichtdicke sogar kleinere Werte. Die Verbesserung um etwa  $0,1^\circ$  ist dabei deutlich größer als beispielsweise der Einfluß der CEO-Mosaikverteilung in Abbildung 5.6. Auch die in-plane-Ausrichtung der dicken Schichten zeigt keine Degradation. Mit Halbwertsbreiten der (407)- $\phi$ -Reflexe von  $1,96^\circ$  im Fall einer 400 nm dicken GBCO-Schicht (starke  $R_s$ -Degradation!) besitzt sie dieselbe Güte wie bei den dünnen Schichten und wird in beiden Fällen durch die apparative Auflösungsgrenze bestimmt. Alle diese Analysen ergeben daher für die dickeren Schichten sogar eher bessere Wachstumeigenschaften.

Festgestellt wird allerdings eine deutliche Abnahme des c-Achsgitterparameters mit wachsender Schichtdicke entsprechend der Darstellung in Abbildung 5.18. Das ist erstaunlich, da eher mit dessen Vergößerung als Zeichen struktureller Defekte gerechnet wurde. Die Abnahme deutet dagegen auf eine Änderung im Sauerstoffgehalt der Schichten hin. Vergleicht man die hier gemessenen Werte des c-Gitterparameters mit den Resultaten von Ye et al. /114/, so ist daraus auf einen mit wachsender Schichtdicke zunehmenden Sauer-

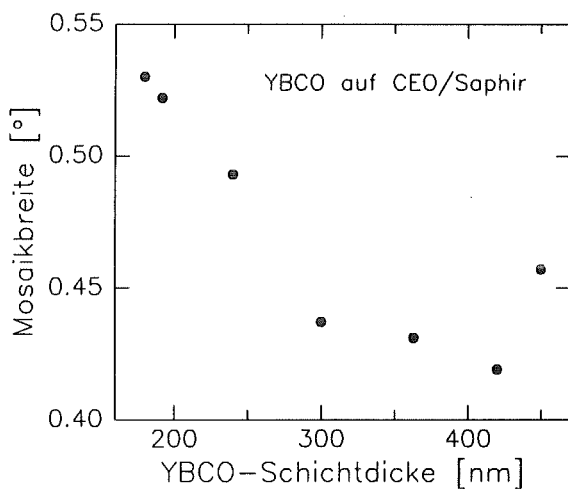


Abbildung 5.17: Einfluß der Schichtdicke auf die Mosaikbreite von YBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten.

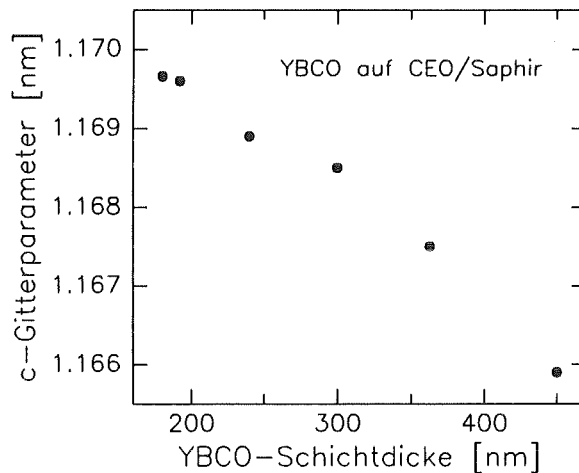


Abbildung 5.18: Einfluß der Schichtdicke auf den c-Achsgitterparameter von YBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten.

## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

stoffgehalt zu schließen, der bei den dicken Schichten oberhalb 400 nm mit  $O_{7,0}$  zu einer Überdotierung führt. Die absolute Angabe des Sauerstoffgehalts ist nicht unproblematisch, da der c-Achsgitterparameter nicht nur vom Sauerstoffgehalt abhängt, sondern wie erwähnt auch von der Defektstruktur beeinflusst wird. Aus diesem Grund zeigen zum Beispiel YBCO-Schichten, die bei 680°C aufgedampft werden, einen merklich höheren Gitterparameter als diejenige, die bei Substrattemperaturen oberhalb 750°C aufgesputtert werden /115/. Daß es sich bei den hier hergestellten dicken YBCO-Schichten dennoch um eine Überdotierung handelt, wird dadurch unterstützt, daß auch Chew et al. /115/ bei starker Überdotierung eine drastische  $T_c$ -Erniedrigung um bis zu 10 K festgestellt haben. Trotz der reduzierten  $T_c$ -Werte weisen deren Messungen des spezifischen Widerstands  $\rho(100K)$ , der Eindringtiefe  $\lambda(0)$  und auch des auf die jeweilige kritische Temperatur bezogenen Oberflächenwiderstands  $R_s(0,85T_c)$  auf eine Verbesserung der Transporteigenschaften mit zunehmender Überdotierung hin. Die Erhöhung des unabhängig vom jeweiligen  $T_c$ -Wert bei 77,5 K gemessenen Oberflächenwiderstands (Abb. 5.16) wäre demnach allein auf die  $T_c$ -Erniedrigung und die damit zu tieferen Temperaturen hin verschobenen  $R_s(T)$ -Kurve zurückzuführen. Daß dem jedoch bei den hier beschriebenen Proben nicht so ist, zeigen deren Oberflächenwiderstände bei der Temperatur  $0,92 \cdot T_c$ . Die etwas über derjenigen in /115/ liegende Bezugstemperatur wurde gewählt, da bei einigen der Proben nur Messungen oberhalb von 77 K vorliegen. Die Widerstandswerte  $R_s(0,92T_c)$  bei dieser  $T_c$ -unabhängigen Bezugstemperatur weisen dieselbe starke Zunahme oberhalb einer Schichtdicke von 300 nm auf wie bereits die 77K-Werte in Abbildung 5.16. Daher reicht die  $T_c$ -Erniedrigung der Proben (Abb. 5.15) und damit die aus dem c-Achsgitterparameter (Abb. 5.18) abgeleitete Sauerstoffüberdotierung nicht aus, die extreme  $R_s$ -Degradation zu erklären. Daß die Überdotierung zwar einen deutlichen Einfluß auf die kritische Temperatur ausübt, dagegen aber den Oberflächenwiderstand nur sehr wenig beeinflusst wird auch von Gaveler et al. festgestellt /116/. Sie berichten allerdings von einer starken Abhängigkeit des Oberflächenwiderstands von der Herstellungstemperatur: Trotz vergleichbarem Sauerstoffgehalt, kritischer Temperatur und spezifischem Widerstand zeigen YBCO-Schichten, die sie bei um 80°C geringerer Substrattemperatur (620°C) hergestellt haben, Oberflächenwiderstände, die um 1-2 Größenordnungen über denen liegen, die sie bei Schichten mit höherer Herstellungstemperatur (700°C) gemessen haben. Die Ursache hierfür vermuten Gaveler et al. in geringfügig abweichenden Wachstumseigenschaften der Filme mit niedrigerer Depositionstemperatur.

Auch bei den hier hergestellten Schichten ist ein Temperatureffekt nicht auszuschließen. Wie erwähnt erwies sich für die Präparation dünner Schichten eine Depositionstemperatur von 780°C als optimal (Abb. 5.1). Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß sich bei zunehmender HTSL-Dicke mit dem effektiven Emissionskoeffizient auch die

Oberflächentemperatur ändert. Dagegen spricht zunächst, daß die Saphirsubstrate zum einen mit Leitsilber auf den Heizerblock geklebt wurden und sie zum anderen über eine hohe Wärmeleitfähigkeit verfügen. Um zu prüfen, ob es dennoch Hinweise auf eine Änderung der Oberflächentemperatur gibt, wurde nach der Deposition von 180 nm YBCO die Heizertemperatur geändert: Während der ersten Beschichtungsphase betrug diese 780°C entsprechend der Optimierung dünner Schichten. Während der zweiten Phase, in der weitere 245 nm YBCO abgeschieden wurden, wurde die Heizertemperatur bei einem um  $\Delta T_H$  erhöhten bzw. erniedrigten Wert konstant gehalten. Wie Abbildung 5.19 im Fall der insgesamt 425 nm dicken YBCO-Schichten zeigt, führt eine Erhöhung der Depositionstempera-

Abbildung 5.19:

*Einfluß der Heizertemperaturänderung auf den Einsatz- und den Fußpunkt des Supraleitungs-Phasenübergangs.*

*Beschichtung in 2 Abschnitten:*

1. Phase: 180 nm YBCO bei  $T_H = 780^\circ\text{C}$

2. Phase: 245 nm YBCO bei  $T_H = 780^\circ\text{C} + \Delta T_H$

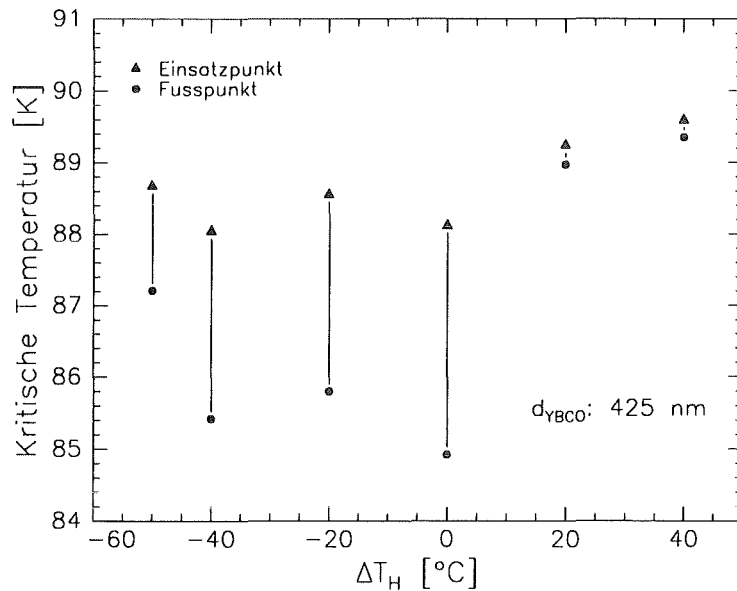
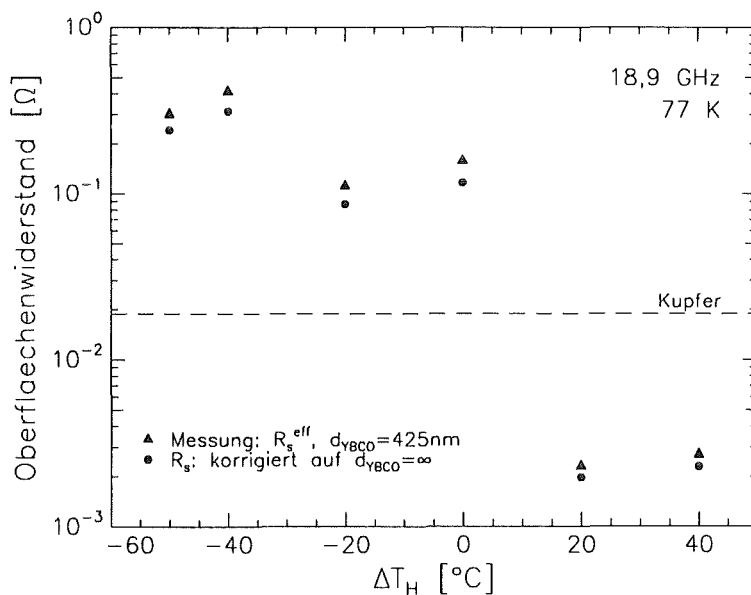


Abbildung 5.20:

*Einfluß der Heizertemperaturänderung auf den Oberflächenwiderstand von 425 nm dicken YBCO-Schichten auf CEO/Saphir bei Beschichtung in 2 Abschnitten.*

1. Phase: 200 nm YBCO bei  $870^\circ\text{C}$

2. Phase: 245 nm YBCO bei  $780^\circ\text{C} + \Delta T_H$



## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

tur in der zweiten Phase um nur 20°C zu einer drastischen Erhöhung des  $T_c$ -Fußpunkts um 4 K und zu einer enormen Reduzierung der Übergangsbreite von 3,2 K auf unter 0,3 K. Noch sehr viel ausgeprägter ist die Verbesserung beim Oberflächenwiderstand. Dessen Wert bei 77 K und 18,9 GHz verringert sich nach Abbildung 5.20 um nahezu 2 Größenordnungen auf effektiv 2,3 m $\Omega$  und schichtdickenkorrigiert auf 2.0 m $\Omega$ .

Die Lösung der Schichtdickenproblematik liegt also in der Erhöhung der Heizertemperatur mit zunehmender Schichtdicke. Dies deutet darauf hin, daß die Oberflächentemperatur bei konstanter Heizertemperatur mit wachsender Dicke abfällt. Demnach muß zum einen die von der Probenoberfläche emittierte Wärmestrahlungsdichte zunehmen und zum anderen zwischen Proben- und Heizeroberfläche ein Wärmewiderstand vorliegen. Das erstere erfordert, daß der Emissionskoeffizient von YBCO größer ist als der von Saphir, und somit der resultierende effektive Emissionskoeffizient mit wachsender Schichtdicke ansteigt. Der benötigte Wärmewiderstand erscheint in Anbetracht der erwähnten guten thermischen Ankopplung und der hohen Wärmeleitfähigkeit der Substrate nur über die Saphir/CEO- oder die CEO/YBCO-Grenzfläche möglich. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, daß die üblichen, ungepufferten HTSL-Substrate bei entsprechenden Heizerbedingungen keine Nachführung der Heizertemperatur erfordern.

Als Konsequenz dieser experimentellen Feststellung ergibt sich, daß für die HTSL-Beschichtung von CEO-gepufferten Saphirsubstraten die Heizleistung ausgehend von der Oberflächentemperatur geregelt werden muß. Hierzu wurde ein Infrarot-Pyrometer eingesetzt, welches die Wärmestrahlung im Wellenlängenbereich von 8-14  $\mu\text{m}$  mißt. Da Saphir in diesem Bereich einen Absorptionskoeffizient von 0,86 besitzt, ist gewährleistet, daß die Temperaturmessung nicht durch die Strahlung des Heizerblocks verfälscht wird. Die IR-Strahlungsmessung wird auch nicht durch das Sputterplasma beeinträchtigt. So ist es möglich, entlang der Zylinderachse des Invertierten Zylindermagnetrons durch den Plasmaring hindurch die Substrattemperatur während der Beschichtung zu messen. Für eine zuverlässige Messung der Probenoberflächentemperatur während der YBCO-Beschichtung muß der Emissionskoeffizient, der sich mit wachsender Schichtdicke ändert, bekannt sein. Dieses Problem ist bislang noch nicht befriedigend gelöst. Dennoch gelang es, das in Abbildung 5.21 dargestellte Profil für die Heizertemperatur zu ermitteln, welches die Herstellung von 600 nm dicken, HF-tauglichen YBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten ermöglicht. Danach wird die Heizertemperatur im Lauf der Beschichtung um bis zu 50°C über die Starttemperatur von 780°C erhöht. Abbildung 5.22 zeigt den Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstands einer mit diesem Heizertemperaturprofil hergestellten 600 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO/Saphir. Entsprechend der großen Schichtdicke von etwa der drei-

Abbildung 5.21:  
 Heizertemperaturprofil bei  
 der Herstellung dicker  
 YBCO-Schichten auf CEO-ge-  
 pufferten Saphirsubstraten.  
 Die Saphirsubstrate sind mit  
 Leitsilber aufgeklebt.

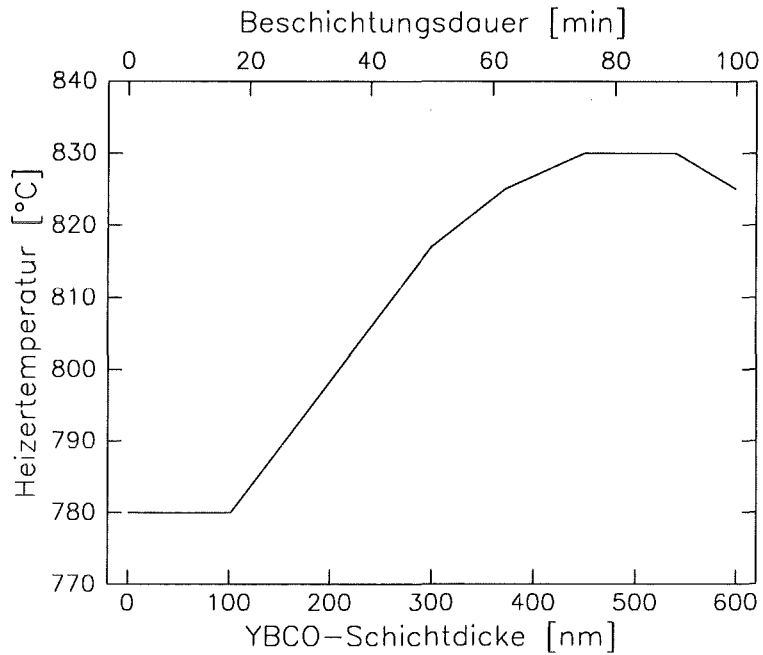
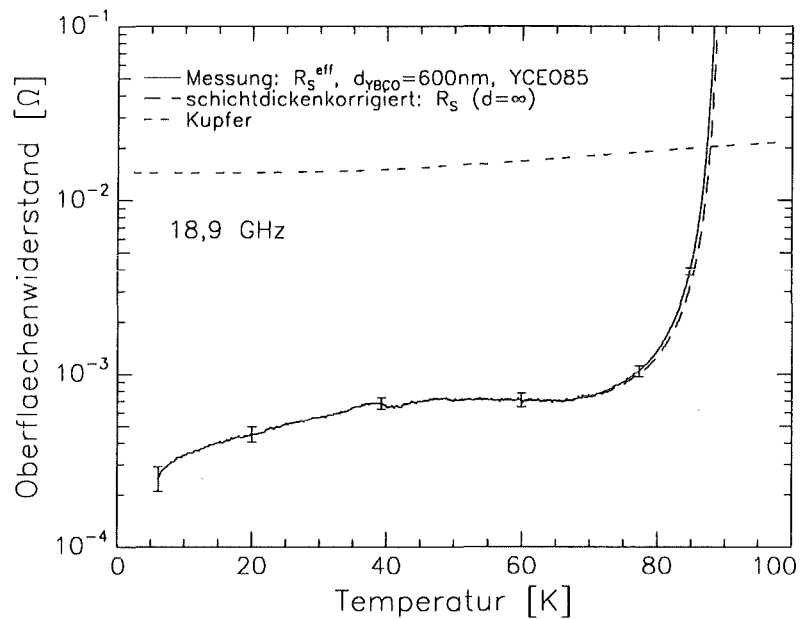


Abbildung 5.22:  
 Gemessener und schicht-  
 dickenkorrigierter Oberflä-  
 chenwiderstand einer  
 600 nm dicken YBCO-  
 Schicht auf CEO/ Saphir  
 (Probe YCEO85). Fehler-  
 balken: Systembedingte  
 Meßungenauigkeit.



fachen Eindringtiefe bei 77 K weicht der schichtdickenkorrigierte Widerstandsverlauf erst oberhalb von etwa 80 K von dem gemessenen effektiven Verlauf ab. Damit kommen bei dieser Schicht die HF-Vorteile von YBCO gegenüber Normalleitern voll zur Geltung. Insbesondere ist der bei 77 K gemessene Wert von 1,0 m $\Omega$  vergleichbar mit den besten Werten, die von anderen Arbeitsgruppen auf LaAlO<sub>3</sub>- und MgO-Substraten erzielt wurden /11/. Eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Frequenzen gemessenen YBCO-Oberflächenwiderstände zeigt Abbildung 5.23. Die Gesamtheit dieser Meßergebnisse bestätigt bis

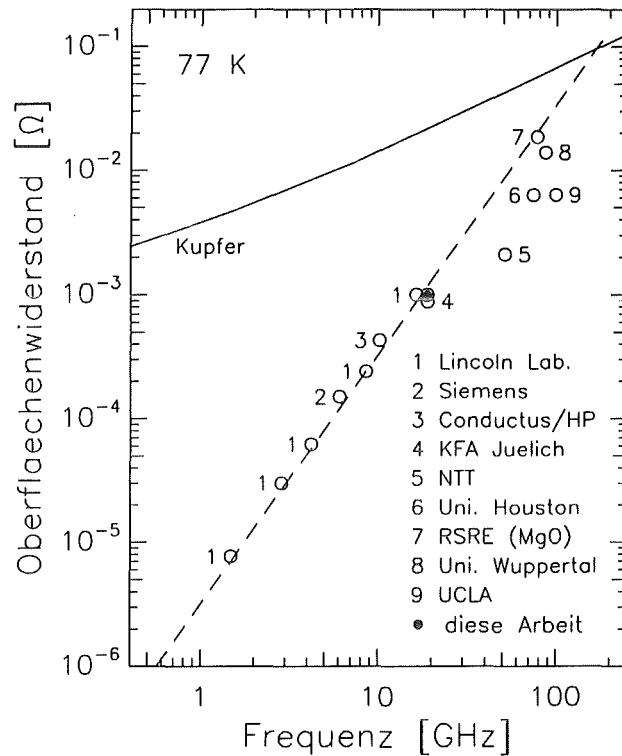
## 5 WACHSTUMS- UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER HTSL-SCHICHTEN

Abbildung 5.23:

Zusammenstellung der bei unterschiedlichen Frequenzen an besten YBCO-Schichten gemessenen Oberflächenwiderstände. Die Daten der verschiedenen Arbeitsgruppen entstammen einem Übersichtsartikel von Newman et al. /11/.

YBCO:  $R_S \sim f^2$  bis ca. 20 GHz  
(gestrichelte Gerade)

Kupfer:  $R_S \sim f^{1/2}$  für  $f < 2$  GHz  
(normaler Skineffekt),  
 $R_S \sim f^{2/3}$  für  $f > 6$  GHz  
(anomaler Skineffekt)



zu etwa 20 GHz die quadratische Frequenzabhängigkeit, wie sie von den konventionellen Supraleitern her bekannt ist.

### 5.3 Schlußfolgerung

Die geschilderten Resultate der Wachstumsanalysen zeigen, daß YBCO- und GBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten mit den gewünschten Wachstumseigenschaften wie reine c-Achsenorientierung, geringe Mosaikbreiten und vollständige Ausrichtung in der Wachstumsebene hergestellt werden können. Insbesondere sind die Schichten in diesen Eigenschaften denjenigen, die direkt auf Saphir abgeschieden werden, deutlich überlegen und vergleichbar mit denen auf HTSL-Standardsubstraten wie  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{MgO}$ . Damit erfüllt die CEO-Pufferschicht die Erwartungen, die aufgrund seiner eigenen guten Wachstumseigenschaften geweckt wurden (s. Abschnitt 4.3.5). Besonders erwähnenswert ist dabei, daß sich die Mosaikverteilung der CEO-Schichten nicht kritisch auf das Wachstum der YBCO-Schicht auswirkt. Allerdings ist anzunehmen, daß die in-plane Ausrichtung der CEO-Schichten eine wesentliche Voraussetzung für das gute Wachstum nachfolgender YBCO-Schichten darstellt. Bemerkenswert und erstaunlich zu gleich ist auch, daß die YBCO-Schicht eine nachträgliche Änderung der Mosaikverteilung in der CEO-Pufferschicht bewirkt.

### 5.3 *Schlußfolgerung*

Die YBCO- und GBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten sind auch in ihren Transporteigenschaften wie der kritischen Temperatur, dem spezifischen Widerstand, der kritischen Stromdichte und vor allem dem Oberflächenwiderstand den Schichten auf ungepufferten Saphirsubstraten entscheidend überlegen. Die jeweils erzielten Werte entsprechen denjenigen auf HTSL-Standardsubstraten. Damit stehen auch auf Saphir HF-taugliche 1-2-3-Supraleiterschichten für die Bauelementeherstellung zur Verfügung.

Zwei Besonderheiten der HTSL-Beschichtung von CEO/Saphir sind hervorzuheben:

1. Die Herstellung von 1-2-3-Supraleiter mit Dicken oberhalb von 200 nm erfordert zwingend eine Nachführung der Heizertemperatur, was bei der Beschichtung von üblichen HTSL-Substraten nicht nötig war. Das gilt insbesondere für den hier verwendeten Thermokoaxheizer mit aufgeklebten Substraten. Für andere Heizertypen wie z.B. reine Strahlungsheizer ist diese Aussage noch auf ihre Gültigkeit zu prüfen.
2. Die Rißbildung infolge unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten stellt einen begrenzenden Faktor dar. Sie erfordert eine Reduzierung der CEO-Dicke auf unter 30 nm. Auch die bei 600 nm YBCO-Schichten sporadisch festgestellte Degradation während des Strukturierungsprozesses wird auf die Rißbildung zurückgeführt, so daß auch aus diesem Grund mit einer Einschränkung in der zulässigen Schichtdicke zu rechnen ist.

Bevor in Kapitel 7 auf die Anwendung der YBCO-Schichten auf CEO/Saphir in HF-Bauelementen eingegangen wird, soll im folgenden Kapitel zunächst die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz im Detail analysiert werden, da diese hier die zentrale Größe darstellt.

## 6 Analyse der HF-Eigenschaften

In diesem Kapitel werden Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz von HTSL-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten diskutiert. Die Analyse erfolgt basierend auf den Betrachtungen von Kapitel 2 im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells (s. Abschnitt 2.1.2) und des Modells verteilter Elemente (s. Abschnitt 2.1.4). Den Schwerpunkt bildet dabei die Erweiterung dieser Modelle durch Berücksichtigung einer temperaturabhängigen mittleren freien Weglänge. Darüber hinaus wird die Möglichkeit eines BCS-artigen Temperaturverlaufs (s. Abschnitt 2.1.3) diskutiert.

### 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

In diesem Abschnitt wird der Realteil der Oberflächenimpedanz untersucht. Dies geschieht zunächst im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells und dessen Modifikationen. Anschließend wird dann eine Analyse im Rahmen der BCS-Theorie durchgeführt.

#### 6.1.1 Zweiflüssigkeitsmodell und seine Modifikationen

Die Temperaturabhängigkeit wird im Detail zunächst an einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf Saphir mit 30 nm CEO-Pufferschicht (Probe YCEO85) diskutiert. Wegen ihrer großen Schichtdicke ist bei Temperaturen unterhalb von 77 K die Abweichung des gemessenen effektiven Oberflächenwiderstands von dem auf unendliche Schichtdicke korrigierten Wert kleiner als 5 % und daher praktisch vernachlässigbar. Eine Schichtdickenkorrektur gemäß der Beziehung (2.54) ist nur für höhere Temperaturen von Bedeutung, wenngleich auch hier nach Abbildung 5.22 die Abweichung klein ist. Dennoch wird bei allen nachfolgenden Versuchen, die Meßdaten zu modellieren, dem Einfluß der endlichen Schichtdicke mittels (2.54) Rechnung getragen. Die Probe YCEO85 ist von besonderem Interesse, da sie mit  $1,0 \text{ m}\Omega$  den bei 77,5 K niedrigsten Oberflächenwiderstand aller im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Proben aufweist. Im Temperaturbereich unterhalb 70 K zeigt sie jedoch den für fast alle Proben typischen flachen Widerstandsverlauf. Gemäß der Darstellung in Abbildung 5.22 ist sogar zwischen 50 K und 65 K ein leichter Anstieg des Oberflächenwiderstands mit fallender Temperatur festzustellen. Ein derartiges Verhalten wurde von Bonn et al. /62/ auch bei YBCO-Einkristallen festgestellt. Ausgehend von diesen Messungen,



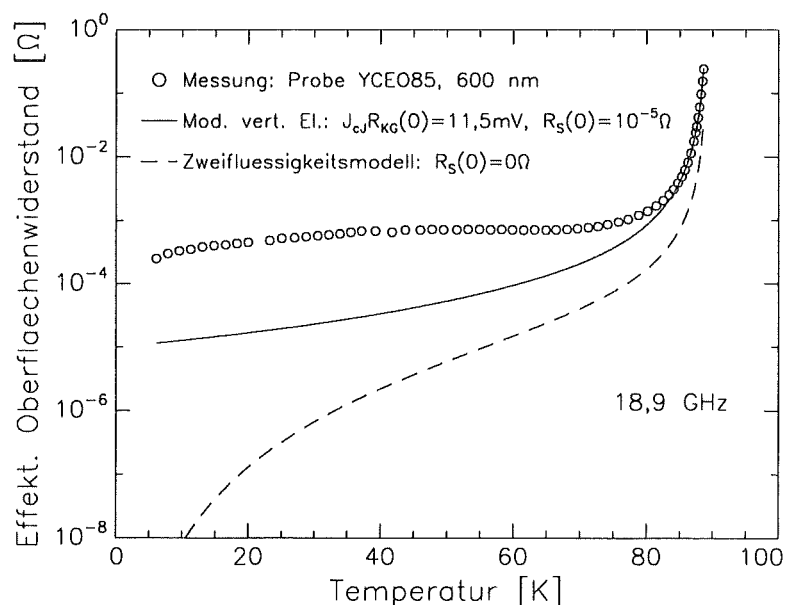
## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

zeigt YBCO scheinbar ein völlig anderes Verhalten als konventionelle Supraleiter, die gemäß der BCS-Theorie (Gl. (2.29)) mit fallender Temperatur eine sehr starke, exponentielle Abnahme des Oberflächenwiderstands aufweisen. Wie noch gezeigt wird, spielt hierbei jedoch der Hochfrequenzrestwiderstand  $R_s(0)$ , der bei den konventionellen Supraleitern wesentlich kleiner ist, eine entscheidende Rolle. Die Verneinung eines BCS-artigen Verhaltens der Hochtemperatursupraleiter bereits an dieser Stelle wäre daher voreilig.

Abbildung 6.1 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen und der nach dem Zweiflüssigkeitsmodell von Abschnitt 2.1.2 erwarteten Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands. Bei der Berechnung mit Gleichung (2.24) und (2.54) wurden für die Leitfähigkeit nahe  $T_c$  und die Eindringtiefe bei  $T=0$  Literaturwerte  $\sigma_0 = \rho^{-1}(90 \text{ K}) = (60 \mu\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  und  $\lambda(0 \text{ K}) = 140 \text{ nm}$  zugrundegelegt [30,31,60]. Für die kritische Temperatur wurde mittels einer induktiven Messung ein Wert von 89,2 K (Fußpunkt) bestimmt. Wie man sieht ist die Beschreibung völlig unzureichend. Dabei ist jedoch zu beachten, daß in diesem ursprünglichen, auf Gorter und Casimir [37] zurückgehenden Zweiflüssigkeitsmodell noch kein Restwiderstand berücksichtigt wird und damit auch nicht mit einer quantitativ befriedigenden Beschreibung einer realen Probe zu rechnen ist.

In dem in Abschnitt 2.1.4 vorgestellten Modell verteilter Elemente (MVE) wird ein Restwiderstand über die Einbeziehung des Korngrenzenbeitrags berücksichtigt: Der normalleitende Leckstrom über den Shuntwiderstand der im RSJ-Modell als weak links beschriebenen Korngrenzen verschwindet bei  $T=0$  nicht und verursacht damit gemäß (2.40) einen Hochfrequenzrestwiderstand  $R_s(0) > 0$ . Doch auch dieses Modell kann entsprechend

Abbildung 6.1: *Effektiver Oberflächenwiderstand einer 600 nm dicken YBCO-Schicht (YCEO85). Berechnete Widerstandsverläufe:*  
 1. Zweiflüssigkeitsmodell (2.24):  $\sigma_0 = (60 \mu\Omega \text{ cm})^{-1}$ ,  $T_c = 89,2 \text{ K}$ ,  $\lambda_L(0) = 140 \text{ nm}$ ,  $R_s(0) = 0 \Omega$ ; 2. Modell verteilter Elemente (2.42): *Result. Fitparameter*  $\lambda_{KG}(0) = 80 \text{ nm}$ ,  $\rho = 28 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $m = 1,05$  und damit  $R_s(0) = 10^{-5} \Omega$ ,  $J_{cJ}R_{KG}(0) = 11,5 \text{ mV}$ .



## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

der Darstellung in Abbildung 6.1 den gemessenen Temperaturverlauf nicht befriedigend erklären. Eine Anpassung anhand der Beziehungen (2.42) und (2.54) gelingt lediglich für Temperaturen oberhalb von etwa 83 K. Dabei ist zur Berechnung des effektiven Oberflächenwiderstands mit (2.54) das Verhältnis  $d/\lambda_{eff}$  von Schichtdicke zur effektiven Eindringtiefe maßgeblich, die sich gemäß  $\lambda_{eff}^2 = \lambda_L^2 + \lambda_{KG}^2$  aus der Korn-Eindringtiefe  $\lambda_L$  und der Korngrenzen-Eindringtiefe  $\lambda_{KG}$  ergibt (s. Abschnitt 2.1.4). Die anpassbaren Fitparameter waren die Korngrenzen-Eindringtiefe  $\lambda_{KG}(0)$ , der über die Kornausdehnung gemittelte spezifische Shuntwiderstand  $\rho$  und die Potenz  $m$  der Temperaturabhängigkeit des kritischen Tunnelstroms (Gl. (2.41)). Die beste Anpassung ergab sich für die Werte  $\lambda_{KG}(0) = 80$  nm,  $\rho = 28 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  und  $m = 1,05$ . Aus diesen folgt über die Beziehung (2.39) für das  $J_{cJ}R_{KG}$ -Produkt von kritischer Tunnelstromdichte bei 0 K und Korngrenzenwiderstand  $R_{KG} = \rho a$  ein von der Korngröße  $a$  unabhängiger Wert von 11,5 mV. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit Werten, die von R. Gross et al. /61/ für Bikristallkontakte mit kleinen Fehlorientierungswinkeln von  $< 10^\circ$  angegeben werden. Unter Zugrundelegung einer durch die Zwillingsbildung begrenzten Korngröße von 50 nm /27/, kann weiterhin über (2.39) auch die kritische Tunnelstromdichte zu  $J_{cJ}(0\text{K}) = 8 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$  sowie der Korngrenzenwiderstand zu  $1,4 \cdot 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}^2$  abgeleitet werden. Der  $J_{cJ}$ -Wert liegt sogar um eine Größenordnung über und der  $R_{KG}$ -Wert um eine Größenordnung unter dem von Halbritter /105/ für den Fall stark koppelnder Körner jeweils angegeben Wert. Eine sehr gute Übereinstimmung erhält man jedoch, wenn man wie in /117/ von einer maßgeblichen Korngröße von 500 nm ausgeht. Für die Potenz  $m$  wird in /105/ im Fall stark koppelnder Körner ein Wert von 1 angegeben, wie er auch hier ermittelt wurde. Damit deuten alle drei Fitparameter auf sehr stark koppelnde Körner hin, was bei den hier untersuchten epitaktischen Filmen auch zu erwarten ist. Trotz der erstaunlich guten Übereinstimmung der ermittelten Korngrenzenparameter mit Literaturdaten zeigt die angepaßte MVE-Kurve bei Temperaturen unterhalb 75 K einen von den Messdaten stark abweichenden Verlauf. Insbesondere liegt der aus dem Korngrenzenwiderstand resultierende Oberflächenrestwiderstand mit etwa  $10^5 \Omega$  mehr als eine Größenordnung unter dem gemessenen Wert. Daraus ist zu schließen, daß die Korngrenzen nur eine untergeordnete Rolle spielen und im Rahmen des zugrundegelegten Modells verteilter Elemente den flachen Temperaturverlauf unterhalb von 75 K nicht erklären können.

Im phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodell wird die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands allein durch diejenige der Cooper-Paardichte  $n_s(T/T_c)$  in (2.14) bestimmt. Im Modell verteilter Elemente kommt noch die Temperaturabhängigkeit der Josephsonstromdichte hinzu. In beiden Fällen wird jedoch vorausgesetzt, daß die Streurrate  $\tau^{-1}$  bzw. die mittlere freie Weglänge  $\bar{l} \sim \tau$  und damit die Leitfähigkeit  $\sigma_0$  der Quasiteilchen (QT) temperaturunabhängig ist. Das ist für konventionelle Supraleiter mit typischen

## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

Sprungtemperaturen von weniger als 15 K gerechtfertigt, da bei diesen tiefen Temperaturen nur noch Streuung an Verunreinigungen maßgeblich ist. Davon ist jedoch bei den HTSL-Materialien aufgrund der höheren Temperaturen nicht auszugehen. Ohne der Diskussion im nächsten Abschnitt vorgreifen zu wollen, soll im folgenden bereits ein Ergebnis aus diesem Teil verwendet werden: Die dortige BCS-Analyse legt eine Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge entsprechend der Darstellung in Abbildung 6.2 nahe. Diese zeichnet sich für Temperaturen  $T < 0,9 \cdot T_c$  durch eine exponentielle Form aus und kann näherungsweise durch folgende Funktion beschrieben werden:

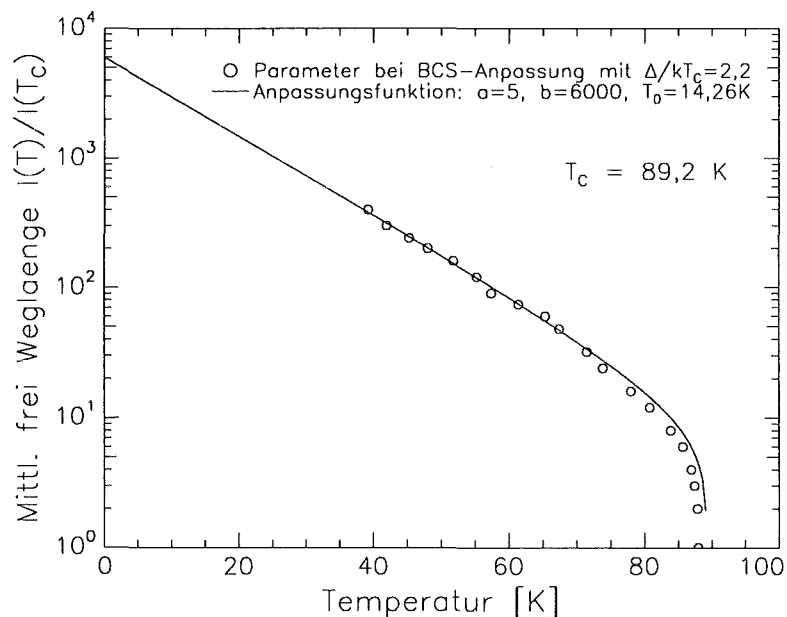
$$\bar{l}(T) = \bar{l}(T_c) + a \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} + b \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4} \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \quad (6.1)$$

Die beste Anpassung ergibt sich mit  $a = 5$ ,  $b = 6000$  und  $T_0 = 14,26$  K. Demzufolge ist bei Extrapolation auf 0 K mit einer enormen Zunahme der mittleren Weglänge um etwa einen Faktor 6000 zu rechnen. Damit ergibt sich für die Leitfähigkeit der normalleitenden Komponente im Zweiflüssigkeitsmodell (Gl. (2.15)) eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit:

$$\sigma_n(t) = \frac{n_n(t)}{n_0} \sigma_0(t) = \frac{n_n(t) e^2 \bar{l}(t)}{m_e v_F} \quad \text{mit: } t = T/T_c \quad (6.2)$$

Mit (2.14) und (6.1) folgt daraus in ausführlicher Schreibweise:

Abbildung 6.2:  
Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge. Die diskreten Werte entstammen einer BCS-Anpassung des Oberflächenwiderstands einer GBCO-Schicht in Abschnitt 6.1.2. Beste Anpassung anhand der Beziehung (6.1) mit  $a=5$ ,  $b=6000$  und  $T_0=14,26$  K.

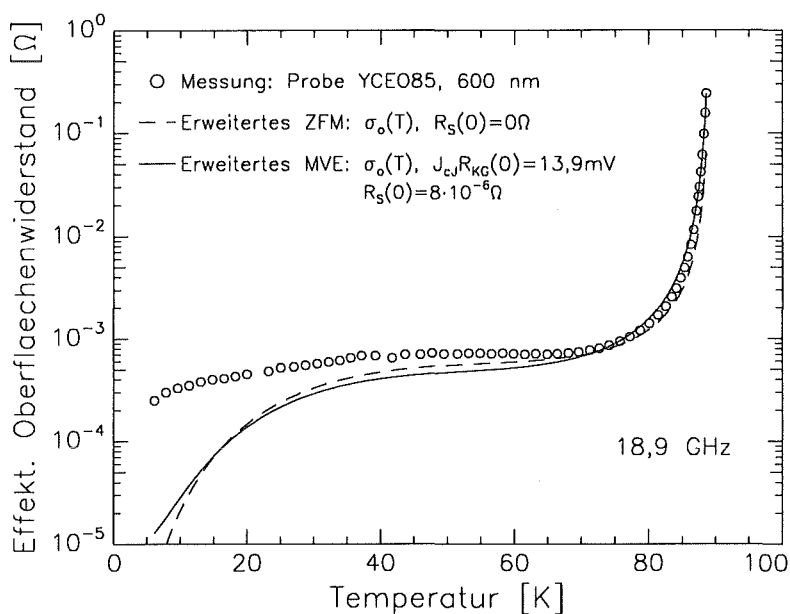


## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

$$\sigma_n(t) = t^4 \sigma_0(t) = t^4 \sigma_0(T_c) \left[ 1 + \frac{a}{l(T_c)} \sqrt{1-t} + \frac{b}{l(T_c)} \sqrt{1-t^4} \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \right] \quad (6.3)$$

Das Ergebnis von Oberflächenwiderstands-Berechnungen in dem um diese Abhängigkeit erweiterten Zweiflüssigkeitsmodell bzw. erweiterten Modell der verteilten Elemente ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Bei dem Temperaturverlauf nach dem Zweiflüssigkeitsmodell (kein Korngrenzenbeitrag) handelt es sich um keine quantitative Anpassung, sondern nur um eine qualitative Beschreibung. Nahe  $T_c$  treten noch Abweichungen um bis zu einem Faktor 3 auf. Dennoch zeigt der Vergleich mit der Berechnung im ursprünglichen Zweiflüssigkeitsmodell (Abb. 6.1), daß sich durch die Berücksichtigung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit  $\sigma_0(T)$  mit  $a/l(T_c) = 5$ ,  $b/l(T_c) = 6000$  und  $T_0 = 12$  K bereits eine deutlich bessere Annäherung an den experimentellen Kurvenverlauf erreichen läßt. Die Berücksichtigung eines zusätzlichen Korngrenzenbeitrags im Rahmen des erweiterten Modells verteilter Elemente ermöglicht darüberhinaus auch eine quantitative Anpassung im Sinn der geringsten mittleren quadratischen Abweichung. Die berechneten Werte unterscheiden sich von den gemessenen Werten um weniger als ein Faktor 2 bei Temperaturen oberhalb von 30 K. Für die Fitparameter resultieren dabei mit  $\lambda_{KG}(0) = 80$  nm,  $\rho = 34 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  und  $m = 1.05$  nahezu dieselben Werte wie bei der entsprechenden Berechnung in Abbildung 6.1. Das  $J_{cJ}R_{KG}$ -Produkt bei  $T = 0$  ist mit 13,9 mV nur geringfügig größer und entspricht den Resultaten in /61/. Ausgehend von einer Korngröße von 500 nm ergibt sich in Übereinstimmung mit den Angaben in /105/ die kritische Tunnelstromdichte wiederum zu  $8 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> und der Korngrenzenwiderstand zu  $1,7 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Damit sprechen die Korngrenzenparameter

Abbildung 6.3: Effektiver Oberflächenwiderstand der Probe YCEO85. Berechnungen unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Leitfähigkeit  $\sigma_0(T)$  gemäß (6.3) mit  $a/l(T_c)=5$ ,  $b/l(T_c)=6000$  und  $T_0=12$  K.  
 1. Erweitertes Zweiflüssigkeitsmodell ((2.24) u. (6.1)).  
 2. Erweitertes Modell verteilter Elemente ((2.42) und (6.1)): Fitresultat  $\lambda_{KG}(0)=80$  nm,  $\rho=34 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $m=1,05 \Rightarrow J_{cJ}R_{KG}(0)=13,9$  mV



## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

nach wie vor für eine starke Kopplung der Körner. Der Korngrenzenbeitrag zum Oberflächenwiderstand ist auch in diesem erweiterten Modell verteilter Elemente nur von untergeordneter Bedeutung. Das wird deutlich an dem auch hier um mehr als eine Größenordnung zu geringen Restwiderstand von  $8 \cdot 10^{-6} \Omega$ .

In letzter Zeit erhärten verschiedenartige Messungen, daß die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe in YBCO nicht der Gesetzmäßigkeit von Gleichung (2.21) unterliegt, sondern vielmehr die Form

$$\lambda(t) = \lambda(0) \frac{1}{\sqrt{1-t^2}} \quad (6.4)$$

aufweist /62,63/. Eine bei Temperaturen  $T < T_c/2$  möglicherweise exponentielle Abhängigkeit wird in Abschnitt 6.2 diskutiert. Da der Temperaturverlauf der Eindringtiefe gemäß (2.20b) und (2.13b) direkt mit derjenigen der Cooper-Paardichte  $n_s$  verknüpft ist, folgt aus (6.4) in Kontrast zu (2.14):

$$n_s^*(t) = n_0(1-t^2) \quad \text{bzw.} \quad n_n(t) = n_0 t^2 \quad (6.5)$$

Berücksichtigt man diese veränderte Temperaturabhängigkeit, so liefert das entsprechend modifizierte Modell verteilter Elemente (MVE) eine noch bessere Beschreibung des gemessenen Oberflächenwiderstandsverlaufs. Die Fitparameter bezüglich des Korngrenzenbeitrags sind zwar in diesem Fall mit  $\lambda_{KG}(0) = 44,2 \text{ nm}$ ,  $\rho = 35 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  und  $m = 1,19$  denen beim nichtmodifizierten MVE ähnlich, die nur etwa halb so große Korngrenzeindringtiefe verursacht jedoch infolge des quadratischen Zusammenhangs nahezu eine Vervielfachung des  $J_{cJ}R_{KG}$ -Produkts (46,9 mV) und der kritischen Tunnelstromdichte ( $2,7 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$  bei einer Korngröße von 500 nm). Obwohl diese Werte vergleichsweise groß sind, stehen sie immernoch im Einklang mit dem in /61/ experimentell bestimmten Zusammenhang von  $J_{cJ}$  und  $J_{cJ}R_{KG}$  bei 4,2 K, wenn man diesen auf die hier bestimmte kritische Tunnelstromdichte extrapoliert. Das deutet verglichen mit den bisherigen Schlußfolgerungen auf eine sogar noch stärkere Kopplung der Körner hin. Die Verluste an den Korngrenzen spielen daher gemäß dem zugrundegelegten modifizierten MVE eine völlig untergeordnete Rolle und können vernachlässigt werden. Es wird vielmehr bereits durch das gemäß (6.5) modifizierte Zweiflüssigkeitsmodell (ZFM) eine befriedigende Beschreibung erreicht. Die beste Anpassung an den experimentellen Verlauf erhält man entsprechend Abbildung 6.4 bei einer um 0,1 K erniedrigten kritischen Temperatur von 89,1 K. Diese Abweichung vom bisher zugrundegelegten  $T_c$ -Wert kann ohne weiteres durch die Unsicherheit in der absoluten Temperaturmessung und durch die Übergangsbreite von 0,4 K der in-

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

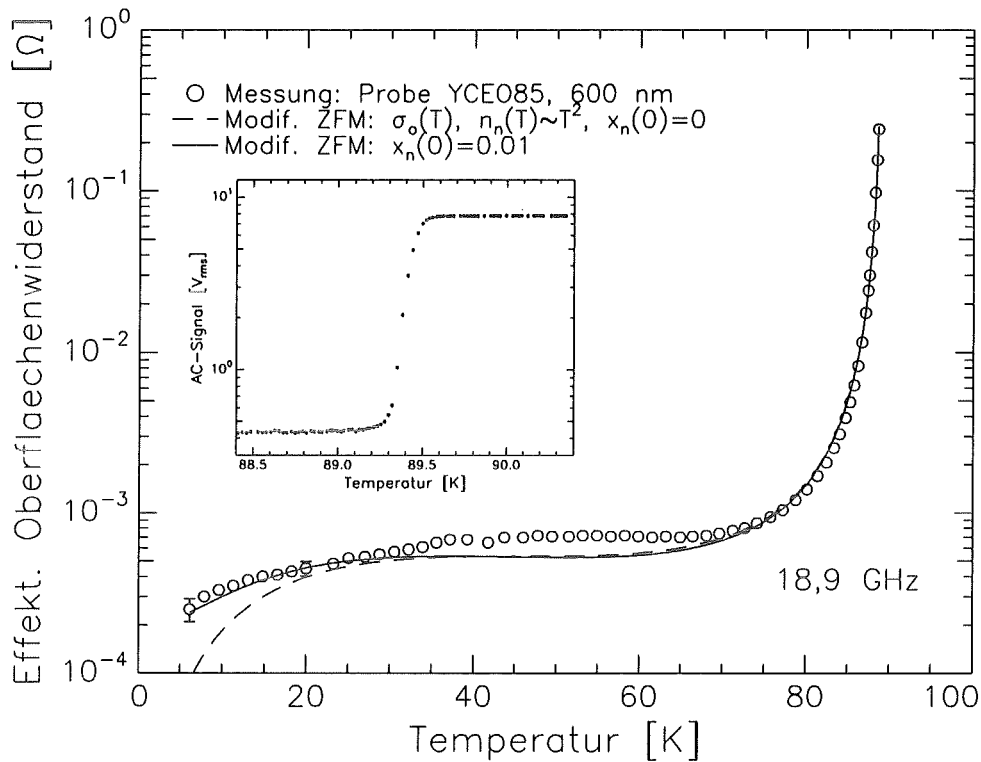


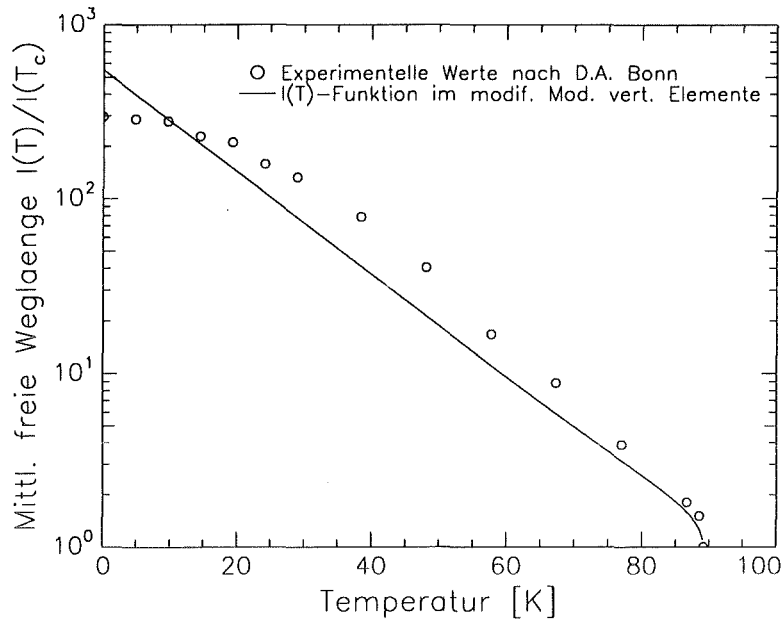
Abbildung 6.4: Effektiver Oberflächenwiderstand der Probe YCEO85. Meßungenauigkeit bei 6 K:  $\pm 40 \mu\Omega$ . Anpassung im modifizierten Zweiflüchtigkeitsmodell (ZFM) mit temperaturabhängiger Leitfähigkeit  $\sigma_0(T)$  und quadratischer Temperaturabhängigkeit der QT-Dichte  $n_n(T)$ . Fitparameter:  $T_c=89,1\text{K}$ ,  $T_0=14,7\text{K}$ ,  $a/l(T_c)=0,5$ ,  $b/l(T_c)=550$ ,  $x_n(0)=0$  bzw.  $0,01$ . Inset: Induktiv gemessener Phasenübergang.

duktiv gemessenen  $T_c$ -Kurven gerechtfertigt werden. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma_0(T)$  bestimmenden Parameter mit  $a/l(T_c) = 0,5$ ,  $b/l(T_c) = 550$  und  $T_0 = 14,7\text{K}$  gegenüber der Anpassung im nichtmodifizierten ZFM (Abb. 6.3) stark verändert sind. Insbesondere weichen diese beachtlich von denjenigen ab, welche entsprechend Abbildung 6.2 die beste Beschreibung der  $\tilde{l}(T)$ -Abhängigkeit aus der BCS-Anpassung in Abschnitt 6.1.2 ergeben. Auf diesen scheinbaren Widerspruch wird in Abschnitt 6.1.2 näher eingegangen. Vergleicht man die aus der  $R_s^{eff}$ -Anpassung hervorgehende  $\tilde{l}(T)$ -Abhängigkeit dagegen mit der von Bonn et al. experimentell bestimmten [62], so findet man gemäß Abbildung 6.5 eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Dies erhärtet in besonderem Maß alle hier bisher angestellten Überlegungen zu einer temperaturabhängigen mittleren freien Weglänge.

## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

Abbildung 6.5:

Mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der Temperatur. Experimentelle Daten von D.A. Bonn /62/. Theoretischer Verlauf gemäß (6.1) mit  $a/l(T_c) = 0.5$ ,  $b/l(T_c) = 550$  und  $T_0 = 14,7$  K wie bei der  $R_S$ -Anpassung in Abb. 6.4.



Schließlich soll noch ein Restwiderstand berücksichtigt werden, der jedoch nicht wie im MVE von einem Korngrenzenbeitrag herrührt, sondern, wie von Bonn et al. /62/ und schon früher von Müller et al. /10/ vorgeschlagen, durch eine bei  $T = 0$  nichtverschwindenden Quasiteildichte  $n_n(0)$  verursacht wird. Als deren mögliche Ursache werden strukturelle Defekte wie zum Beispiel Zwillingkorngrenzen vermutet, so daß  $n_n(0)$  durch die Probenqualität bestimmt wird. Die Temperaturabhängigkeit der QT-Dichte ergibt sich ausgehend von (6.5) zu:

$$n_n(t) = [n_0 - n_n(0)] t^2 + n_n(0) \quad (6.6)$$

Berücksichtigt man diese Abhängigkeit bei der Berechnung der Leitfähigkeit der normalleitenden Komponente in (6.2) so läßt sich der Oberflächenwiderstandsverlauf mit ansonsten unveränderten Fitparametern auch im Temperaturbereich  $T \leq 20$  K gut anpassen. Die entsprechende Fitkurve in Abbildung 6.4 ergibt sich bei Annahme eines nichtverschwindenden Quasiteilchenanteils  $x_n(0) = n_n(0)/n_0$  von 1 %.

### Zwischenresümee

Die bisher am Beispiel der Probe YCEO85 geführte Diskussion zeigt, daß die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge (MFL) für eine befriedigende Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands und insbesondere des für alle hier hergestellten Proben typischen flachen Widerstandsverlaufs unterhalb von 75 K unerlässlich ist. Auch die Beachtung der vom ursprünglichen Zweiflüs-

sigkeitsmodell abweichenden quadratischen Temperaturabhängigkeit der Quasiteilchendichte ist dabei wesentlich. Dagegen erscheint ein Korngrenzenbeitrag im Rahmen des zugrundegelegten Modells verteilter Elemente von geringer Bedeutung und kann bei der betrachteten Probe vernachlässigt werden. Die ermittelten Korngrenzenparameter sind im Einklang mit Werten, die in der Literatur für den Fall stark gekoppelter Körner angegeben werden. Sie vermögen jedoch nicht, den hohen Restwiderstand zu erklären. Hierfür erweist sich die Einbeziehung eines bei  $T = 0$  nichtverschwindenden Quasiteilchenanteils als wichtig. So gelingt es im entsprechend modifizierten Zweiflüssigkeitsmodell mit exponentieller Temperaturabhängigkeit der MFL und quadratischer Temperaturabhängigkeit der QT-Dichte die experimentellen Daten im gesamten Temperaturbereich zu beschreiben. Das hier vorgestellte modifizierte Zweiflüssigkeitsmodell ist damit ein Ausgangspunkt für die weitere Diskussion.

### Analyse weiterer Proben

Der  $R_s(T)$ -Verlauf der Probe YCEO85 ist, wie anfangs erwähnt, typisch für viele der hier hergestellten 1-2-3-Supraleiterschichten. Ein weiteres Beispiel dafür ist die in Abbildung 6.6 dargestellte Messung an der Probe CEY107. Auch hier handelt es sich um einen 600 nm dicken YBCO-Film auf  $\text{CeO}_2$ -gepuffertem Saphir. Dessen Supraleitungseigenschaft ist jedoch mit einer kritischen Temperatur von 87 K (Fußpunkt) und einem effektiven Oberflächenwiderstand von  $1,6 \text{ m}\Omega$  bei 77,5 K etwas schlechter als die der Probe YCEO85. So gelingt es nicht, den gemessenen Widerstandsverlauf allein im modifizierten Zweiflüssigkeitsmodell zufriedenstellend zu beschreiben. Vielmehr ist hierfür auch die Berücksichtigung des Korngrenzenbeitrags im Rahmen des modifizierten Modells verteilter Elemente erforderlich. Die beste Anpassung anhand der Beziehungen (2.40) und (2.54) mit der Leitfähigkeit  $\sigma_0(T)$  gemäß (6.3) und der Korn-Eindringtiefe (6.4) ergibt sich dabei für die charakteristische Temperatur  $T_0 = 14,2 \text{ K}$ , die Parameter  $a/l(T_c) = 0,5$  und  $b/l(T_c) = 733$ , die Korngrenzeneindringtiefe  $\lambda_{KG}(0) = 68 \text{ nm}$ , den spezifischen Shuntwiderstand  $\rho_{KG} = 50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , die Potenz  $m = 1,2$  und einen Anteil nichtgepaarter Quasiteilchen von 1,2 %. Aus der Korngrenzen-Eindringtiefe und dem spezifischen Shuntwiderstand ergibt sich ein  $J_{cJ}R_{KG}$ -Produkt von 28,3 mV. Ausgehend von einer Korngröße von 500 nm folgt weiterhin die kritische Tunnelstromdichte  $J_{cJ}(0) = 1,1 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$  und der Korngrenzenwiderstand  $R_{KG} = 2,5 \cdot 10^{-9} \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Dementsprechend liegen auch bei dieser Probe stark gekoppelte Körner vor. Der Restwiderstand infolge des Korngrenzenbeitrags ist mit  $3,1 \cdot 10^{-6} \Omega$  um etwa zwei Größenordnungen kleiner als der gemessene. Letzterer kann im Rahmen des verwendeten Modells nur durch einen nichtverschwindenden QT-Anteil von 1,2 % erklärt werden.



## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

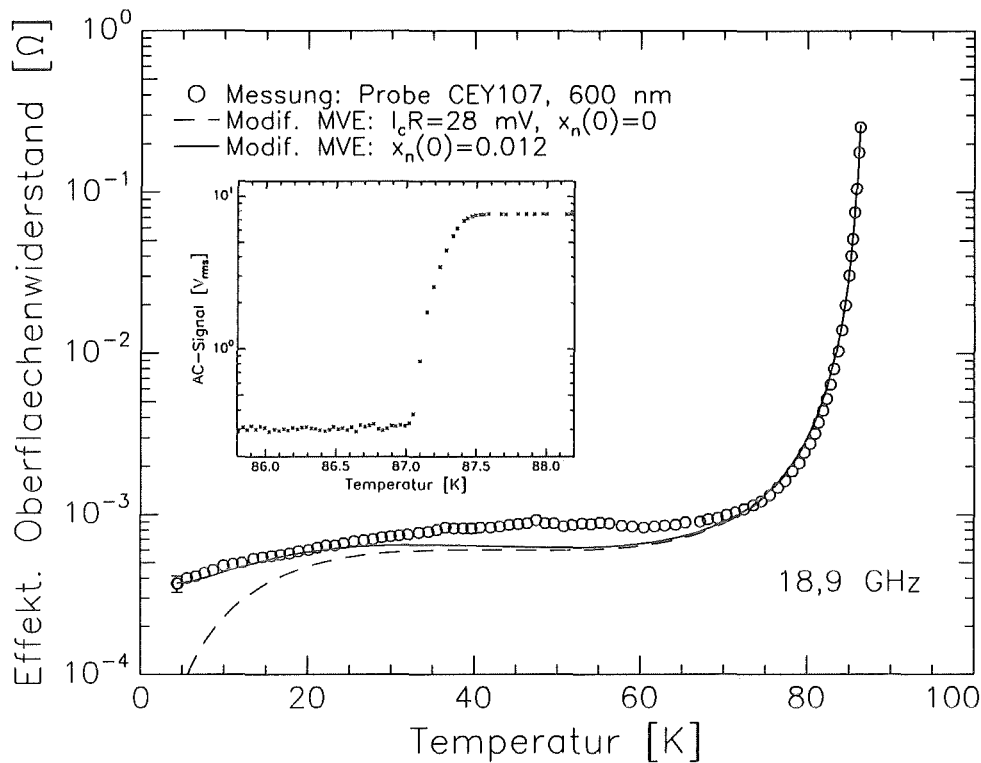


Abbildung 6.6: Effekt. Oberflächenwiderstand der Probe CEY107, 600 nm YBCO auf CEO/Saphir. Beschreibung durch modifiziertes Modell verteilter Elemente (MVE) mit den Fitparametern:  $T_c=87$  K,  $T_0=14,2$  K,  $a/l(T_c)=0,5$ ,  $b/l(T_c)=733$ ,  $\lambda_{KG}(0)=68$  nm,  $\rho=50 \mu\Omega$  cm,  $m=1,2$  und  $x_n(0)=0$  bzw.  $0,012$ . Meßfehler bei 4 K:  $\pm 45 \mu\Omega$ . Inset: Induktiv gemessener Phasenübergang.

Als ein weiteres Beispiel zeigt Abbildung 6.7 die Messung an einer nur 192 nm dicken YBCO-Schicht auf  $\text{CeO}_2$ -gepuffertem Saphirsubstrat. Infolge der vergleichsweise geringen Schichtdicke liegt der bei 77,5 K gemessene effektive Oberflächenwiderstand mit 5,23 m $\Omega$  nahezu um einen Faktor 3 über dem Oberflächenwiderstand von 1,85 m $\Omega$  bei Korrektur auf unendliche Schichtdicke. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit genügt das modifizierte Zweiflüssigkeitsmodell (ZFM). Ein Korngrenzeneinfluß im Rahmen des Modells verteilter Elemente ist nicht zu erkennen. Der besten Anpassung liegt eine Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge (6.1) mit  $T_0 = 17$  K,  $a/l(T_c) = -5$  und  $b/l(T_c) = 892$  zugrunde. Diese ist im Inset von Abbildung 6.7 zusammen mit den entsprechenden experimentellen Werten von D.A. Bonn /62/ dargestellt. Man erkennt eine befriedigende Übereinstimmung, obwohl die Parameter hier deutlich von denen in Abbildung 6.5 abweichen. Zu erwähnen ist auch, daß die Beschreibung der Messdaten ohne einen bei  $T = 0$  noch vorhandenen QT-Anteil gelingt.

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

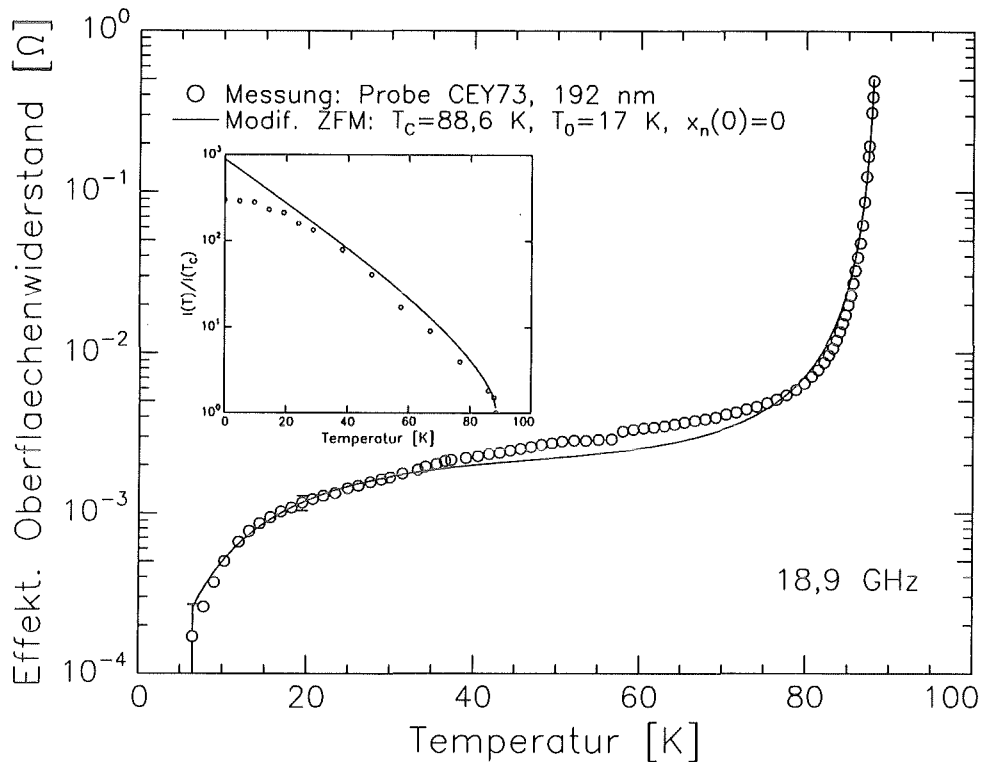


Abbildung 6.7: Effektiver Oberflächenwiderstand einer 192 nm dicken YBCO-Schicht (Probe CEY73). Anpassung im modif. ZFM. Die zugrundeliegende Temperaturfunktion der mittl. fr. Weglänge mit  $T_0=17\text{K}$ ,  $a/l(T)=-5$  und  $b/l(T)=892$  ist im Inset zusammen mit experimentellen Daten von Bonn et al. /62/ dargestellt. Systembedingte Messungenauigkeit bei 6 K:  $\pm 100 \mu\Omega$ .

Als letztes Beispiel dieses Abschnitts wird der Widerstandsverlauf der Probe CEG60, einer 242 nm dicken GBCO-Schicht auf  $\text{CeO}_2$ -gepuffertem Saphirsubstrat, diskutiert. Direkt nach der Herstellung ergab die induktive  $T_c$ -Messung den Einsatzpunkt des Phasenübergangs bei 90,9 K und den Fußpunkt bei 90,1 K. Eine Wiederholung der Messung nach 6 Monaten ergab entsprechend der Darstellung im Inset von Abbildung 6.8 eine Verschiebung des Einsatzpunkts auf 90,6 K und eine deutliche Verrundung im Fußbereich. Letztere deutet auf eine Degradation der Korngrenzen hin. Die Beschreibung des in Abbildung 6.8 dargestellten Temperaturverlaufs des 9 Monate nach der Schichtpräparation gemessenen Oberflächenwiderstandes sollte daher einen Korngrenzeneinfluß widerspiegeln. Tatsächlich wird die beste Anpassung im modifizierten Modell verteilter Elemente, d.h. unter Berücksichtigung eines Korngrenzenbeitrags, erreicht. Das aus den Fitparametern ermittelte  $J_c/R_{KG}$ -Produkt von 10,4 mV ist nach /61/ typisch für Kleinwinkelkorngrenzen. Die kritische Tunnelstromdichte ist mit  $2,3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  etwas geringer und der Korngrenzenwiderstand mit  $4,5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$  etwas höher als die bisher hier erwähnten Werte. Dabei wurde wie-

## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

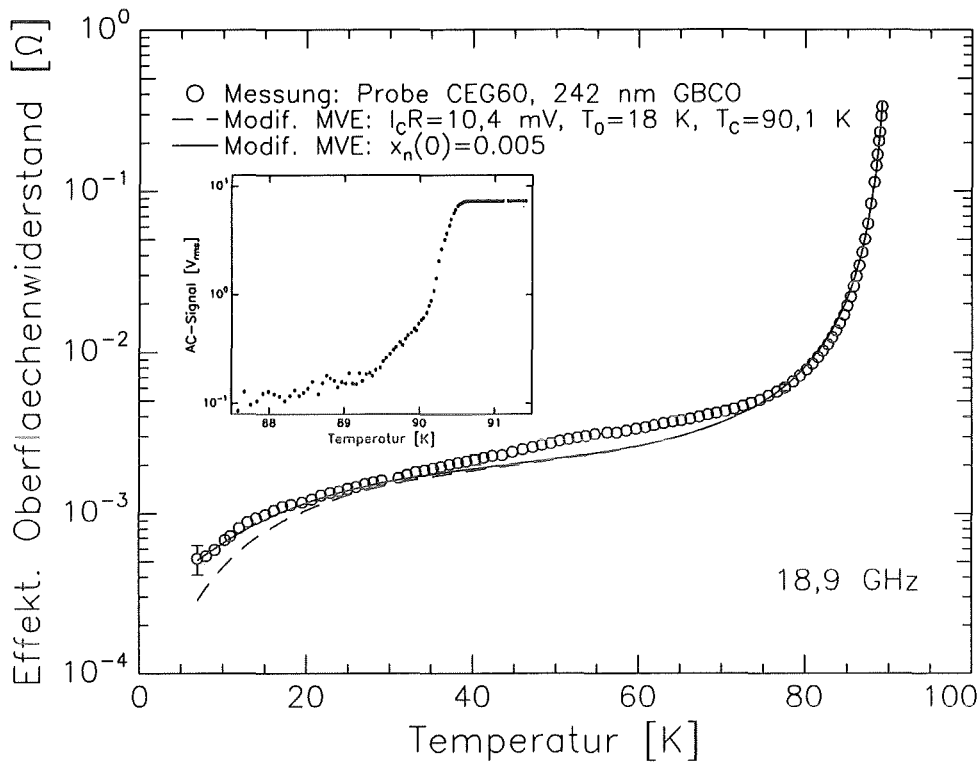


Abbildung 6.8: *Effekt. Oberflächenwiderstand einer 242 nm dicken GBCO-Schicht. Anpassung im modifizierten MVE mit den Fitparametern:  $T_c = 90,05\text{K}$ ,  $T_0 = 18,0\text{K}$ ,  $a/l(T) = -5$ ,  $b/l(T) = 900$ ,  $\lambda_{KG}(0) = 150\text{nm}$ ,  $\rho = 90\ \mu\Omega\text{cm}$ ,  $m = 0,83$  und  $x_n(0) = 0$  bzw.  $0,5\%$ . Meßfehler bei  $7\text{K}$ :  $\pm 110\ \mu\Omega$ . Inset: Induktiv gemessener Phasenübergang, degradiert nach 6 Monaten.*

derum eine Korngröße von  $500\text{ nm}$  zugrundegelegt. Das deutet auf leicht degradierte Korngrenzen hin, wenngleich diese Werte noch immer für eine starke Kopplung der Körner sprechen. Der durch den Korngrenzenbeitrag bedingte Restwiderstand beträgt  $3,1 \cdot 10^{-5}\ \Omega$  und ist damit etwa eine Größenordnung kleiner als der gemessene Wert. Die Anpassung auch bei Temperaturen unter  $30\text{ K}$  erfordert daher einen bei  $T = 0$  nicht verschwindenden QT-Anteil von  $0,5\%$ . Die charakteristische Temperatur  $T_0$  der mittleren freien Weglänge (MFL) ist mit  $18\text{ K}$  geringfügig größer als bei den Beschreibungen in den Abbildungen 6.4, 6.6 und 6.7. Dennoch ist die Temperaturabhängigkeit der MFL noch vergleichbar mit dem im Inset von Abbildung 6.7 dargestellten Verlauf.

### Schlußfolgerung

Die aufgeführten Beispiele stehen stellvertretend für weitere Oberflächenwiderstandsmessungen an HTSL-Schichten auf gepufferten Saphirsubstraten. Sie alle zeigen überein-

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

stimmend, daß das modifizierte Zweiflüssigkeitsmodell bzw. das modifizierte Modell verteilter Elemente in der Lage ist, die gemessenen Temperaturverläufe des Oberflächenwiderstands zufriedenstellend zu beschreiben. Die größte Diskrepanz von Experiment und Theorie findet man stets im Temperaturbereich zwischen 40 K und 70 K. Auch wenn es sich nur um eine relativ kleine Abweichung handelt, so deutet sie dennoch auf eine weitere Verbesserungswürdigkeit der Modelle hin. Der typische flache Verlauf bei Temperaturen unterhalb von 70 K ist nach diesen Analysen entsprechend dem Ergebnis bei der Probe YCEO85 (s. Zwischenresümee) weniger auf einen Korngrenzenbeitrag als vielmehr auf eine mit fallender Temperatur exponentiell anwachsende mittlere freie Weglänge der Quasiteilchen zurückzuführen. Für die charakteristische Temperatur  $T_0$  ergeben sich dabei Werte von 14 K bis 18 K. An dieser Stelle drängt sich natürlich die Frage nach dem zugrundeliegenden Streumechanismus auf. Eine derart starke exponentielle Abnahme der Quasiteilchenstreurrate deutet auf eine dominierende Elektron-Elektron-Streuung hin. Dies wird durch eine aktuelle Arbeit von Rieck et al. bestätigt /70/: Im Rahmen der dort auf der Basis einer Fermiflüssigkeit mit parallel liegenden Bereichen der Fermifläche (*nested Fermi liquid NFL*) entwickelten mikroskopischen Theorie spielt die Elektron-Phonon-Streuung eine nur untergeordnete Rolle. Entscheidend ist allein die Elektron-Elektron-Streuung, die zusammen mit dem Öffnen einer Energielücke beim Übergang in den supraleitenden Zustand eine starke Abnahme der Quasiteilchenstreurrate mit sich bringt. Diesem theoretischen Ergebnis wird insofern besondere Bedeutung zugemessen, da die NFL-Theorie sowohl Messungen zur Frequenzabhängigkeit der Infrarot-Reflektivität als auch zur Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands richtig beschreibt. Damit spricht die NFL-Theorie auch für die Existenz einer Energielücke. Dieser Frage wird im nächsten Abschnitt nachgegangen.

### 6.1.2 BCS-artiges Verhalten ?

Die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands konventioneller Supraleiter wird in ausgezeichneter Weise durch die BCS-Theorie und ihre Erweiterungen beschrieben. Es stellt sich nun die Frage, ob dies auch im Fall der HTSL-Materialien zutrifft. Falls dem so ist, spielt nach Abschnitt 2.1.3 die Energielücke zwischen dem supraleitenden Grundzustand und den angeregten Quasiteilchenzuständen eine zentrale Rolle und führt gemäß Gleichung (2.29) im Bereich  $T < T_c/2$  zu einem exponentiellen Temperaturverlauf  $R_S(T) \sim \exp(-\Delta/k_B T)$ . Dementsprechend erhält man bei logarithmischer Auftragung des Oberflächenwiderstands über  $T_c/T$  einen geradlinigen Verlauf. Aus dessen Steigung  $s$  läßt sich direkt der Koppelfaktor  $\Delta(0)/k_B T_c = s/\lg(e)$  bestimmen. Hierzu sind jedoch die gemessenen effektiven Widerstandswerte zunächst mittels der Beziehung (2.54) auf den Fall unendlicher Schichtdicke umzurechnen. Dabei ist die genaue Temperaturabhängigkeit der

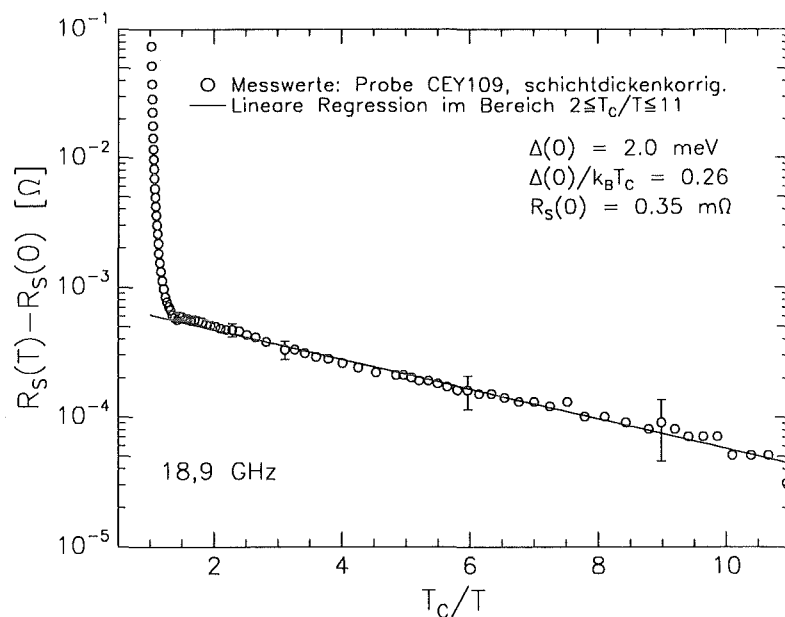
## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

Eindringtiefe in dem hier betrachteten Temperaturbereich unwesentlich und es kann die Form (2.21) zugrundegelegt werden. Die Extrapolation des schichtdickenkorrigierten Widerstandsverlaufs auf eine Temperatur von 0 K ergibt üblicherweise einen nichtverschwindenden Restwiderstand  $R_s(0)$ . Dieser wird bei den nachfolgenden Analysen als temperaturunabhängig angenommen und von den Meßwerten subtrahiert.

In Abbildung 6.9 ist der an einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphirsubstrat (Probe CEY109) gemessene Oberflächenwiderstand logarithmisch in Abhängigkeit von  $T_c/T$  aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist der lineare Verlauf im Bereich  $T \leq T_c/2$ . Aus der linearen Anpassung ergibt sich ein Koppelfaktor  $\Delta(0)/k_B T_c$  von 0,26 bzw. eine Energielücke  $\Delta(0)$  von 2 meV. Ähnliche Werte wurden auch bei fast allen anderen, entsprechend analysierten Proben gefunden. Diese sind in Tabelle 6.1 zusammen mit den jeweils extrapolierten Restwiderständen  $R_s(0)$  und kritischen Temperaturen  $T_{c0}$  (Fußpunkt) aufgelistet. Vergleicht man die hier ermittelten Energielückenwerte mit denen, die aus tunnelspektroskopischen Messungen zu 16-19 meV bestimmt wurden /64-66/, so stellt man mit einer Ausnahme (Probe CEG63) zunächst eine deutliche Diskrepanz fest. Betrachtet man allerdings die in Abbildung 6.10 dargestellten  $dI/dV$ -Tunnelkennlinien, die als die dynamische Leitfähigkeit die Verteilung der YBCO-Zustandsdichte widerspiegeln und aus einer Arbeit von Geerk et al. /118/ stammen, dann erkennt man, daß neben der Energielückenstruktur bei 16-19 mV auch bei wesentlich kleineren Spannungen unterhalb von 5 mV eine energielückenähnliche Struktur vorhanden ist. Der V-förmige  $dI/dV$ -Verlauf im Bereich um 0 mV (Zero-Bias) deutet sogar auf eine Verteilung mit kleinen Energielückenwerten hin. So gesehen widersprechen die aus den  $R_s$ -Messungen bestimmten Werte von

Abbildung 6.9:

Schichtdickenkorrigierter Oberflächenwiderstand einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphirsubstrat (Probe CEY109).  $T_{c0} = 89.4$  K,  $R_{seff}(77,5\text{K}) = 1,9$  m $\Omega$ .



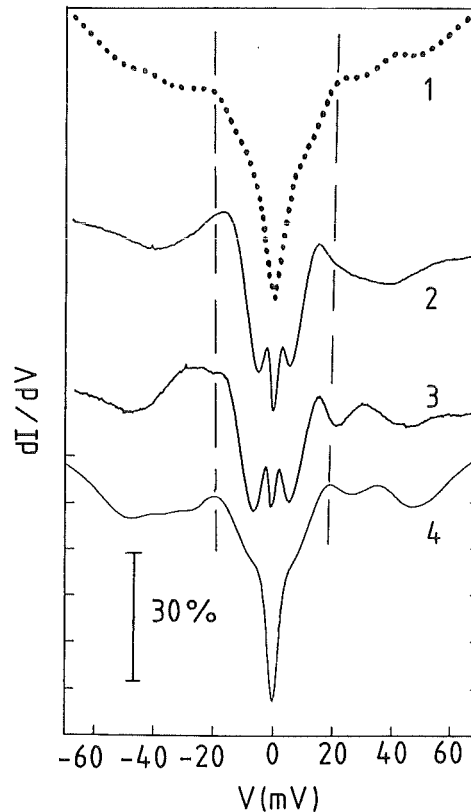
## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

Tabelle 6.1: Koeffizienten  $\Delta(0)/k_B T_c$  und Energielücken  $\Delta(0)$  aus der linearen Anpassung im Temperaturbereich  $T < T_c/2$  bei logarithmischer Auftragung des Oberflächenwiderstands über  $T_c/T$ .

Probe	$d$ [nm]	$R_s(0)$ [m $\Omega$ ]	$T_{c0}$ [K]	$\Delta(0)/k_B T_c$	$\Delta(0)$ [meV]
YCEO85	600	0,20	89,1	0,13	1,0
CEY107	600	0,30	87,0	0,11	0,8
CEY109	600	0,35	89,4	0,26	2,0
CEY95	430	0,25	89,0	0,12	1,0
CEY78	300	0	1,6	0,20	1,6
CEY73	192	0,02	88,6	0,23	1,7
CEG60	242	0,25	90,1	0,23	1,8
CEG63	196	0,21	88,8	1,58	12,1

Abbildung 6.10:

Tunnelcharakteristiken  $dI/dV$  von Pb-YBCO-Tunnelkontakten, die die YBCO-Zustandsdichte widerspiegeln. Es handelt sich um Messungen verschiedener Gruppen wie in /118/ angegeben. Energielückenartige Strukturen bei 16-19 mV und unterhalb von 5 mV. (Entnommen aus einer Arbeit von J. Geerk et al. /118/)

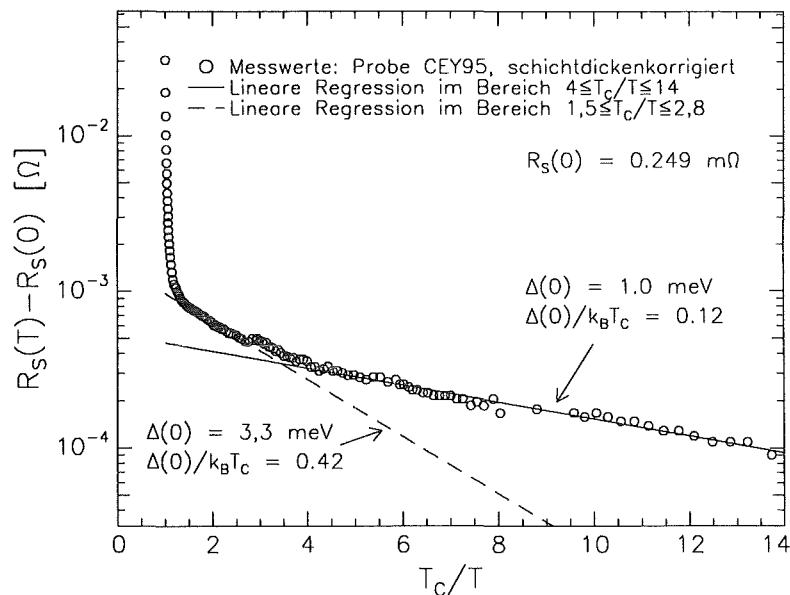


1-2 meV (siehe Tabelle 6.1) keineswegs den Tunnelmessungen, sie bestätigen im Gegenteil deren Hinweise auf die Existenz kleiner Energielücken.

## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

Den in Tabelle 6.1 aufgeführten Resultaten liegt größtenteils eine lineare Anpassung im Temperaturbereich  $T < T_c/3$  zugrunde. Viele der Proben zeigen bereits auch im Bereich  $1,5 \leq T_c/T \leq 3$  einen linearen Verlauf. Dieser ist jedoch wie in Abbildung 6.11 am Beispiel der Probe CEY95 dargestellt etwa um einen Faktor 3 steiler und würde auf eine entsprechend größere Energielücke hindeuten. Besonders kraß ist das im Fall der Probe CEG63, einem 196 nm dicken GBCO-Film auf CEO-gepuffertem Saphirsubstrat. Hier ergibt sich aus der linearen Anpassung im Bereich  $1,6 \leq T_c/T \leq 4$  gemäß Abbildung 6.12 ein Koppelfaktor von 1,58 bzw. eine Energielücke von 12,1 meV. Letztere kommt damit den größeren tunnelspektroskopisch bestimmten Energielückenwerte von 16-19 meV (Abb. 6.10) deutlich näher als dies bei allen anderen Proben in Tabelle 6.1 der Fall ist. Die aus der linearen Anpassung ermittelten Werte hängen empfindlich von der Größe des subtrahierten Restwiderstands ab, so daß die Energielücke im vorliegenden Fall nur mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0.5$  meV angegeben werden kann. Allerdings erhält man selbst bei der unrealistischen Annahme eines verschwindenden Restwiderstands für die Energielücke einen Wert von 6,2 meV, der noch immer deutlich über demjenigen der anderen Proben liegt. Wenngleich eine derart starke exponentielle Temperaturabhängigkeit allein nur bei dieser Probe gemessen wurde und auch eine Wiederholung der Messung nach 6 Monaten diese Abhängigkeit in der ursprünglichen Form nicht mehr bestätigt hat, so motiviert sie dennoch eine BCS-Analyse über den gesamten Temperaturbereich bis nahe  $T_c$ . Diese kann nicht mehr anhand der Beziehung (2.29) durchgeführt werden, sondern muß auf numerischem Weg erfolgen. Hierfür wurde ein von J. Halbritter entwickeltes Computer-Programm /43/ eingesetzt, welches in besonderem Maße zur Beschreibung des Oberflächenwiderstands konventioneller Supraleiter geeignet ist. Ausgehend von den Materialparametern wie kritische Temperatur  $T_c$ , Energielücke  $\Delta(0)$ , Kohärenzlänge  $\xi(0, \vec{l} = \infty)$ , Eindringtiefe  $\lambda(0)$  und mittlere freie

Abbildung 6.11:  
*Schichtdickenkorrigierter Oberflächenwiderstand einer 430 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphir (Probe CEY95) bei 18,9 GHz.  $T_{c0} = 89,0$  K,  $R_{S\text{eff}}(77,5\text{K}) = 2,3$  m $\Omega$ .*



## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

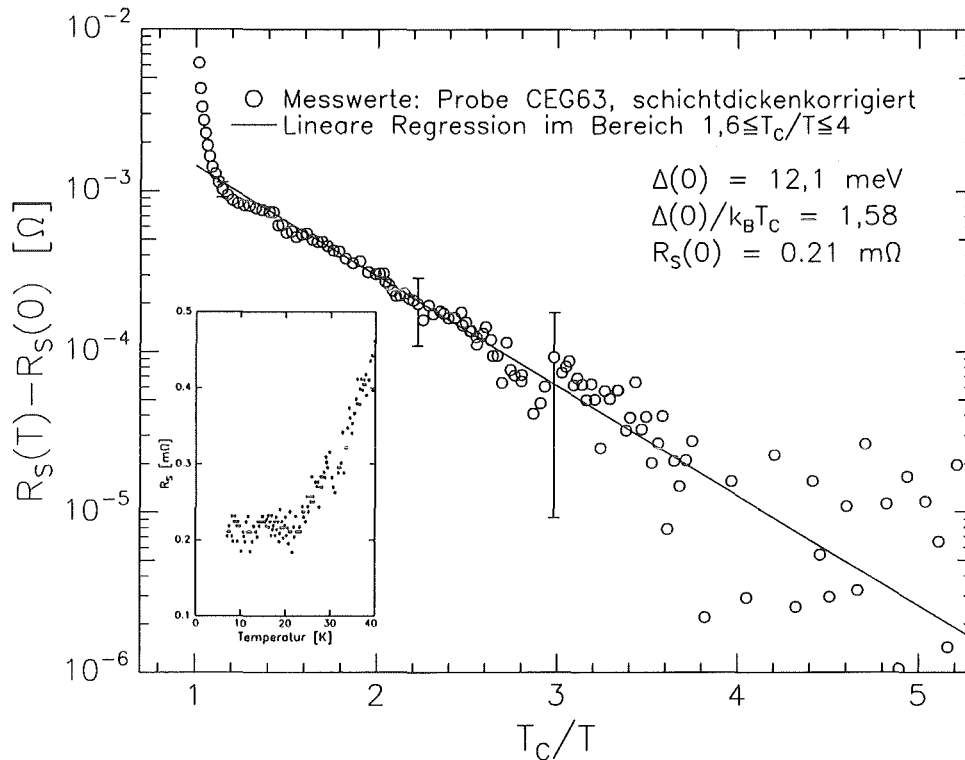


Abbildung 6.12: Schichtdickenkorrig. Oberflächenwiderstand einer 196 nm dicken GBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphir (Probe CEG63):  $T_{c0} = 88,8 \text{ K}$ ,  $R_{S\text{eff}}(77,5 \text{ K}, 18,8 \text{ GHz}) = 3,7 \text{ m}\Omega$ . Die lineare Anpassung ergibt eine Energielücke  $\Delta(0) = 12,1 \text{ meV}$ . Inset: Lineare Auftragung des schichtdickenkorrigierten Oberflächenwiderstands bei Temperaturen unterhalb von 40 K: Restwiderstand von  $0,21 \text{ m}\Omega$  mit system. Meßfehler von  $\pm 120 \mu\Omega$ .

Weglänge  $\bar{l}(T_c)$  berechnet dieses Programm den Oberflächenwiderstand für den isotropen Fall unter Berücksichtigung von nichtlokalen Effekten. Den nachfolgenden Analysen liegen folgende feste Parameter zugrunde: Die induktiv gemessene kritische Temperatur  $T_{c0} = 88,8 \text{ K}$  (Fußpunkt), die Kohärenzlänge  $\xi_{ab} = 2 \text{ nm}$  /8/ und die Eindringtiefe  $\lambda(0) = 160 \text{ nm}$ . Die berechneten BCS-Oberflächenwiderstände werden mittels der Beziehung (2.54) auf die effektiven Widerstandswerte bei einer Schichtdicke von 196 nm umgerechnet. Ausgehend von der Energielücke  $\Delta(0) = 12,1 \text{ meV}$ , die sich direkt aus dem exponentiellen Widerstandsverlauf bei  $T \leq T_c/1,6$  ergibt (Abb. 6.12), erhält man in der Tat eine über den gesamten Temperaturbereich qualitativ und unterhalb von 82 K auch quantitativ befriedigende BCS-Anpassung. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die mittlere freie Weglänge der Quasiteilchen kein temperaturunabhängiger Fitparameter ist, sondern vielmehr mit fallender Temperatur ansteigt. Die in Abbildung 6.13 dargestellte Anpassung an die experimentellen Werte wurde dadurch erreicht, daß für verschiedene mittlere freie



## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

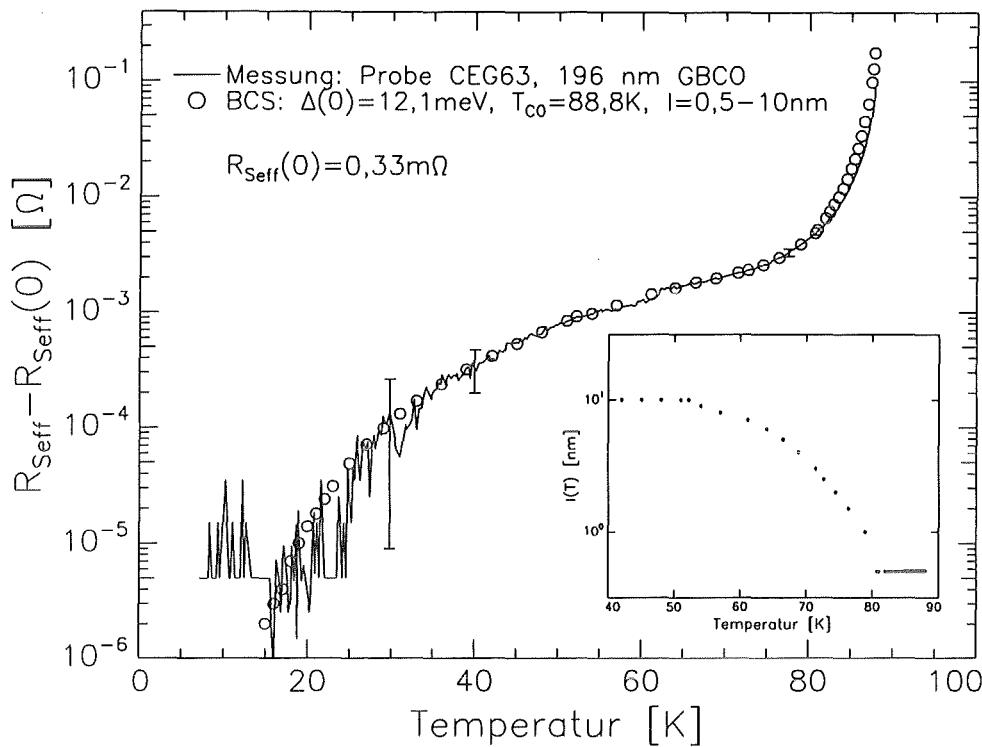


Abbildung 6.13: BCS-Analyse der Temperaturabhängigkeit des effektiven Oberflächenwiderstands einer 196 nm dicken GBCO-Schicht auf Saphir (Probe CEG63). Fitparameter:  $T_{c0} = 88,8 \text{ K}$ ,  $\Delta(0) = 12,1 \text{ meV}$ ,  $\xi = 2 \text{ nm}$ ,  $\lambda(0) = 160 \text{ nm}$  und temperaturabhängige mittlere freie Weglänge (siehe Inset).

Weglängen der BCS-Widerstandsverlauf berechnet und jeweils der Schnittpunkt mit dem gemessenen Verlauf bestimmt wurde. Dementsprechend wird durch diese Anpassung die Frage nach einer befriedigenden Beschreibung im Rahmen der BCS-Theorie noch nicht beantwortet, sondern die Problemstellung lediglich auf die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge abgewälzt. Das Inset in Abbildung 6.13 zeigt die für die Anpassung erforderliche temperaturabhängige mittlere freie Weglänge. Diese erstreckt sich über einen Bereich von 0,5 nm bei  $T_c$  bis zu 10 nm unterhalb von 52 K. Damit ist ihr Wert  $l(T_c)$  wesentlich kleiner als derjenige von 3,7 nm, der sich aus der Beziehung (6.2) für eine Leitfähigkeit  $\sigma_0(T_c) = (60 \mu\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  /30/, eine Fermigeschwindigkeit  $v_F \approx 0,63 \cdot 10^6 \text{ m/sec}$  /67/ und eine Ladungsträgerdichte  $n_0 \approx 10^{28} \text{ m}^{-3}$  /31/ ergibt. Auch die relative Zunahme von  $l(0)/l(T_c) = 22$  ist wesentlich kleiner als der von Bonn et al. experimentell gefundene Wert von etwa 400 (Abb. 6.5). Die weitere BCS-Analyse zeigt jedoch, daß sowohl die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge als auch ihre absolute Wert empfindlich von der zugrundegelegten Energielücke abhängt. Es wird daher nochmals darauf hingewiesen, daß in die bisherige Berechnung die experimentell bestimmte Energielücke einging, die mit

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

12,1 meV wie bereits erwähnt kleiner ist, als die in der Literatur angegebenen Werte von 16-19 meV.

Eine über den gesamten Temperaturbereich und damit insbesondere auch oberhalb von 81 K nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ zutreffende BCS-Beschreibung erreicht man mit einer Energielücke  $\Delta(0) = 16,8$  meV bzw. einer Koppelkonstanten von 2,2. Das ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Die in diesem Fall erforderliche temperaturabhängige mittlere freie Weglänge zeigt das zugehörige Inset. Sie wurde bereits im Abschnitt 6.1.1 zur Analyse im Rahmen des erweiterten Zweiflüssigkeitsmodells herangezogen (s. Abb. 6.2). Sie besitzt bei  $T_c$  einen erstaunlich kleinen Wert von 0,5 nm. Im Gegensatz zu derjenigen bei  $\Delta(0) = 12,1$  meV zeigt sie jetzt jedoch eine exponentielle Abhängigkeit gemäß der Beziehung (6.1) mit einer charakteristischen Temperatur von  $T_0 = 13,47$  K und würde bei Extrapolation auf 0 K eine relative Zunahme um den Faktor 7000 aufweisen. Diese Extrapolation vernachlässigt jedoch eine Sättigung bei tiefen Temperaturen, wie man sie bei Da-

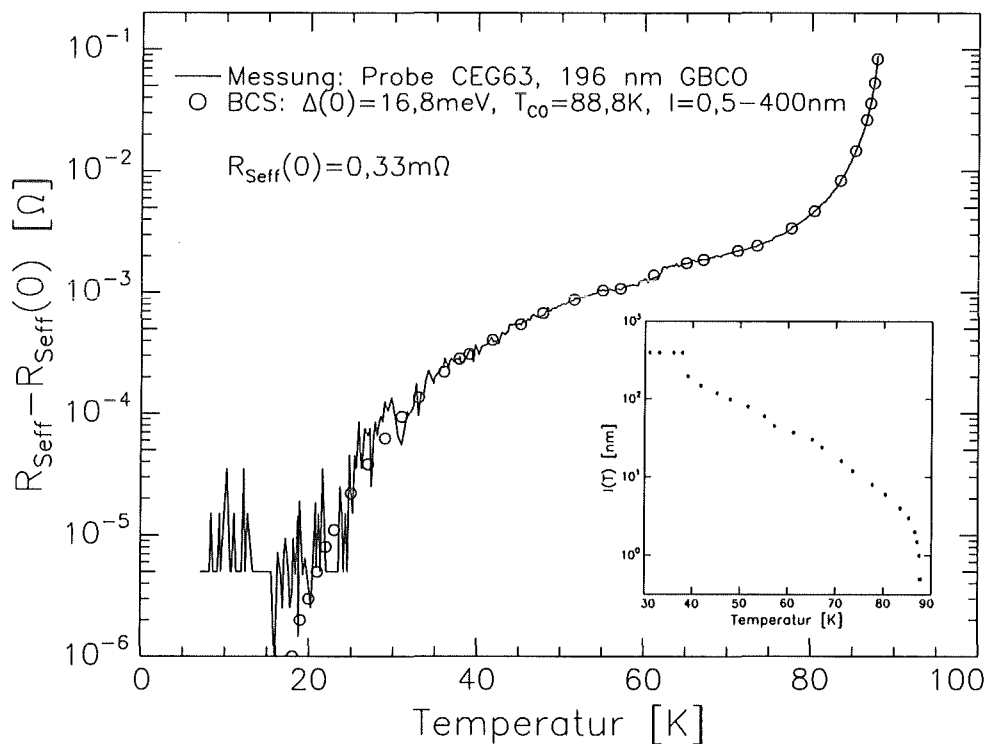


Abbildung 6.14: BCS-Analyse der Temperaturabhängigkeit des effektiven Oberflächenwiderstands der Probe CEG63 unter Annahme einer Energielücke  $\Delta(0) = 16,8 \text{ meV}$  bzw. einer Kopplungskonstanten  $\Delta(0)/k_B T_c$  von 2,2. Sonstige Fitparameter:  $T_{c0} = 88,8 \text{ K}$ ,  $\xi = 2 \text{ nm}$ ,  $\lambda(0) = 160 \text{ nm}$  und temperaturabhängige mittlere freie Weglänge wie im Inset dargestellt.

## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

ten von Bonn et al. unterhalb von 20 K findet (s. Abb. 6.5). Außerdem berücksichtigt die numerische Berechnung nicht die Anisotropie der Transporteigenschaften in GBCO: Auch bei stark anwachsender mittlerer freier Weglänge ( $\bar{l}_{ab} > \lambda$ ) in der a-b-Ebene ist dennoch mit lokalem elektrodynamischem Zusammenhang zu rechnen, da entsprechend der schichtartigen Kristallstruktur die freie Weglänge in c-Richtung sehr klein ist /62/. Daher liegt der Gedanke nahe, daß bei der isotropen numerischen Rechnung fälschlicherweise von einem zunehmend nichtlokalen Zusammenhang ausgegangen wird. Dies könnte den plötzlichen Anstieg der freien Weglänge in Abbildung 6.14 von 200 nm auf 400 nm bei einer Temperatur von 38 K und die dementsprechende Unempfindlichkeit des BCS-Oberflächenwiderstands bezüglich  $\bar{l}$ -Zunahme erklären, zumal der dortigen Rechnung eine Eindringtiefe von  $\lambda(0) = 160$  nm zugrundeliegt. Nach Halbritter /69/ ist der Grund jedoch vielmehr in der Abhängigkeit des BCS-Oberflächenwiderstands von dem Verhältnis  $\xi/\bar{l}$  der Kohärenzlänge zur mittleren freien Weglänge zu sehen. Danach steigt  $R_s$  zunächst mit zunehmendem  $\bar{l}$  stark an und geht schließlich in die Sättigung bzw. sogar über ein Maximum. Die Lage dieses Maximums ist frequenzabhängig und liegt bei 20 GHz im Bereich von  $0,01 < \xi/\bar{l} < 0,02$ . Bei der Kohärenzlänge von 2 nm entspricht dies einer freien Weglänge von 100-200 nm. Dies erklärt die gerade in diesem Bereich festgestellte Unabhängigkeit des Oberflächenwiderstands von der mittleren freien Weglänge. Dann ist auch verständlich, warum bei Anpassungsversuchen mit einer noch größeren Energielücke von  $\Delta(0) = 19,1$  meV bzw. einer Kopplungskonstanten von  $\Delta(0)/k_B T_c = 2,5$  unterhalb von 55 K keine zufriedenstellende quantitative BCS-Beschreibung der Messdaten mehr möglich ist: Die mittlere freie Weglänge übersteigt in diesem Fall gerade bei einer Temperatur um 55 K die 200 nm-Marke. Abbildung 6.15 zeigt die unterschiedlichen temperaturabhängigen freien Weglängen, mit denen bei verschiedenen Kopplungskonstanten eine BCS-Beschreibung versucht wurde. Offensichtlich hängt die mittlere freie Weglänge empfindlich von der angenommenen Energielücke ab. Bei Kopplungskonstanten von 2,2 (beste Anpassung) bzw. 2,5 handelt es sich um eine exponentielle Temperaturabhängigkeit, die durch die Funktion (6.1) beschrieben werden kann. Die Fitparameter sind dabei  $T_0 = 13,5$  K,  $a = 4,7$  nm und  $b = 3500$  nm bzw.  $T_0 = 9,1$  K,  $a = 1$  nm und  $b = 10^5$  nm. In prinzipieller Übereinstimmung mit diesem Befund steht der von Bonn et al. experimentell bestimmte Temperaturverlauf /62/: Für die charakteristische Temperatur  $T_0$  gibt auch er Werte von 12-14 K an, für das Verhältnis  $\bar{l}(0)/\bar{l}(T_c)$  jedoch nur einen Wert um 400. Im Fall der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten von 1,6 (s. Abb. 6.12) liegt dagegen keine exponentielle Abhängigkeit vor. Hier war allerdings wie erwähnt die Anpassung bei Temperaturen oberhalb von 82 K unbefriedigend.

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

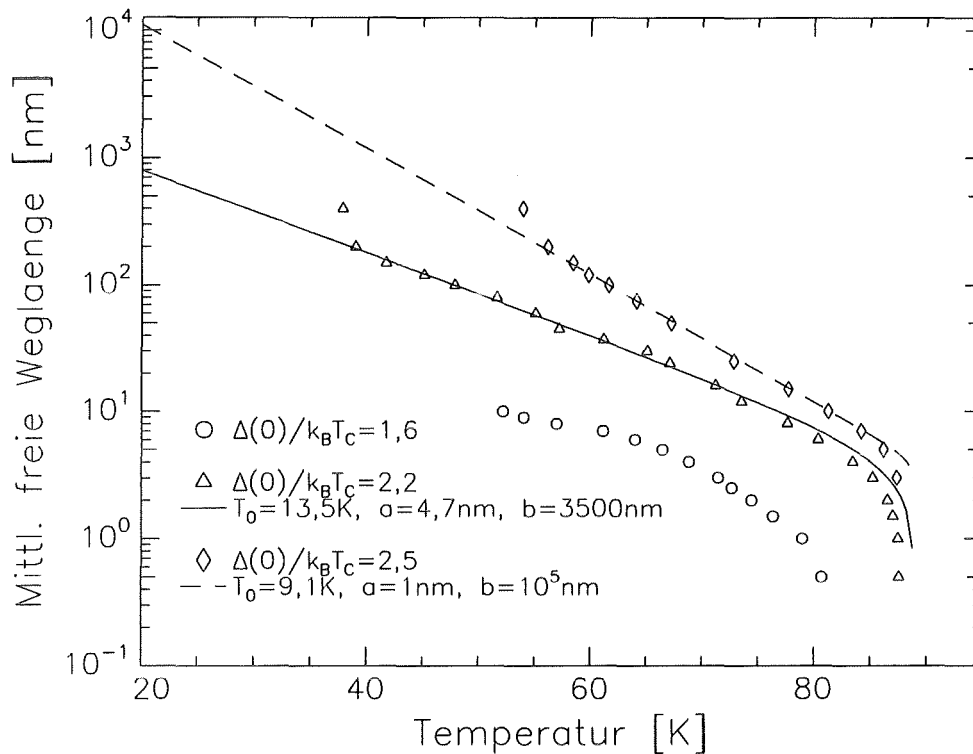


Abbildung 6.15: Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge bei der BCS-Anpassung mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten. Für  $\Delta(0)/k_B T_C = 2,2$  und  $2,5$  liegt eine exponentielle Abhängigkeit vor, die durch die Beziehung (6.1) beschrieben wird. Die Parameter  $T_0$ ,  $a$  und  $b$  sind jeweils angegeben.

### Schlußfolgerung

Die numerische BCS-Analyse deutet für den Fall einer mit fallender Temperatur exponentiell zunehmenden mittleren freien Weglänge auf eine BCS-artige Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes hin. Unterstützt wird das auch durch das Analyseergebnis aus Abschnitt 6.1.1, wonach auch für die phänomenologische Beschreibung anhand des modifizierten Zweiflüssigkeitsmodells bzw. des Modells verteilter Elemente eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge entscheidend ist. Auch wenn bislang nur bei einer Probe ein großer Energielückenwert gefunden wurde, so spricht die bei allen anderen Proben ebenfalls festgestellte exponentielle Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands dennoch für die Existenz einer Energielücke. Unterstützt wird das auch durch die Übereinstimmung der hier bestimmten Werte mit Ergebnissen aus tunnelspektroskopischen Messungen. Daher werden die erzielten Resultate als ein Indiz für s-Wellensupraleitung (s. Abschnitt 2.1.3) gewertet, zumal ein ähnliches Verhalten auch von

## 6.1 Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstands

Klein et al. bei YBCO-Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$ - und  $\text{NdGaO}_3$ -Substraten gefunden wurde /28/. Ein d-Wellenpaarungsmechanismus würde sich nach /68/ durch eine anisotrope Energielücke der folgenden Form auszeichnen:

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0(\mathbf{k}) [\cos(k_x a/2) - \cos(k_y b/2)] \quad \text{mit } \mathbf{k}: \text{Quasiteilchen-Wellenzahlvektor} \\ a, b: \text{Gitterkonstanten}$$

Aufgrund der für bestimmte  $\mathbf{k}$ -Richtungen auftretenden Nullstellen wäre ein exponentieller Widerstandsverlauf nicht zu erwarten, was der experimentellen Feststellung in dieser Arbeit widerspricht.

Bislang wurde allein die Temperaturabhängigkeit des Realteils der Oberflächenimpedanz analysiert. Im nachfolgenden zweiten Teil dieses Kapitels wird nun auch diejenige des Imaginärteils, der sogenannten Oberflächenreaktanz diskutiert.

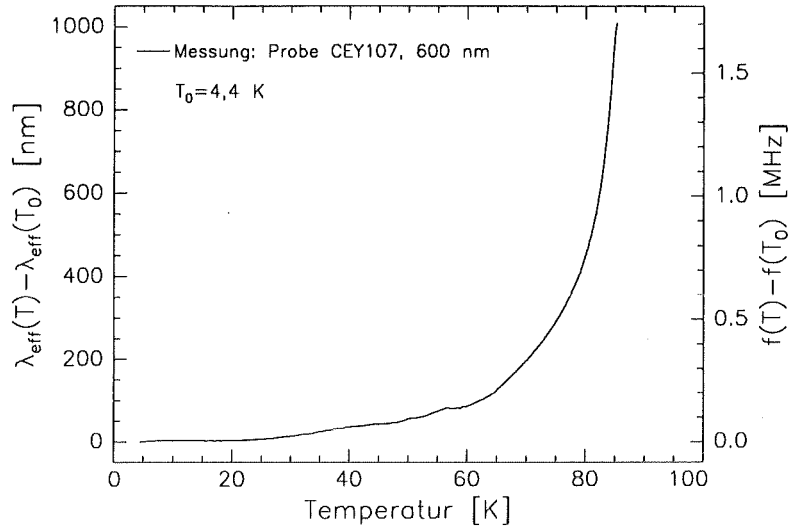
## 6.2 Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe

Der Oberflächenwiderstand wird maßgeblich durch die Quasiteilchendichte bestimmt. Dagegen wird die Oberflächenreaktanz für Frequenzen bis etwa 100 GHz gemäß  $X_s = \sqrt{\omega \mu_0 / \sigma_2}$  allein durch den Imaginärteil  $\sigma_2$  der Leitfähigkeit und damit nach (2.18) allein durch die Cooperpaardichte bestimmt. Dementsprechend erhält man über die Oberflächenreaktanz zusätzliche Information über das System der supraleitenden Ladungsträger. Deshalb wird in diesem Abschnitt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenreaktanz analysiert. Das geschieht zum einen im Rahmen des modifizierten Zweiflüssigkeitsmodells und zum anderen innerhalb der BCS-Theorie.

Da die Eindringtiefe gemäß  $\lambda = X_s / (\omega \mu_0)$  (s. (2.20b)) eine zur Oberflächenreaktanz äquivalente Größe darstellt, wird im folgenden diese stellvertretend untersucht. Hinsichtlich ihrer experimentellen Bestimmung wird daran erinnert, daß nach Abschnitt 2.2.1 eine Änderung der Eindringtiefe  $\Delta\lambda(T, T_0)$  gemäß (2.51) mit einer Änderung der Resonanzfrequenz  $\Delta f(T, T_0)$  verknüpft ist. Wie in Abschnitt 2.2.2 im Detail erläutert, muß hierbei die systembedingte parasitäre Frequenzänderung entsprechend (2.52) berücksichtigt werden. Darüberhinaus ist wie schon beim Oberflächenwiderstand ein Einfluß der endlichen HTSL-Schichtdicke gemäß (2.55) zu beachten. Dementsprechend liefert die Frequenzmessung über die Beziehung (2.56) zunächst nur die effektive Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda_{eff}$ . Abbildung 6.16 zeigt dies am Beispiel einer 600 nm dicken YBCO-Schicht. Da die Schichtdicken-Korrektur

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

Abbildung 6.16:  
Effektive Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda^{\text{eff}}(T, T_0)$  und damit verknüpfte Frequenzverschiebung  $\Delta f(T, T_0)$  bei einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphir (Probe CEY107).



turfunktion selbst von  $\lambda(T)$  abhängt, ist die Extraktion der 'eigentlichen' Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda$  nur für Temperaturen  $T < T_c/2$  möglich. In diesem Bereich wird nach (2.21) bzw. (2.32) nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe erwartet. Es kann dann in der Korrekturfunktion näherungsweise  $\lambda(T)$  durch  $\lambda(0)$  ersetzt und die Eindringtiefenänderung über die Beziehung (2.57) bestimmt werden. Die nachfolgende Diskussion beschränkt sich daher auf den Temperaturbereich unterhalb von  $T_c/2$ .

Bei der Analyse der Eindringtiefenänderung im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells wird von folgender Temperaturabhängigkeit ausgegangen:

$$\lambda(T) = \lambda(0) \cdot \frac{1}{\sqrt{1-t^p}} \quad \text{mit } t = \frac{T}{T_c} \quad (6.7)$$

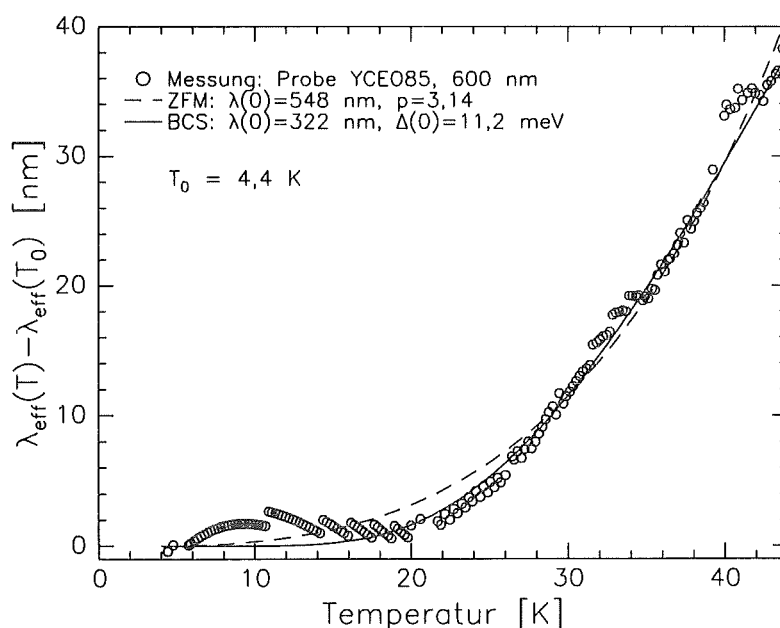
Für  $p = 4$  entspricht dies exakt der Temperaturabhängigkeit (2.21) im ursprünglichen Zweiflüssigkeitsmodell von Gorter und Casimir /37/. Für  $p = 2$  erhält man dagegen eine Form wie sie von Bonn et al. /62/ für YBCO angegeben wird. Diese wurde bereits in Abschnitt 6.1.1 im entsprechend modifizierten Zweiflüssigkeitsmodell zur Beschreibung der gemessenen Oberflächenwiderstandsverläufe herangezogen (siehe Abb. 6.4). Entsprechend der Erläuterung im Zusammenhang mit der Beziehung (6.5) beschreibt die Potenz  $p$  direkt die Temperaturabhängigkeit der Quasiteilchendichte gemäß  $n_n(t) \sim t^p$ . Bei der Untersuchung der hier gemessenen Eindringtiefenänderung sind  $\lambda(0)$  und  $p$  freie Fitparameter und werden aus der besten Anpassung bestimmt. Auf eine Analyse anhand des Modells verteilter Elemente wird verzichtet, da gemäß der Diskussion des Oberflächenwiderstands in Abschnitt 6.1.1 ein Korngrenzenbeitrag bei den hier untersuchten Proben nur von untergeordneter Bedeutung ist. Dagegen ist die Analyse im Rahmen der BCS-Theorie wegen des

## 6.2 Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe

beim restwiderstandskorrigierten Oberflächenwiderstand bereits gefundenen exponentiellen Abfalls von besonderem Interessens. Bei der Untersuchung der Eindringtiefe wird von der exponentiellen Temperaturabhängigkeit gemäß (2.32) ausgegangen. Ein freier Fitparameter ist auch hierbei  $\lambda(0)$  und darüberhinaus die Energielücke  $\Delta(0)$ .

Abbildung 6.17 zeigt die an der Probe YCEO85, einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO/Saphir, gemessene Eindringtiefenänderung  $\lambda_{\text{eff}}(T) - \lambda_{\text{eff}}(4,4 \text{ K})$ . Aufgrund der begrenzten Frequenzauflösung von 5 kHz konnte unterhalb von etwa 15 K keine Frequenzänderung mehr nachgewiesen werden, so daß in diesem Bereich die dargestellte Temperaturabhängigkeit der Messwerte nur infolge der Herausrechnung der systembedingten Frequenzverschiebung zustande kommt. Das Diagramm zeigt weiterhin einen ausgehend vom Zweiflüssigkeitsmodell über (6.7) und einen ausgehend von der BCS-Theorie über (2.32) berechneten Verlauf der Eindringtiefe. Aus der besten Anpassung innerhalb des Zweiflüssigkeitsmodells ergibt sich eine Eindringtiefe  $\lambda(0) = 548 \text{ nm}$  und eine Potenz  $p = 3,14$ . Der Wert für  $\lambda(0)$  ist damit nahezu 4 mal so groß wie die in der Literatur genannten Werte von 140-160 nm /31,62/. Das ist insofern überraschend, da die hier untersuchte Probe entsprechend der Schilderung in Abschnitt 6.1.1 einen sehr geringen Oberflächenwiderstand besitzt, der mit demjenigen von besten YBCO-Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$ -Substrat /28/ und YBCO-Einkristallen /62/ konkurriert. Die Temperaturabhängigkeit der Quasiteilchendichte liegt mit  $n_n(t) \sim t^{3,14}$  zwischen der von Gorter et al. und der von Bonn et al. angegebenen. Eine deutlich bessere Beschreibung des gemessenen Temperaturverlaufs wird mit dem exponentiellen BCS-Verlauf nach (2.32) erreicht. Aus der besten Anpassung ergeben sich eine Eindringtiefe  $\lambda(0) = 322 \text{ nm}$  und eine Energielücke  $\Delta(0) = 11,2 \text{ meV}$ . Der Wert für die

Abbildung 6.17:  
Effektive Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda_{\text{eff}}(T, 4.4\text{K})$  bei einer 600 nm dicken YBCO-Schicht auf CEO-gepuffertem Saphir (Probe YCEO85). Anpassung im Zweiflüssigkeitsmodell (ZFM) über Gl. (6.7) mit  $\lambda(0)=548 \text{ nm}$  und  $p=3,14$ . BCS-Anpassung über Gl. (2.32) mit  $\lambda(0)=322 \text{ nm}$  und  $\Delta(0)=11,2 \text{ meV}$ .



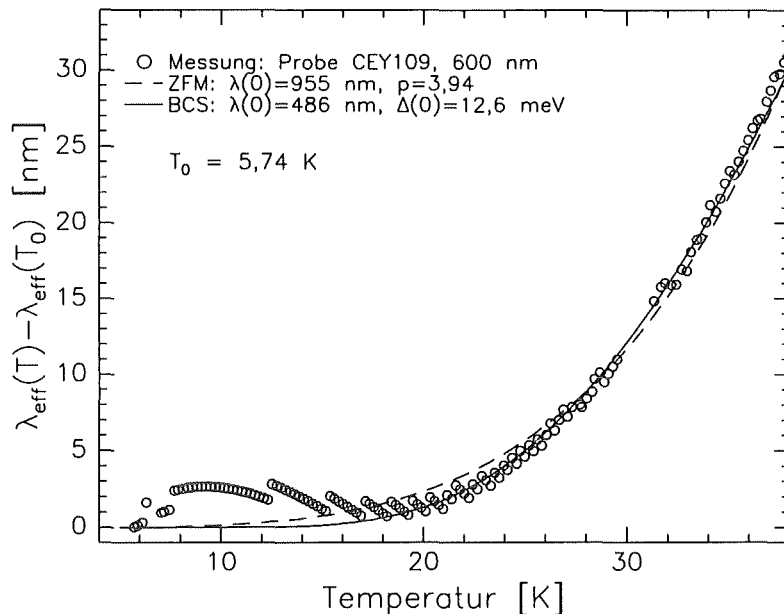
## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

Eindringtiefe ist jetzt zwar deutlich geringer als noch bei der Anpassung innerhalb des Zweiflüssigkeitsmodells, dennoch liegt er um einen Faktor 2 über dem erwarteten Wert. Der für die Energielücke bestimmte Wert liegt deutlich oberhalb von demjenigen, der sich aus dem exponentiellen Temperaturverlauf des Oberflächenwiderstands ergibt (s. Tab. 6.1). Er nähert sich den größeren der tunnelspektroskopisch bestimmten Werte (16-19 meV) an (siehe Abb. 6.10). Darüberhinaus ist er mit dem vergleichbar, der aus dem  $R_s(T)$ -Verlauf der Probe CEG63 (s. Abb. 6.12) ermittelt wurde. Auch Klein et. al. /28/ berichten über eine Energielücke von 10 meV bei einem YBCO-Film auf  $\text{NdGaO}_3$ . Sie bestimmten diesen Wert ebenfalls anhand einer  $R_s(T)$ -BCS-Anpassung.

Abbildung 6.18 zeigt eine weitere Eindringtiefenmessung an einer 600 nm dicken YBCO-Schicht (Probe CEY109). Die Anpassung ausgehend vom Zweiflüssigkeitsmodell (ZFM) ergibt eine Eindringtiefe  $\lambda(0) = 955$  nm und eine Potenz  $p = 3,94$ . Auch dieser Messdatensatz wird, insbesondere unterhalb von 30 K, besser durch einen BCS-Verlauf beschrieben. Die entsprechende Anpassung ergibt eine Energielücke  $\Delta(0)$  von 12,6 meV. Die Eindringtiefe liegt auch hier mit 486 nm weit über dem erwarteten Wert.

Die Probe CEG63, ein 196 nm dicker GBCO-Film, war bereits in Abschnitt 6.1.2 durch ihren deutlich BCS-artigen Oberflächenwiderstandsverlauf mit einer Energielücke von 12,1 meV aufgefallen (siehe Abb. 6.12 und 6.13). Daher erscheint bei ihr die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe von besonderem Interesse. Leider ist es nicht möglich, die erste HF-Messung für die Eindringtiefenbestimmung heranzuziehen. Deswegen wurde einige Monate später eine zweite Messung durchgeführt, die jedoch wie in Ab-

Abbildung 6.18:  
Effektive Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda^{\text{eff}}(T, 4,4\text{K})$  einer 600 nm YBCO-Schicht auf CEO/Saphir (Probe CEY109). ZFM-Anpassung über Gl. (6.7), BCS-Anpassung über Gl. (2.32).

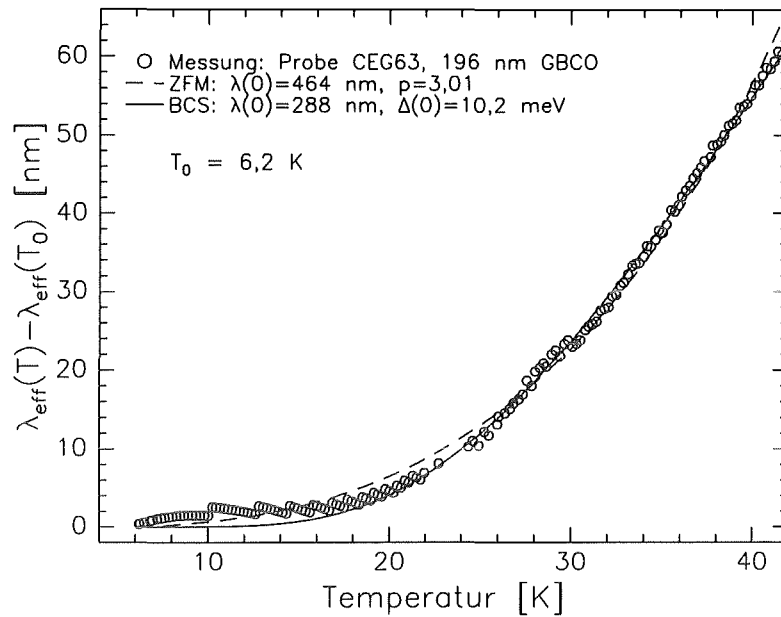




## 6.2 Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe

Abbildung 6.19:

Effektive Eindringtiefenänderung  $\Delta\lambda^{\text{eff}}(T, 6,2\text{K})$  einer 196 nm dicken GBCO-Schicht auf CEO/Saphir (Probe CEG63). ZFM-Anpassung über Gl. (6.7), BCS-Anpassung über Gl. (2.32).



schnitt 6.1.2 bereits erwähnt nicht mehr den starken exponentiellen Widerstandsverlauf zeigte. Die extrahierte effektive Eindringtiefenänderung ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Die beste Anpassung im Zweiflüssigkeitsmodell ergibt sich mit  $\lambda(0) = 464$  nm und  $p = 3,01$ . Damit erhält man für die Quasiteilchendichte nahezu dieselbe Temperaturabhängigkeit wie schon bei der Probe YCEO85 (Abb. 6.17). Die BCS-Anpassung liefert auch hier eine deutlich kleinere Eindringtiefe von 288 nm. Die resultierende Energielücke ist mit 10,2 meV etwas geringer als diejenige, die aus dem  $R_s(T)$ -Verlauf der ersten HF-Messung bestimmt wurde.

In Tabelle 6.2 sind für die bereits beschriebenen als auch für einige weitere Proben die Fitparameter, die sich aus der ZFM- und BCS-Anpassung ergeben, zusammengefaßt. Die aus der BCS-Beschreibung resultierende Eindringtiefe ist bei allen Proben deutlich kleiner als die aus der ZFM-Analyse hervorgehende. Dennoch sind alle  $\lambda(0)$ -Werte unerwartet groß und liegen weit über dem in der Literatur verbreiteten Wert von 140-160 nm. Die Werte für die Energielücke liegen alle bis auf eine Ausnahme im Bereich von 10-13 meV und stützen damit das Ergebnis aus der BCS- $R_s(T)$ -Analyse der Probe CEG63 in Abschnitt 6.1.2. Die hohen Eindringtiefenwerte und die Tatsache, daß die Energielücke gerade bei denjenigen Proben am größten ist, die auch einen besonders hohen  $\lambda(0)$ -Wert aufweisen, erschweren eine weitergehende Interpretation. Dennoch ist die gute Übereinstimmung der hier gefundenen Energielückenwerte mit der von Rieck et al. in /70/ angegebenen Energielücke hervorzuheben: Wie schon in der Zusammenfassung zu Abschnitt 6.1.1 erwähnt, ist für die Beschreibung von IR-Reflektions- und Oberflächenwiderstandsmessungen im Rahmen der mikroskopischen NFL-Theorie (nested Fermi-liquid) die Annahme einer Energielücke bei

## 6 ANALYSE DER HF-EIGENSCHAFTEN

Tabelle 6.2: Eindringtiefe  $\lambda(0)$ , Potenz  $p$  der  $QT$ -Temperaturabhängigkeit  $n_n(t) \sim t^p$  und Energielücke  $\Delta(0)$  aus der Anpassung an die gemessene Eindringtiefenänderung über den Temperaturbereich 4-40 K im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells (ZFM) und der BCS-Theorie.

Probe	ZFM-Analyse		BCS-Analyse	
	$\lambda(0)$ [nm]	$p$	$\lambda(0)$ [nm]	$\Delta(0)$ [meV]
YCEO85	548	3,14	322	11,2
CEY107	462	2,80	383	11,3
CEY109	955	3,94	486	12,6
CEY95	1478	5,0	846	16,0
CEY96	731	3,53	486	12,5
CEG63	464	3,01	288	10,2

schwacher Kopplung mit  $2\Delta(0)/k_B T_c = 3,5$  entscheidend. Die Koppelfaktoren der hier analysierten Proben ( $T_c$ -Werte in Tab. 6.2) liegen zwischen 2,67 und 4,17 und im Mittel bei 3,22, so daß sie den von Rieck angegebenen Wert bestätigen.

### Schlußfolgerung

Wenngleich aus den vorgestellten Messungen unterhalb von etwa 16 K keine Aussage getroffen werden kann, so ist dennoch festzuhalten, daß bei allen Proben die beste Beschreibung stets mit dem BCS-artigen exponentiellen Verlauf nach (2.32) erzielt wird. Damit steht bei ihnen das Temperaturverhalten der Eindringtiefe in Einklang mit dem exponentiellen Verhalten des restwiderstandskorrigierten Oberflächenwiderstands. Insbesondere tritt auch bei tiefen Temperaturen unterhalb 30 K keine rein lineare Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe auf, wie sie von Hardy et al. /29/ und Jacobs et al. /119/ gefunden und als Hinweis für d-Wellensupraleitung interpretiert werden. Nach Roddick und Strout /71/ ist ein linearer Verlauf jedoch noch kein hinreichendes Argument für Nullstellen in der Energielücke und damit für d-Wellensupraleitung.

## 7 Anwendung in Streifenleiterbauelementen

Dieses Kapitel beschreibt die Anwendung der HTSL/CEO-beschichteten Saphirsubstrate in passiven Hochfrequenzbauelementen. Dabei geht es vor allem um das Verfahren zur Herstellung der Bauelemente. Deren Entwurf und Vermessung wurde anderenorts durchgeführt, so daß darauf hier nicht in aller Ausführlichkeit eingegangen werden soll.

### 7.1 Herstellung von Mikrostreifenleiterbauelementen

Planare Hochfrequenzschaltungen werden vorwiegend in Mikrostreifenleiteranordnung ausgeführt. Auch die hier zur Untersuchung des HTSL-Einsatzes ausgewählten Bauelemente zeigen einen entsprechenden Aufbau. Dessen Prinzip wird nachfolgend in groben Zügen erläutert, bevor im Anschluß daran das Verfahren der Bauelementherstellung detaillierter beschrieben wird.

#### 7.1.1 Ausgewählte Mikrostreifenleiterstrukturen

Bei der Mikrostreifenleiteranordnung befindet sich auf der Substratvorderseite die Dünnschichtleiterstruktur und auf der Rückseite ganzflächig eine leitende Masseschicht. Zusammen mit dem dazwischen liegenden dielektrischen Substrat stellt das Gesamtsystem die Hochfrequenzleitung dar. Das elektromagnetische Feld ist dabei hauptsächlich im Dielektrikum konzentriert, weswegen besonders verlustarme Substratmaterialien wie Saphir benötigt werden. Das Verhältnis von Leiterbahnbreite und Substratdicke bestimmt den Wellenwiderstand dieser Anordnung. Eine reflexionsfreie  $50\Omega$ -Anpassung wird im Fall von Saphirsubstraten ( $\epsilon_r \approx 10$ ) bei etwa einem 1:1-Verhältnis erreicht [52]. Beidseitig offene Leitungen der Länge  $L = \lambda_0 / (2\sqrt{\epsilon_r})$  stellen Resonatoren bei der Frequenz  $f = c_0 \sqrt{\epsilon_r} / \lambda$  dar. Hier bezeichnet  $\lambda_0$  die Wellenlänge und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Der Tatsache, daß das elektromagnetische Feld zu einem gewissen Anteil auch in den Außenraum ragt, wird üblicher durch eine effektive Dielektrizitätskonstante Rechnung getragen. Das soll hier jedoch der Einfachheit halber vernachlässigt werden. Die Verkopplung mehrerer solcher  $\lambda/2$ -Resonatoren durch seitliche Anordnung der Leiterstreifen ermöglicht die Herstellung von Bandpaßfiltern. Dabei kann über die Anzahl der Resonatoren und über die Stärke der Verkopplung die Bandbreite und vor allem die Flankensteilheit eingestellt wer-

## 7 ANWENDUNG IN STREIFENLEITERBAUELEMENTEN

Abbildung 7.1:  
*Seitengekoppeltes Mikrostriifenleitungs-Bandpaßfilter in YBCO-Ausführung. (Darstellungshalber ohne Masse-schicht). Drei gekoppelte Leitungsresonatoren für eine Mittenfrequenz von 15 GHz und eine Bandbreite von 900 MHz auf 430  $\mu\text{m}$  dickem, 1x1  $\text{cm}^2$  großem Saphirsubstrat.*

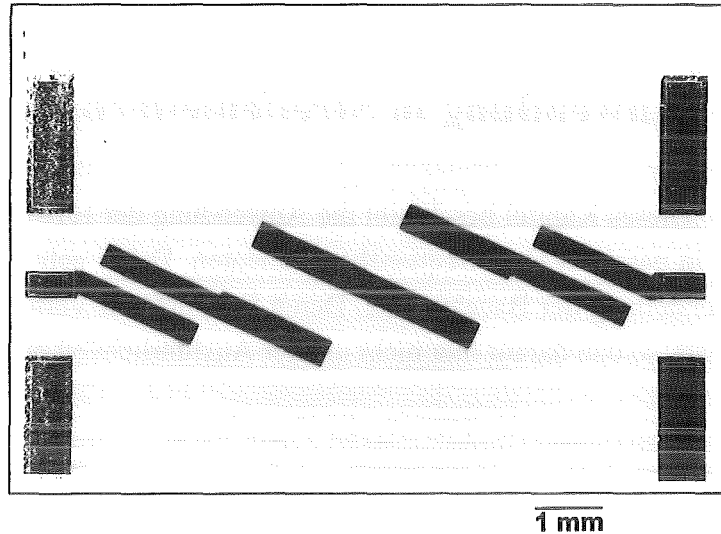
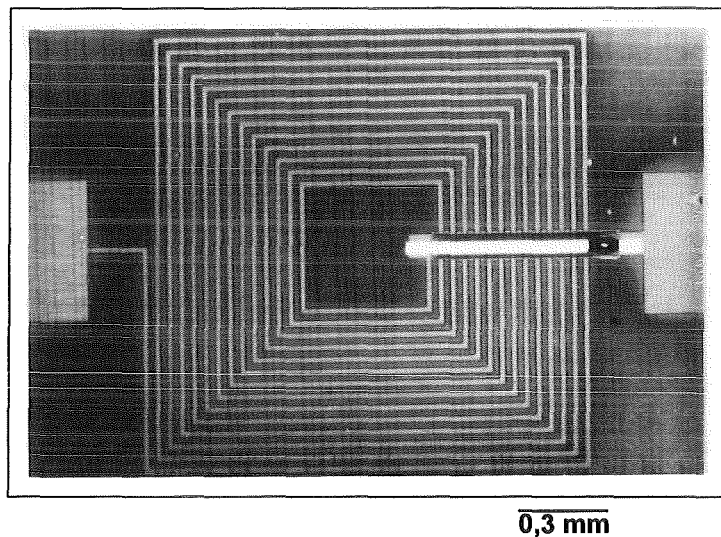


Abbildung 7.2:  
*Planare YBCO-Spule mit 13,5 Windungen und 20  $\mu\text{m}$  Leiterbreite als konzentrierte Induktivität für LC-Filter bei Frequenzen unterhalb von 1 GHz. Kontaktierung der inneren Spulenzwindung über eine Goldbrücke, die durch einen Polyimidstreifen gegen die YBCO-Windungen isoliert ist.*



den. Zur Berechnung der exakten Abmessungen und Anordnung der Leitungsresonatoren werden spezielle CAD-Programme eingesetzt. Abbildung 7.1 zeigt ein mit dem Programmpaket *SUPERCOMPACT*<sup>®</sup> entworfenes 3-kreisiges, seitengekoppeltes Bandpaßfilter. Es ist für eine Mittenfrequenz von 15 GHz und eine 3dB-Bandbreite von 900 MHz ausgelegt. Durch die Verwendung von HTSL-Dünnschichten anstelle normalleitender Metallisierungen erwartet man im Durchlaßbereich einen Übertragungsverlust, d.h. eine Einfügungsdämpfung, unter 0,2 dB. Dagegen ergibt die Berechnung für die normalleitende Ausführung mittels Goldschichten eine Einfügungsdämpfung von 0,8 dB bei 77 K.

Für Frequenzen bis zu einigen GHz können Filter aus konzentrierten Bauelementen wie separaten Spulen (Induktivitäten) und Kondensatoren (Kapazitäten) aufgebaut werden. Die

## 7.1 Herstellung von Mikrostreifenleiterbauelementen

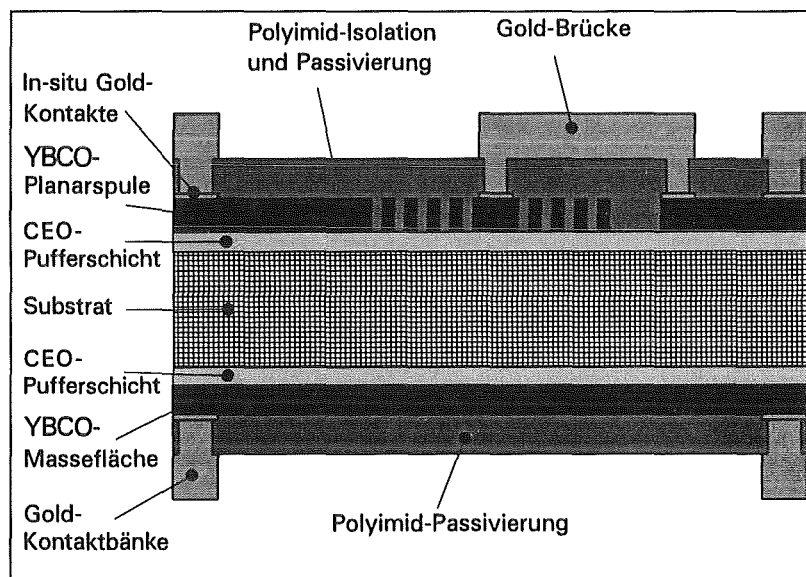
wesentliche Voraussetzung dabei ist, daß deren Abmessungen sehr klein sind verglichen mit der Wellenlänge. Letztere beträgt bei 1 GHz und  $\epsilon_r = 10$  (Saphirsubstrat) etwa 95 mm. Im Vergleich hierzu besitzt die planare Spule in Abbildung 7.2 mit 13,5 Windungen und einer Leiterbreite von 20  $\mu\text{m}$  nur eine Ausdehnung von 1,5 x 1,5 mm<sup>2</sup>. Sie erfüllt damit die Voraussetzung eines konzentrierten Bauelements. Der Entwurf derartiger Spulen erfolgt üblicherweise auf der Basis feldtheoretischer Berechnungen und wurde hier mittels des Programmpakets *MAFLA*<sup>®</sup> durchgeführt. In Anbetracht der niedrigen Betriebsfrequenz und der quadratischen Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstands von Supraleitern (siehe Abb. 5.22) ist durch die Verwendung von HTSL-Dünnschichten eine drastische Reduzierung der Ohmschen Verluste zu erwarten.

Neben den HF-Eigenschaften des Bauelements sind auch die Gleichstrom-Transporteigenschaften wie der spezifische Widerstand und die kritische Stromdichte der jeweiligen HTSL-Schicht von Interesse. Für deren Vierpunktmessung dient die in Abbildung 5.12 dargestellte 'DC'-Struktur, die auf jeder Probe zusätzlich zu der 'HF'-Struktur hergestellt wurde.

### 7.1.2 Herstellungsverfahren

Der Strukturierungsprozeß und der Schichtaufbau ist bei den Spulen-, den Leitungsfilttern und der DC-Struktur derselbe. Er wird nachfolgend am Beispiel der Planarspulen beschreiben. Abbildung 7.3 zeigt den schematischen Schichtaufbau ausgehend von beidseitig YBCO-beschichteten Saphirsubstraten. Die Strukturierung der einzelnen Schichten erfolgt

Abbildung 7.3:  
Schematische Darstellung des Schichtaufbaus von YBCO-Planarspulen in Mikrostreifenleiterausführung auf Saphirsubstraten. Bei den seitengekoppelten Leitungsfilttern (Abb. 7.1) liegt derselbe Schichtaufbau vor.



## 7 ANWENDUNG IN STREIFENLEITERBAUELEMENTEN

auf photolithographischem und naßchemischem Weg. Die Bauelemente, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden, basieren auf einseitig YBCO-beschichteten Saphirsubstraten. Zur Realisierung der für die Mikrostreifenleiteranordnung erforderlichen Masse-schicht werden entweder zwei derartige Proben im Meßgehäuse gegeneinander geklemmt, oder es wird die Substratrückseite mit einer normalleitenden Gold-Schicht versehen. Daneben wurden auch Bauelemente ausgehend von beidseitig YBCO-beschichteten Substraten hergestellt, die Beschichtung erfolgte dabei jedoch anderenorts.

Die elektrische Kontaktierung der YBCO-Schichten erfolgt gemäß Abbildung 7.3 über ein Gold-Doppelschichtsystem. Um ein Angreifen der YBCO-Schicht beim naßchemischen Ätzen der untersten Goldschicht mittels KI/I-Lösung zu vermeiden, besitzt letztere nur eine Dicke von 100 nm. Dadurch ist nur eine kurze Ätzzeit von etwa 1 Minute notwendig. Von besonderer Bedeutung ist der Kontaktwiderstand dieser Goldschicht zur YBCO-Schicht. Bei ex-situ deponierten Goldschichten wurden hier typische Werte um  $1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  gemessen. Demnach beträgt der Widerstand der beiden  $70 \cdot 70 \mu\text{m}^2$  großen Kontaktflächen der Goldbrücke (s. Abb. 7.3)  $0,4 \Omega$ . Im Vergleich hierzu ist der Widerstand der Goldbrücke bei 77 K und 1 GHz mit etwa  $76 \text{ m}\Omega$  und auch derjenige der YBCO-Spule mit  $8 \text{ m}\Omega$  bei 13,5 Windungen (Abb. 7.2) wesentlich kleiner. Begrenzend wirkt daher der Kontaktwiderstand. Um das zu vermeiden, wurden die Proben anfangs nach der ersten Goldbeschichtung 1 Stunde bei  $600^\circ\text{C}$  getempert, wodurch eine Eindiffusion des Goldes erreicht wurde. Nach Ekin et al. /95/ kann so eine nachträgliche Reduktion des Kontaktwiderstands auf etwa  $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$  erreicht werden. Die zusätzliche thermische Belastung ist jedoch im Hinblick auf die Ribbildung, auf eine Degradation der Supraleitungseigenschaften und auf die Bildung von Gold-Agglomeraten bedenklich. Nach Untersuchungen von Russek et al. /96/ ist für die hohen Kontaktwiderstände von  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  der nichtgetemperten Schichtsysteme die chemische Degradation der YBCO-Oberfläche an Luft verantwortlich. Die entscheidende Verbesserung wird dementsprechend erst durch die in-situ Goldbeschichtung direkt im Anschluß an die YBCO-Deposition erzielt. Diese erfolgt inzwischen direkt nach der YBCO-Beschichtung bei Heizertemperaturen von  $50^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ , so daß eine Sauerstoff-Ausdiffusion während der Goldbeschichtung, die in reinem Argon stattfindet, vermieden wird. Auf diesem Weg konnte der Kontaktwiderstand auf Werte im Bereich von  $6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  bis  $6 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$  reduziert werden und der nachträgliche Temperprozeß erübrigte sich. Die gemessenen Werte werden durch die Ergebnisse von Ekin et al. /97/ bestätigt.

Die Strukturierung der HTSL-Schichten wird ebenfalls auf naßchemischem Wege durchgeführt. Die Ätzgenauigkeit von  $\pm 1 \mu\text{m}$  ist bei den hier betrachteten Bauelementen völlig ausreichend und spielt im Vergleich zur Unsicherheit in der Substratdicke von bis zu

## 7.1 Herstellung von Mikrostreifenleiterbauelementen

$\pm 50 \mu\text{m}$  eine untergeordnete Rolle /98/. Anfangs wurde zur Ätzung 0,5 %-ige Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) verwendet. Aufgrund eines unlöslichen, wenn auch nichtleitenden Restbelags von oftmals bis zu 200 nm Dicke erwies sich diese Ätzlösung jedoch als unbefriedigend. Als Ursache hierfür wird eine Karbonat-Bildung vermutet, die nach /99/ auf das in den wässrigen Medien gelöste  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist. Eine wesentliche Verbesserung wird durch die Verwendung einer bei  $60^\circ\text{C}$  gesättigten  $\text{H}_4$ -EDTA-Ätzlösung erzielt, wobei das gelöste  $\text{CO}_2$  durch Einlassen von  $\text{N}_2$  ausgetrieben wird.

Zur Isolation der Goldbrücke dient eine  $1 \mu\text{m}$  dicke Polyimid-Schicht (s. Abb. 7.3). Diese wird wie Photolack aufgeschleudert und über eine Maskenbelichtung strukturiert. Anders als beim Schichtaufbau der ersten Spulenbauelemente, bei denen wie in Abbildung 7.2 nur ein Polyimidisolationstreifen im Bereich der Goldbrücke verwendet wurde, wird jetzt eine ganzflächige Polyimidschicht eingesetzt, die lediglich über Fenster in den Kontaktbereichen verfügt. Dadurch dient sie nicht nur zur elektrischen Isolation, sondern auch zur Passivierung der HTSL-Struktur. Die Fensterabmessungen sind kleiner als die der Goldkontaktbank, so daß die Ätzkanten bei der Strukturierung der zweiten,  $1,5 \mu\text{m}$  dicken Goldschicht auf der Polyimidschicht zu liegen kommen und letztere als Ätzstopp wirkt.

Erwähnenswert ist noch die Feststellung, daß sich GBCO-Schichten im Gegensatz zu YBCO-Schichten nicht mit dem beschriebenen Verfahren strukturieren ließen. Zum Beispiel sind sie durch das bei Verwendung von ex-situ Goldschichten erforderliche Tempern ( $600^\circ\text{C}$ ) so stark degradiert, daß ihre Sprungtemperatur unter 77 K fiel. YBCO-Schichten zeigten dabei keine  $T_c$ -Erniedrigung.

## 7.2 Meßtechnische Charakterisierung der Bauelemente

Die meßtechnische Charakterisierung der Bauelemente erfordert zunächst die Durchführung von Kalibriermessungen, um Einflüsse des Meßsystems und auch des Meßgehäuses zu bestimmen und diese bei der eigentlichen Messung berücksichtigen zu können. Bei den benötigten Kalibrierstandards handelt es sich um zwei unterschiedlich lange  $50 \Omega$ -Mikrostreifenleitungen (THROUGH und OFFSET-THROUGH) und eine unterbrochene  $50 \Omega$ -Leitung (OPEN), die wie die Spulen- und die Filterbauelemente aus YBCO-Schichten entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 7.1 hergestellt werden. Zur Charakterisierung der Bauelemente wird zum einen das durch sie transmittierte S21- und zum anderen das von ihnen reflektierte S11-Signal in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Dabei handelt es sich jeweils um eine relative Meßgröße, die auf dasjenige Signal bezogen

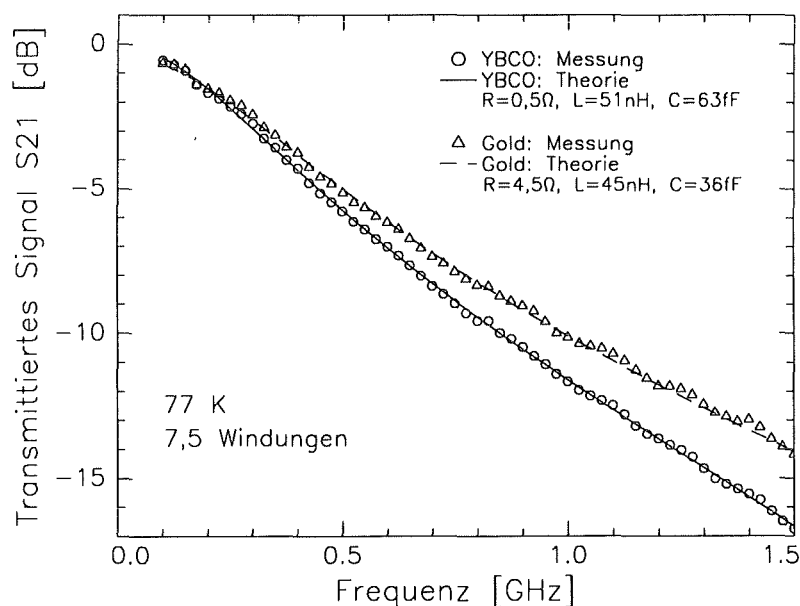
## 7 ANWENDUNG IN STREIFENLEITERBAUELEMENTEN

wird, das man im Fall einer idealen, verlustlosen  $50\ \Omega$ -Transmissionsleitung messen würde. Eine Phasenkalibrierung soll hier der Einfachheit halber nicht betrachtet werden. Die Meßwerte werden üblicherweise in logarithmischen dB-Einheiten<sup>14</sup> über der Frequenz aufgetragen.

### 7.2.1 Planare Dünnschichtspulen

Abbildung 7.4 zeigt das bei einer Gold- bzw. einer YBCO-Planarspule mit jeweils 7,5 Windungen in Transmission gemessene Signal ( $S_{21}$ ). Gemäß dem induktiven Widerstand  $i\omega L$  wird das transmittierte Signal mit ansteigender Frequenz gedämpft. Dabei zeigt sich, daß der Dämpfungsverlauf bei Gold-Ausführung der Spule flacher ist als bei YBCO-Ausführung. In beiden Fällen kann der Signalverlauf gut anhand des in Abbildung 7.5 dargestellten Modell-Schaltkreises beschrieben werden. Gemäß diesem Ersatzschaltbild wird zusätzlich zur Induktivität  $L$  der Spule über den Widerstand  $R$  ein Ohmscher Verlustbeitrag und über den parallelgeschalteten Kondensator  $C$  ein Kapazitätsbelag der Spulenwindungen gegeneinander berücksichtigt. Die Leitungsimpedanz  $Z_L$  von  $50\ \Omega$  drückt aus, daß das Spulenbauelement reflexionsfrei abgeschlossen ist. Gemäß diesem Modell ist das transmittierte Signal  $S_{21}$  durch folgende Beziehung gegeben:

Abbildung 7.4:  
In Transmission bei 77 K gemessenes Signal  $S_{21}$  einer Gold- und einer YBCO-Planarspule mit jeweils 7,5 Windungen. Simulation der Signalverläufe anhand des Modells einer verlustbehafteten Spule mit Kapazitätsbelag der Windungen gegeneinander. (Messung durch M. Klauda, Robert Bosch GmbH)

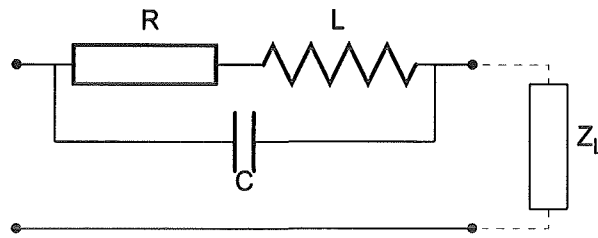


<sup>14</sup> Signal in dB =  $20 \cdot \log(S/S_0)$ , wobei  $S/S_0$  die in Transmission oder Reflexion gemessene Verhältnisgröße (Referenzsignal  $S_0$ ) darstellt.



Abbildung 7.5:

Ersatzschaltbild für das Modell einer verlustbehafteten Spule mit Kapazitätsbelag der Windungen gegeneinander. Reflexionsfreier Abschluß über den 50  $\Omega$  Leitungswellenwiderstand. (Modellvorschlag: K. Voigtländer, BOSCH)



$$S_{21} = \left[ \frac{R + i\omega L}{2Z_L(1 - \omega^2 LC + i\omega RC)} + 1 \right]^{-1} \quad (7.1)$$

Die in Abbildung 7.4 nur betragsmäßig und in dB-Einheiten dargestellten theoretischen Signalverläufe ergeben sich aus (7.1) über den Zusammenhang  $S_{21}/\text{dB} = 20 \cdot \log(|S_{21}|)$ . Die Anpassung des berechneten an den gemessenen Verlauf liefert die Modellparameter  $R$ ,  $L$  und  $C$ . Sie ergibt insbesondere, daß der Unterschied im Dämpfungsverlauf von YBCO- und Goldspule allein auf deren unterschiedlichen Ohmschen Verlustanteil zurückzuführen ist. So beträgt dieser bei der Ausführung in Gold 4,5  $\Omega$ , was übrigens gut mit dem als untere Grenze abgeschätzten Wert von 3,9  $\Omega$  übereinstimmt.<sup>15</sup> Der Widerstandsbeitrag im Fall der YBCO-Spule ist mit 0,5  $\Omega$  zwar deutlich kleiner, dennoch liegt er um fast eine Größenordnung über dem für die YBCO-Spule inklusive der Goldbrücke erwarteten Wert von 0,08  $\Omega$ . Ausschlaggebend für diese Abweichung ist, daß die erste 100 nm dicke Goldschicht (s. Abb. 7.3) bei dem hier untersuchten Bauelement nicht in-situ, sondern ex-situ aufgebracht wurde, nachdem die YBCO-Schicht bereits den Umgebungsbedingungen an Luft ausgesetzt war. Nach den Ausführungen in Abschnitt 7.1.2 ist daher von einem Kontaktwiderstand von  $1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  und damit von einem Widerstandsbeitrag der beiden Kontaktflächen der Goldbrücke von 0,4  $\Omega$  auszugehen. Zusammen mit dem für die Brücke abgeschätzten Widerstand von etwa 76 m $\Omega$  findet man eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Simulation gewonnenen Wert. Die Qualität des Spulenbauelements wird also durch die schlechten Kontakte und nicht etwa durch die YBCO-Spulenwindungen begrenzt. Dieser Befund wird darüberhinaus auch durch die Tatsache bestätigt, daß bei Spulen mit in-situ deponierter Goldkontaktschicht kein Ohmscher Verlustanteil gefunden wird. Entsprechend dem in diesem Fall typischen Kontaktwiderstand von  $1 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  ist der Widerstandsbeitrag der Brückenkontakte mit  $0,4 \cdot 10^{-3} \Omega$  wesentlich kleiner. Begrenzend sollte demnach

<sup>15</sup>Die Abschätzung basiert auf einem Oberflächenwiderstand von  $R_s(\text{Au}, 77\text{K}, 1\text{GHz}) = 3,7\text{ m}\Omega$  und einer Gesamtlänge der 20  $\mu\text{m}$  breiten Spulenwindungen von 20,88 mm (7,5 Windungen) zuzüglich 0,6 mm der 40  $\mu\text{m}$  breiten Goldbrücke. Es ist davon auszugehen, daß die galvanisch abgeschiedene Goldschicht einen höheren Oberflächenwiderstand besitzt, und dementsprechend der Goldspulenwiderstand über dem hier abgeschätzten Wert liegt.

## 7 ANWENDUNG IN STREIFENLEITERBAUELEMENTEN

jetzt der Brückenwiderstand wirken. Dieser konnte jedoch im Rahmen der Simulationsgenauigkeit nicht nachgewiesen werden.

Die Messung des Dämpfungsverlaufs wurde weiterhin bei Spulen mit unterschiedlichen Windungszahlen durchgeführt. Das Ergebnis der Analyse anhand des beschriebenen Modells ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Bei den Spulen mit 3,5 und 7,5 Windungen, die nur ex-situ deponierte Goldschichten besitzen, findet man in Übereinstimmung mit obiger Beschreibung jeweils einen Ohmschen Verlustbeitrag von etwa  $0,5 \Omega$ . Dagegen kann bei den Spulen mit 5,5 und 9,5 Windungen, die in-situ deponierte Goldschichten besitzen, kein Ohmscher Widerstandsbeitrag nachgewiesen werden. Die Induktivität sowohl der YBCO- als auch der Goldspulen zeigt die übliche quadratische Abhängigkeit von der Windungszahl. Dabei liegen die jeweiligen Goldwerte nur sehr geringfügig unter den entsprechenden YBCO-Werten. Dagegen ist die nahezu gegenläufige Abhängigkeit der Kapazitäten bei normal- und supraleitender Ausführung bislang noch nicht geklärt.

Basierend auf den für verschiedene Windungszahlen experimentell ermittelten RLC-Spulendaten können nun LC-Filterschaltungen entworfen werden. Dabei werden die hier

Abbildung 7.6:

*Kenngrößen der YBCO- und Gold-Planarspulen in Abhängigkeit von deren Windungszahl:*

a) *Ohm'scher Verlustbeitrag  $R$*

b) *Induktivität  $L$*

c) *Kapazitätsbelag  $C$*

*Die Bestimmung der Modellparameter (siehe Abb. 7.5) erfolgt über die Anpassung des simulierten an den gemessenen Verlauf des transmittierten Signals S21.*

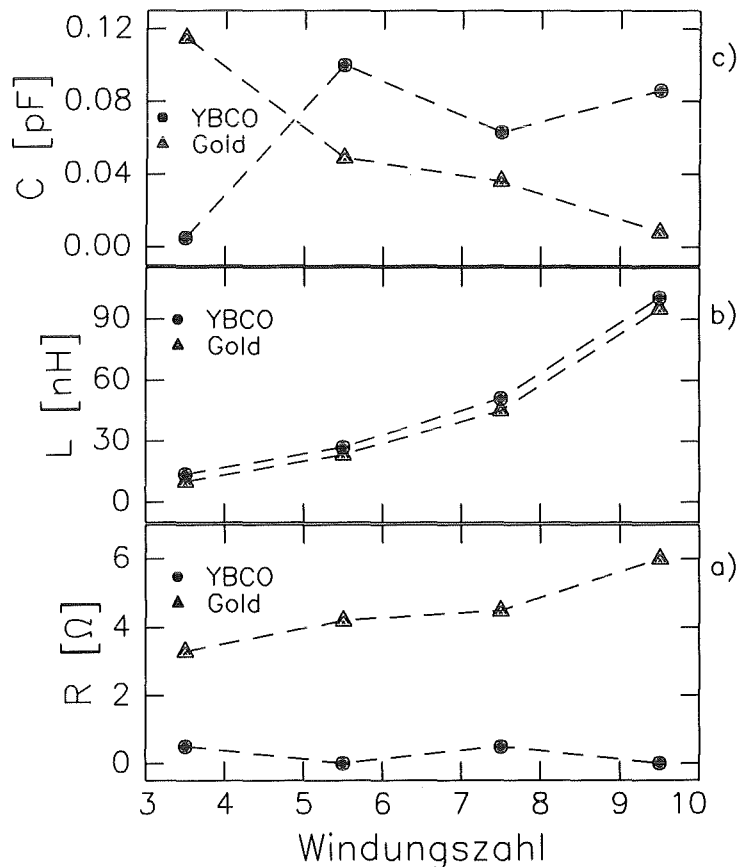
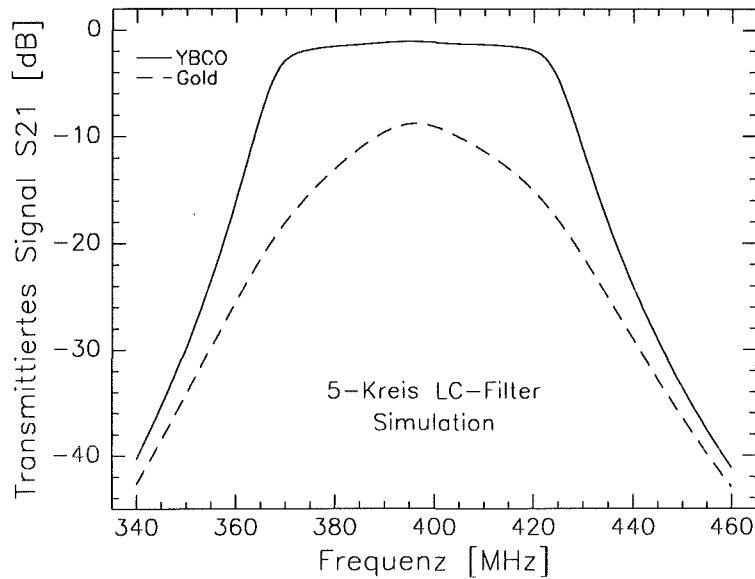


Abbildung 7.7:  
 Simulation eines 5-poligen LC-Bandpaßfilters auf der Basis der experimentell ermittelten Kenngrößen planarer Gold- und YBCO-Spulen (vgl. Abb. 7.6). Die supraleitende Ausführung bietet trotz des angenommenen Ohmschen Verlustanteils von  $0,5 \Omega$  entscheidende Vorteile. (Entwurf durch K. Voigtländer und M. Klauda, Robert Bosch GmbH)



beschriebenen Planarspulen und zusätzliche Dünnschichtkondensatoren als konzentrierte Induktivitäten und Kapazitäten eingesetzt. Als Beispiel zeigt Abbildung 7.7 den für ein 5-kreisiges LC-Bandpaßfilter mit dem Programm *SUPERCOMPACT*<sup>®</sup> berechneten Frequenzverlauf des transmittierten Signals. Das Filter wurde zum einen in Gold- und zum anderen in HTSL-Ausführung für eine Mittenfrequenz von 395 MHz entworfen. Die Filtercharakteristik bei normalleitender Ausführung ist wegen der hohen Einfügungsdämpfung von 8 dB und des gekrümmten Verlaufs im Durchlaßbereich völlig unakzeptabel. Dagegen verspricht die supraleitende Ausführung mit einer deutlich geringeren Einfügungsdämpfung von 1,5 dB und einem flachen Verlauf im Durchlaßbereich eine wesentliche Verbesserung und das, obwohl noch ein Ohmscher Widerstandsbeitrag der Spulen von  $0,5 \Omega$  angenommen wurde. Ausgehend von den YBCO-Spulen mit vernachlässigbarem Verlustanteil, d.h. bei in-situ deponierter Goldschicht, ist daher mit einer weiteren Verbesserung zu rechnen. Damit zeigt dieser auf experimentellen Daten basierende Entwurf die deutlichen Vorteile des HTSL-Einsatzes.

### 7.2.2 Seitengekoppeltes Mikrostreifenleitungsfilter

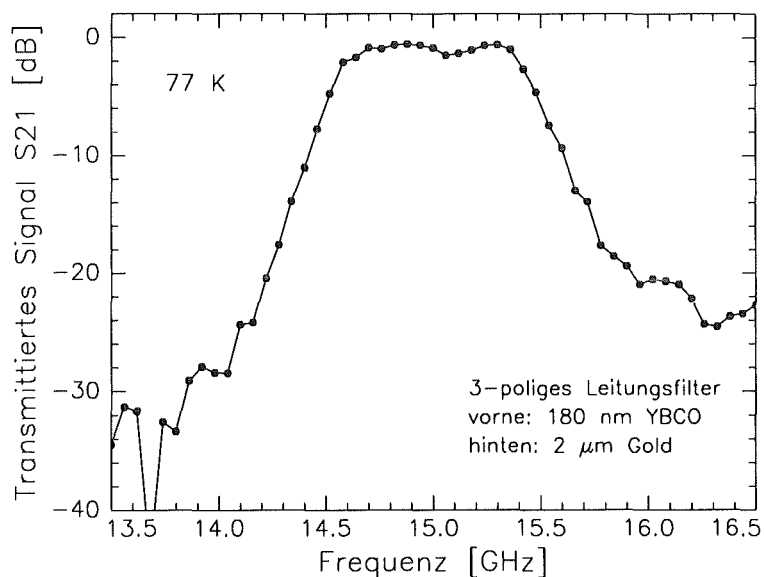
Bei höheren Frequenzen als etwa 4 GHz erfüllen Planarspulen und Dünnschichtkondensatoren nicht mehr die Voraussetzung, daß ihre Abmessungen sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge. Diese beträgt z.B. bei 15 GHz und  $\epsilon_r = 10$  nur noch 6,3 mm. Sie können dann nicht mehr als konzentrierte Induktivitäten und Kapazitäten behandelt werden. Vielmehr werden Filter in diesem Frequenzbereich aus Leitungsstücken wie Hohlleitern, Koax- oder

## 7 ANWENDUNG IN STREIFENLEITERBAUELEMENTEN

planaren Streifenleitern aufgebaut. Deren Induktivitäts- und Kapazitätsbelag (verteilte Größen) bestimmt das HF-Verhalten. Vom Prinzip her handelt es sich jedoch wie schon bei den LC-Filtern um gekoppelte Resonanzkreise. In der Mikrostreifenleitungstechnik können die Filter beispielsweise durch seitliche Anordnung von  $\lambda/2$ -Resonatoren aufgebaut werden, wie in Abschnitt 7.1.1 bereits erläutert wurde.

Nachfolgend wird das HF-Verhalten des bereits in Abbildung 7.1 dargestellten 3-kreisigen Mikrostreifenleitungs-Bandpaßfilters betrachtet. Abbildung 7.8 zeigt das gemessene Transmissionsverhalten eines solchen seitengekoppelten YBCO-Filters auf CEO-gepuffertem Saphirsubstrat. In Übereinstimmung mit dem Entwurf besitzt das Filter eine Mittenfrequenz von 15,0 GHz und eine 3dB-Bandbreite von 900 MHz. Die Einfügungsdämpfung ist mit etwa 0,6 dB nur geringfügig besser als der für das Filter in Gold-Ausführung berechnete Wert von 0,8 dB. Das ist im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückzuführen: Zum einen besitzt die YBCO-Schicht nur eine Dicke von 180 nm und damit gemäß (2.58) einen um den Faktor 2,4 erhöhten effektiven Oberflächenwiderstand (siehe Tabelle 5.1). Zum anderen besitzt das Mikrostreifenleitungsfilter keine HTSL-, sondern nur eine Gold-Masseschicht. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst nur die einseitige YBCO/CEO-Beschichtung von Saphirsubstraten untersucht werden sollte, war zur Realisierung der Mikrostreifenleiteranordnung die sandwichartige Kombination zweier Proben vorgesehen. Diese lieferte allerdings infolge des bei dem verwendeten Meßgehäuse schwierig zu kontrollierenden Luftspaltes zwischen den beiden Substraten bislang nur unzuverlässige Ergebnisse. Die Gold-Rückseitenbeschichtung wurde daher bevorzugt.

Abbildung 7.8:  
Durchgangskennlinie ( $S_{21}$ )  
des 3-kreisigen seitengekoppelten  
Bandpaßfilters aus Abbildung 7.1  
auf der Basis einer 180 nm dicken  
YBCO-Schicht auf CEO/Saphir mit  
Gold-Rückseitenbeschichtung:  
Mittenfrequenz = 15,0 GHz,  
Bandbreite = 900 MHz,  
Einfügungsdämpfung = 0,6 dB.  
(Messg.: M. Klauda, BOSCH)



## 7.2 Meßtechnische Charakterisierung der Bauelemente

Eine weitere Verbesserung der Bauelementeeigenschaften erfordert zum einen dickere YBCO-Schichten entsprechend den Ausführungen in Kapitel 5.2.2 und zum anderen die beidseitige HTSL-Beschichtung. Letztere ist Teil einer weiterführenden Arbeit, auf die im abschließenden Kapitel kurz eingegangen wird. Dagegen sollen hier noch die ersten Ergebnisse zu Filtern basierend auf 600 nm dicken YBCO-Schichten erwähnt werden. Gemäß der Schilderung in Abschnitt 5.2.2 gelang es, reproduzierbar derartig dicke HTSL-Schichten mit kritischen Temperaturen von 89-90 K (induktiv) und effektiven Oberflächenwiderständen um  $1 \text{ m}\Omega$  bei 77 K und 18,9 GHz herzustellen. Die HF-Charakterisierung der Filterbauelemente und zusätzliche Messungen des spezifischen Widerstands und der kritischen Stromdichte ergaben, daß diese zunächst sehr hochwertigen Proben nach der Bauelementeherstellung zum Teil degradiert waren und trotz der größeren Schichtdicke keine weitere Reduzierung der Einfügungsdämpfung unter 0,6 dB erreichen ließen. Diese teilweise Degradation und die zum Teil unreproduzierbare S21-Filterdurchgangskennlinie deutet auf Ribbildung in den dicken Schichten hin. Letztere wird auch von anderen Arbeitsgruppen bei YBCO-Schichten mit Dicken oberhalb von 400 nm auf Saphirsubstraten festgestellt /102/. Um dennoch die Vorteile der HTSL-Schichten auf Saphirsubstraten möglichst kompromißlos ausschöpfen zu können, ist die verstärkte Untersuchung der Ribbildung erforderlich. Das ist Gegenstand einer bereits begonnenen weiterführenden Arbeiten.

## **8 Zusammenfassung und Ausblick**

Die hier beschriebene Arbeit ist im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen der Robert Bosch GmbH und dem Forschungszentrum Karlsruhe entstanden. Sie wurde motiviert durch das Bestreben, voluminöse Hohlleiterfilterbänke durch planare Streifenleitungsfilter zu ersetzen, um so Volumen und Gewicht einzusparen. Der Ausgangspunkt war hierbei die Entdeckung der HTSL-Materialien, deren Herstellbarkeit in Form von Dünnschichten auf einigen speziellen Substraten und ihr im Vergleich zu Normalleitern wesentlich geringerer Oberflächenwiderstand. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, HF-taugliche HTSL-Schichten auch auf den technisch besonders interessanten Saphir-Substraten herzustellen, sie auf ihre Wachstums- und HF-Eigenschaften zu untersuchen und ihre Anwendung in Streifenleiterbauelementen zu demonstrieren.

### **8.1 Zusammenfassende Diskussion**

Die vorliegende Arbeit besitzt mit der Präparation und Wachstumsuntersuchung von Puffer- und HTSL-Schichten zum einen und der Analyse der Temperaturabhängigkeit ihrer Oberflächenimpedanz zum anderen zwei Schwerpunkte. Die jeweiligen Ergebnisse und Schlußfolgerungen werden in diesem Abschnitt beginnend mit der schichttechnologischen Seite zusammenfassend dargestellt.

#### **Schichtpräparation und Charakterisierung**

Oberflächenwiderstandsmessungen an direkt auf Saphirsubstraten deponierten YBCO-Schichten ergaben, daß diese trotz optimierten Herstellungsbedingungen und akzeptablen kritischen Temperaturen keine Vorteile für die Anwendung in HF-Bauelementen bieten. Vielmehr sind sie bei Frequenzen oberhalb von 10 GHz dem normalleitenden Kupfer sogar deutlich unterlegen. Die verglichen mit Schichten auf bewährten HTSL-Substratmaterialien drastisch schlechteren Transport- und Wachstumseigenschaften /15,16/ waren der Ausgangspunkt und die Motivation für die hier durchgeführte Herstellung und Untersuchung von Pufferschichten.

Zur Schichtpräparation wurde eine Zweikammer-Sputteranlage aufgebaut, die es ermöglicht, in-situ, d.h. ohne das Vakuum zu brechen, sowohl isolierende als auch leitende Mate-

rialien in beliebiger Kombination abzuscheiden. Dies erwies sich besonders für die Herstellung von Metallisierungsschichten mit geringen Kontaktwiderständen als entscheidend. Aber auch die Vermeidung von Abkühlungs- und erneuten Hochheizungsphasen durch die unmittelbar im Anschluß an die Pufferschichtdeposition mögliche HTSL-Beschichtung war im Hinblick auf Verspannungen und Ribbildung sowie nicht zuletzt hinsichtlich des Zeitgewinns von Vorteil.

Die zunächst untersuchten  $\text{CaTiO}_3$ -Pufferschichten (CTO) zeigen zwar nach zusätzlichem Tempern bei  $1300^\circ\text{C}$  röntgenographisch vielversprechende Wachstumseigenschaften wie über den Sputtergas-Gesamtdruck bzw. die Depositionsrate wählbare (100)- oder (110)-Schichtorientierung, geringe Mosaikbreiten unter  $0,2^\circ$  und vollständige Ausrichtung in der Wachstumsebene /103/. Auf der anderen Seite zeigen sie aber auch eine verheerende Ribbildung und erweisen sich damit als Pufferschicht völlig untauglich. Dagegen war bei den im Anschluß untersuchten  $\text{CeO}_2$ -Pufferschichten (CEO) zumindest bis zu einer Dicke von etwa 30 nm keine Ribbildung festzustellen, was auf die bessere Übereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückgeführt wird. Als vorteilhaft in diesem Zusammenhang erwies sich bei der CEO-Präparation auch, daß es keines Nachtemperns bedurfte, um gute kristalline Eigenschaften zu erreichen. Sie zeigen bereits nach der Deposition die gewünschte (100)-Orientierung mit einer integralen Mosaikbreite von nur  $0,3^\circ$ , keinerlei Hinweise auf Fehlorientierungen oder gar Fremdphasen, vollständige in-plane Ausrichtung, scharfe Grenzflächen und einen Channelingeffekt von 14 % /100,103,104/. Entgegen den CTO-Schichten bieten die CEO-Schichten damit alle Voraussetzungen für ein epitaktisches Aufwachsen nachfolgender HTSL-Schichten.

Ein besonderes Qualitätsmerkmal der CEO-Schichten ist das Auftreten von Laue-Oszillationen. Es wurde gezeigt, daß aus der Lage der Extrema die mittlere Schichtdicke auf einen Netzebenenabstand genau bestimmt werden kann. Weiterhin wurde demonstriert, daß die Simulation des Abklingverhaltens der Oszillationen zuverlässige Information über die Schichtdickenverteilung in der Probe liefert. Zum Beispiel konnte im Fall einer CEO-Schicht mit einer mittleren Dicke von  $33,4 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$  auf eine Dickenverteilung im Bereich von 31,3 nm bis 35,6 nm (58 bis 66 Netzebenen) geschlossen werden. Bereits eine Verbreiterung der Verteilung um nur 2 Netzebenenabstände lieferte eine erkennbare Veränderung des Oszillationsmusters. Ein weiteres Kennzeichen der CEO-Schichten auf Saphir ist ihre aus einer schmalen und einer breiten Orientierungsverteilung zusammengesetzte Mosaikverteilung. Die mit sinkender Schichtdicke festgestellte Zunahme des Volumenanteils der schmalen Verteilung weist daraufhin, daß die Schichten nahe der Grenzfläche zum Substrat mit sehr scharfer Orientierung aufwachsen und daß die Wechselwirkung mit der

## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Saphir-R-Ebene die Ursache für des Entstehen der schmalen Verteilung ist. Die breite Verteilung mit ihrer bei geringer werdendem Volumenanteil zunehmenden Halbwertsbreite zeigt das für eine Minoritätsphase typische Wachstumsverhalten.

Die YBCO- und GBCO-Schichten besitzen, verglichen mit den ohne Pufferschicht abgeschiedenen, wesentlich verbesserte Wachstumseigenschaften. Sie zeigen eine reine c-Achsenorientierung mit Mosaikbreiten von nur  $0,25^\circ$  und keinerlei Hinweise auf Fremdphasen, wie man sie bei den direkt auf Saphir deponierten Schichten findet /15,79/. Ihre Ausrichtung in der Wachstumsebene ist, abgesehen von der üblichen Verzwilligung, vollständig und scharf, wobei die gemessene Halbwertsbreite der  $\phi$ -Reflexe mit  $1,9^\circ$  durch das apparative Auflösungsvermögen begrenzt wurde. Damit entsprechen die Wachstumseigenschaften der auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten abgeschiedenen HTSL-Schichten denen von Schichten auf Standardsubstraten wie  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{NdGaO}_3$ .

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß sich die stark schichtdickenabhängige Mosaikverteilung der CEO-Pufferschichten nicht merklich auf diejenige der YBCO-Schichten auswirkt. Da die Ausrichtung der CEO-Schichten in der Wachstumsebene anders als ihre Mosaikverteilung keine Schichtdickenabhängigkeit zeigt, ist zu schließen, daß das wohlorientierte HTSL-Wachstum im wesentlichen durch die in-plane Epitaxie der CEO-Schichten ermöglicht wird. Es wird zwar nicht die Mosaikverteilung der YBCO-Schicht durch die der CEO-Schicht beeinflusst, erstaunlicherweise wird aber umgekehrt letztere infolge der YBCO-Beschichtung nachträglich geändert. Festgestellt wurde insbesondere eine drastische Abnahme des Volumenanteils der schmalen CEO-Verteilung. Das deutet wiederum darauf hin, daß besonders für die Existenz der schmalen Verteilung die Wechselwirkung mit dem Saphirsubstrat ausschlaggebend ist, und daß deren Einfluß durch die zusätzliche Wechselwirkung mit der YBCO-Schicht nachträglich abgeschwächt wird. Der ausgleichende Einfluß der YBCO-Schicht verursacht eine Reduzierung der Mosaikbreite der breiten Verteilung und eine Erhöhung derjenigen der schmalen Verteilung, d.h. eine nachträgliche mechanische Umorientierung der CEO-Körner.

Die durch die Pufferschicht verbesserten Wachstumseigenschaften der HTSL-Schichten haben eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zu Folge. So wurden bei YBCO-Schichten kritische Temperaturen im Bereich von 89,5 K bis 90,5 K, spezifische Widerstände bei 100 K unter  $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  und kritische Stromdichten bei 77 K oberhalb von  $10^6 \text{ A/cm}^2$  gemessen. Im Vergleich hierzu lag bei direkt auf Saphir deponierten Schichten die kritische Temperatur zwischen 88 K und 89 K, der spezifische Widerstand oberhalb von  $600 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  und die kritische Stromdichte unterhalb von  $4\cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  /15/. Die wesentlichste und im



Hinblick auf die Anwendung in HF-Bauelementen entscheidendste Verbesserung findet man vor allem jedoch im Oberflächenwiderstand. Zu dessen Bestimmung bei einer Frequenz von 19 GHz wurde ein an der Forschungsanlage Jülich entwickeltes Meßsystem auf der Basis eines dielektrischen Resonators verwendet und auf die örtlichen Gegebenheiten angepaßt. Während der Oberflächenwiderstand direkt auf Saphir deponierter YBCO-Schichten im gesamten Temperaturbereich  $T < T_c$  sogar oberhalb von dem jeweiligen Kupferwert lag, war er bei gepuffertem Substrat bereits bei einer Temperatur von 77 K mit 1-2 m $\Omega$  um etwa eineinhalb Größenordnungen kleiner als der Kupferwert. Damit entspricht er demjenigen hochwertiger Schichten auf HTSL-Standardsubstraten.

Besondere Anforderungen stellte die Präparation 600 nm dicker YBCO- und GBCO-Schichten, wie sie für Streifenleiterbauelemente wegen der Eindringtiefe von etwa 210 nm bei 77 K benötigt werden. Während diese auf Standardsubstraten einfach durch eine entsprechend lange Beschichtungsdauer unter Einhaltung der für dünne Schichten optimalen Prozeßbedingungen hergestellt werden können, hatte diese Vorgehensweise im Fall von CEO-gepufferten Saphirsubstraten ab einer Schichtdicke von etwa 400 nm extrem degradierte Transporteigenschaften zur Folge. Die Ursache hierfür liegt in einem Abfall der Oberflächentemperatur, so daß für die Herstellung dicker Schichten die Nachführung der Heizertemperatur unerläßlich ist. Beispielsweise bewirkte bereits die Erhöhung der Heizertemperatur um nur 20°C nach Erreichen von 180 nm Schichtdicke eine Verbesserung des Oberflächenwiderstands um fast 2 Größenordnungen. Unter Einsatz eines IR-Strahlungs-pyrometers zur in-situ Messung der Oberflächentemperatur gelang es, ein geeignetes Heizer-Temperaturprofil zu ermitteln. Dieses ermöglichte die Herstellung 600 nm dicker YBCO-Schichten, die sich durch sehr geringe effektive Oberflächenwiderstände von 1,0 m $\Omega$  bei 77 K auszeichnen.

Einige der HTSL-beschichteten Saphirsubstrate wurden zu Mikrostreifenleiterbauelementen weiterverarbeitet, wobei ihre Rückseite mit einer Gold-Masseschicht versehen wurde. Der Strukturierungsprozeß basierte auf Photolithographie und naßchemischem Ätzen sowohl der YBCO- als auch der Gold-Kontaktschichten. Bei diesem Verfahren degradierten die GBCO-Schichten entgegen den YBCO-Schichten so stark, daß ihre Verwendung trotz der zunächst um einige Kelvin höheren Sprungtemperatur nicht sinnvoll erscheint. Für den Einsatz als konzentrierte Induktivitäten in LC-Filtern bis zu Frequenzen um 1 GHz wurden YBCO-Planarspulen hergestellt. Ihre Durchlaßkennlinie konnte anhand des Modells einer verlustbehafteten Spule mit Parallelkapazität simuliert und die Kenngrößen wie der Ohmsche Verlustbeitrag, die Induktivität und die Kapazität ermittelt werden. Es zeigte sich, daß im Fall von ex-situ deponierten Goldschichten deren Kontaktwiderstand von  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  den

## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ohmschen Verlustbeitrag bestimmt. Durch in-situ Goldabscheidung wurde der Kontaktwiderstand auf  $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  gesenkt, so daß innerhalb der Simulations- und Meßgenauigkeit bei den Spulen kein Ohmscher Beitrag mehr nachgewiesen werden konnte. Ferner wurde für eine Mittenfrequenz von 15 GHz und eine Bandbreite von 900 MHz ein 3-kreisiges seitengekoppeltes Streifenleitungs-Bandpaßfilter hergestellt. Dessen Einfügungsdämpfung war mit 0,6 dB nur geringfügig niedriger als die eines entsprechenden Goldfilters (0,8 dB), was auf die normalleitende Masseschicht (Gold) und die mit 180 nm noch zu geringe YBCO-Dicke zurückgeführt wird. Wider Erwarten gelang es allerdings auch nicht, die Einfügungsdämpfung durch die Verwendung von 600 nm dicken Schichten zu verbessern.

Die Ergebnisse bei den Filterbauelementen aber auch Messungen des spezifischen Widerstands zeigen, daß trotz der guten Wachstumseigenschaften und der geringen effektiven Oberflächenwiderstände der noch unstrukturierten 600 nm Schichten, diese nach der Bauelementherstellung zum Teil degradiert sind. Auch wenn die Verschlechterung der Transporteigenschaften nicht zu vergleichen ist mit der bei den GBCO-Schichten, so genügt sie dennoch, die Qualität der Hochfrequenzbauelemente besonders bei 15 GHz entscheidend zu beeinträchtigen. Die nur unregelmäßig auftretende Degradation und die teilweise nicht reproduzierbaren Durchgangskennlinien der Filter deuten auf Rißbildung infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten hin. Diese wurde auch von anderen Arbeitsgruppen ab einer YBCO-Dicke von 400 nm gefunden /102/ und stellt somit ein ernstzunehmendes Problem dar. Zu beachten ist auch die bereits erwähnte Rißbildung in der CEO-Pufferschicht. Mit dieser ist, wie hier festgestellt wurde, bei CEO-Dicken oberhalb von 30-40 nm zu rechnen: Die kleinsten Oberflächenwiderstände von 1-2 m $\Omega$  wurden nur bei Proben mit CEO-Dicken von 20 nm bis 30 nm gemessen. Dagegen zeigten Proben, die bereits vor der YBCO-Deposition Risse in der CEO-Schicht aufwiesen, streuende Oberflächenwiderstände von 3-9 m $\Omega$ .

### **Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz**

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz von YBCO- und GBCO-Schichten auf CEO-gepufferten Saphirsubstraten wurde sowohl auf der Basis des phänomenologischen Zweiflüssigkeitsmodells als auch anhand der mikroskopischen BCS-Theorie analysiert. Es zeigte sich, daß das ursprüngliche Zweiflüssigkeitsmodell von Gorter und Casimir (ZFM), bei dem noch kein Restwiderstand berücksichtigt wird, die gemessenen Widerstandsverläufe, die sich unterhalb von  $0,7 \cdot T_c$  durch eine verglichen mit metallischen Supraleitern sehr flache Temperaturabhängigkeit auszeichnen, nicht beschreiben kann. Zur Untersuchung des Einflusses von Korngrenzen und deren Beitrag zu einem Hochfrequenzrestwiderstand wurde ausgehend von einem Modellvorschlag von T. Hylton /27/ die HTSL-

## 8.1 Zusammenfassende Diskussion

Schicht als Reihenschaltung von Körnern und Korngrenzen betrachtet, wobei die letzteren als 'weak links' durch das RSJ-Modell und die Körner durch das Gorter-Zweiflüssigkeitsmodell beschrieben wurden. In Erweiterung zu Hylton's Vorschlag wurde dabei auch die normaleitende Komponente im Zweiflüssigkeitsmodell der Körner berücksichtigt. Doch auch dieses Modell der verteilten Elemente (MVE) liefert nur eine unzureichende Beschreibung. So kann eine Anpassung an die Messdaten nur nahe  $T_c$  erreicht werden, wogegen der typische flache Widerstandsverlauf unterhalb von 75 K und der Hochfrequenzrestwiderstand auch durch den Korngrenzenbeitrag nicht erklärt wird. Insbesondere bestätigen die Werte, die für das  $J_c R_{KG}$ -Produkt, die kritische Josephson-Stromdichte  $J_c(0)$  und den Korngrenzenwiderstand  $R_{KG}$  bestimmt wurden, die Erwartung, daß stark koppelnde Körner vorliegen. Die Korngrenzen spielen daher bei den hier hergestellten und untersuchten Proben nur eine untergeordnete Rolle.

Als entscheidend für eine befriedigende Beschreibung der gemessenen Widerstandsverläufe erwies sich vielmehr die Berücksichtigung einer mit fallender Temperatur exponentiell zunehmenden mittleren freien Weglänge der Quasiteilchen (QT). Motiviert wurde dies durch das Ergebnis einer numerischen BCS-Analyse anhand eines Computerprogramms von J. Halbritter /43/, bei der die Frage nach einem BCS-artigen Verlauf auf die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge abgewälzt wurde. Eine darüberhinaus noch weiter verbesserte Beschreibung besonders im Temperaturbereich unterhalb von 30 K wird durch eine quadratische Temperaturabhängigkeit der QT-Dichte, wie sie von Bonn et al. /62/ und Gao et al. /63/ gemessen wurde, erreicht. Die bei den hier untersuchten Proben durch Extrapolation auf  $T = 0$  bestimmte Zunahme der mittleren freien Weglänge liegt im Bereich von 550 bis 900. Die charakteristische Temperatur des exponentiellen Verlaufs liegt dabei zwischen 14 K und 18 K. Diese Werte und besonders der  $\tilde{I}(T)$ -Verlauf oberhalb von etwa 20 K werden durch die Ergebnisse von Bonn et al. /62/ bestätigt. Ein merklicher Unterschied zwischen dem um die  $\tilde{I}(T)$ -Abhängigkeit erweiterten Zweiflüssigkeitsmodell (ZFM\*) und dem ebenso erweiterten Modell verteilter Elemente (MVE\*) ist erst bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von 20 K festzustellen. Während das MVE\* über den normaleitenden Leckstrom der Korngrenzenkontakte einen Restwiderstand beinhaltet, ist das bei dem ZFM\* gemäß der bei  $T = 0$  verschwindenden QT-Dichte nicht der Fall. Doch auch der Korngrenzenbeitrag kann den Hochfrequenzrestwiderstand bei den hier untersuchten Proben nicht zufriedenstellend erklären. Erst die Annahme einer nichtverschwindenden QT-Dichte  $n_n(0)$  ermöglicht die Beschreibung bei tiefen Temperaturen. Diese gelingt dann allerdings schon durch das entsprechend modifizierte ZFM\*, so daß sich die Berücksichtigung des Korngrenzenbeitrags gänzlich erübrigt.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Neben der Analyse anhand phänomenologischer Modelle wurden die gemessenen Temperaturabhängigkeiten auch auf ein eventuelles BCS-artiges Verhalten hin untersucht. Bei allen Proben ist unterhalb von  $T_c/2$  ein exponentieller Abfall des bezüglich des Restwiderstands korrigierten Widerstandsverlaufs festzustellen, so wie ihn auch die BCS-Theorie fordert. Die resultierenden Energielückenwerte  $\Delta(0)$  von 1-2 meV entsprechen einer energielückenähnlichen Struktur in  $dI/dV$ -Tunnelkennlinien /118/, die die YBCO-Zustandsdichte widerspiegeln. Bei einer der Proben wurde auch ein beachtlich hoher  $\Delta(0)$ -Wert von 12,1 meV gemessen, der damit eher der üblicherweise für YBCO angegebenen Energielücke von 16-19 meV /64-66/ entspricht. Ausgehend von diesem Wert konnte der Widerstandsverlauf dieser Probe anhand der numerischen BCS-Berechnung nach Halbritter /43/ auch oberhalb von  $T_c/2$  bis 82 K beschrieben werden. Darüberhinaus wurde eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich bei einem auf 16,8 meV erhöhten  $\Delta(0)$ -Wert erreicht. Voraussetzung für die BCS-Beschreibung ist dabei eine mit fallender Temperatur exponentiell zunehmende mittlere freie Weglänge der QT. Auch wenn ein derart vollständiger BCS-Verlauf bisher nur bei einer Probe nachgewiesen wurde, so ist dies dennoch zusammen mit dem stets gefundenen exponentiellen Verlauf bei  $T < T_c/2$  als Indiz für s-Wellensupraleitung zu werten. Unterstützt wird dieser Hinweis auch durch die gemessene Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe. Auch diese zeigt eher ein exponentielles Verhalten im Sinne der BCS-Theorie, als daß sie einem Potenzgesetz folgt, welches für d-Wellensupraleitung sprechen würde.

Unabhängig von dem jeweils zugrundegelegten Modell und der jeweiligen Beschreibungsart resultiert übereinstimmend aus allen hier durchgeführten Analysen die Notwendigkeit einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge. Das deutet auf eine dominierende Elektron-Elektron-Streuung bei gleichzeitiger Existenz einer Energielücke hin wie es in einer mikroskopischen Theorie von Rieck et al. /70/ auf der Basis einer Fermiflüssigkeit mit parallel liegenden Bereichen der Fermifläche (nested Fermi liquid NFL) gefordert wird. Unabhängig davon spricht auch der hier bei Temperaturen unter  $T_c/2$  gefundene exponentielle Verlauf sowohl des Oberflächenwiderstands als auch der Eindringtiefe für die Existenz einer nichtverschwindenden Energielücke.

### 8.2 Ausblick

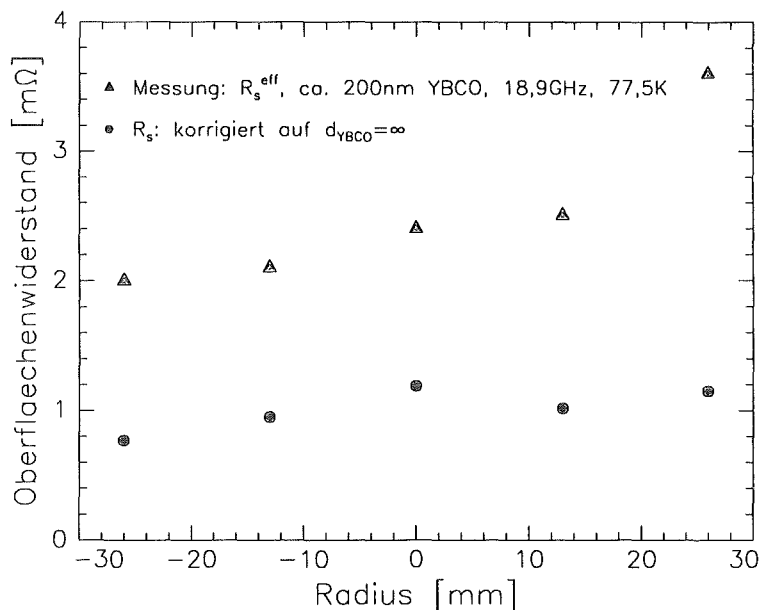
Von besonderem Interesse hinsichtlich einer tiefergehenden numerischen Analyse der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz wäre die Zugrundelegung der tunnel-spektroskopisch gemessenen Energielückenverteilung. Die Messungen der dynamischen

Tunnelleitfähigkeit zeigen zwar eine energielückenähnliche Struktur vorwiegend in den beiden Bereichen 2-5 meV und 16-19 meV, sie deuten jedoch auch auf eine Verteilung von Energielückenwerten im Zwischenbereich und auch unterhalb von 2 meV hin.

Daneben erscheint in Anbetracht der hier aus den Analysen resultierenden Forderung einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge deren unabhängige Untersuchung und Bestimmung als eine wesentliche Voraussetzung für eine genauere Analyse der Oberflächenimpedanz.

Das Ziel der weiteren, bereits begonnenen Arbeiten /106,107/ im Bereich der YBCO-Dünnschichtpräparation ist es, aufbauend auf den hier erarbeiteten Ergebnissen großflächig und schließlich auch beidseitig auf 3 Zoll Saphirwafern HF-taugliche YBCO-Schichten abzuschneiden. Die Motivation hierfür ist die geplante Herstellung und Charakterisierung von seitengekoppelten Mikrostreifenleitungsfiltern mit einer Mittenfrequenz von 6 GHz und Bandbreiten von 500 MHz bzw. 100 MHz als Eingangs- bzw. Kanalfilter für eine Frequenzweiche. Hinsichtlich der 3"-Beschichtung wurde bereits eine hochskalierte Ausführung der Zweikammersputteranlage aufgebaut. Die YBCO-Beschichtung erfolgt wiederum mittels eines invertierten Zylindermagnetrons, das jetzt allerdings in einer vergrößerten Form mit Ringtargets von 90 mm Innendurchmesser eingesetzt wird. Die CEO- und die Gold-Deposition wird dagegen mit üblichen 3" Planarkathoden durchgeführt. Der wesentliche Unterschied zur bisherigen Beschichtungsanlage ist die Art der Substratheizung. Im Hinblick auf die beidseitige Beschichtung ist das Aufkleben der Wafer, wie es bisher zur Sicherstellung einer guten thermischen Ankopplung erfolgte, nicht zweckmäßig. Es wird

Abbildung 8.1:  
*Effektiver und schichtdickenkorrigierter Oberflächenwiderstand einer etwa 200 nm dicken YBCO-Schicht auf einem 3 Zoll CEO-gepuffertem Saphirwafer bei 77,5 K und 18,9 GHz.*



## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

daher ein Strahlungsheizer bestehend aus 10 parallel angeordneten Infrarot-Stablampen verwendet. Zur Absorption der Strahlung, deren Intensitätsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa  $1,5 \mu\text{m}$  liegt, dient eine Siliziumschicht. Es gelang bereits, einseitig HF-taugliche 3"-YBCO/CEO-Schichten auf R-Saphirwafern herzustellen. Dies zeigt in Abbildung 8.1 der Oberflächenwiderstand einer im Mittel 200 nm dicken YBCO-Schicht, der in Abhängigkeit vom Ort entlang einer Wafer-Diagonalen gemessen wurde. Die auf unendliche Schichtdicke korrigierten Werte sind vergleichbar mit denen der besten hier vorgestellten Proben. Eine detaillierte Beschreibung der lateralen Verteilung von Wachstums- und Transporteigenschaften wird in /106/ gegeben. Die jetzt anstehenden Arbeiten sind die beidseitige Beschichtung sowie die Herstellung und Charakterisierung der Filterbauelemente, wobei wieder besonderes Augenmerk auf eine Erhöhung der Schichtdicke sowie auf die Untersuchung der Ribbildung zu richten ist.

## Literaturverzeichnis

- /1/ S. J. Fiedziusko, Microwave Journal, September 1986, S. 189
- /2/ K. Wakino, T. Nishikawa, H. Tamura und T. Sudo,  
Microwave Journal, Juni 1987, S. 133
- /3/ D. Doust, S.J. Fiedziusko, S. Holme und Y. Honmyo,  
Microwave Journal, Dezember 1989, S. 93
- /4/ J.G. Bednorz und K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)
- /5/ M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Tong, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang,  
Y.Q. Wang und C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- /6/ M. Tinkham und C.J. Lobb, Solid State Physics 42, 91 (1989)
- /7/ G.J. Dolan, F. Holtzberg, C. Feild und T.R. Dinger,  
Phys. Rev. Lett. 62, 2184 (1989)
- /8/ M. Strikovsky, G. Linker, S. Gaponov, L. Mazo und O. Meyer,  
Phys. Rev. B 45, 12522 (1992)
- /9/ D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart und F.K. Le Goues,  
Phys. Rev. Lett. 61, 219 (1988)
- /10/ G. Müller, N. Klein, A. Brust, H. Chaloupka, M. Hein, S. Orbach, H. Piel und  
D. Reschke, J. Superconductivity 3, 235 (1990)
- /11/ N. Newman und W.G. Lyons, J. of Superconductivity 6, 119 (1993)
- /12/ V.B. Braginsky, C.S. Ilchenko und K.S. Bagdassarov, Phys. Lett. A 120, 300 (1987)
- /13/ F.H. Garzon, J.G. Berry, D.R. Brown, R.J. Shermann und I.D. Raistrick,  
Appl. Phys. Lett. 54, 1345 (1989)
- /14/ K. Char, D.K. Fork, T.H. Geballe, S.S. Ladermann, R.C. Taber, R.D. Jacowitz,  
F. Bridges, G.A.N. Connell und J.B. Boyce, Appl. Phys. Lett. 56, 785 (1990)
- /15/ U. Jeschke, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, INFP, September 1994

## LITERATURVERZEICHNIS

- /16/ D. Hüttner, Dissertation Universität Karlsruhe, INFP, Februar 1995
- /17/ P.D. Grant, M.W. Denhoff und H. Tran, *Physica C* 185-189, 2099 (1991)
- /18/ X.D. Wu, S.R. Foltyn, R.E. Muenchhausen, D.W. Cooke, A. Pique, D. Kalokitis, V. Pendrick und E. Belohoubek, *J. Superconductivity* 5, 353 (1992)
- /19/ M. Maul, B. Schulte, P. Häussler, G. Frank, T. Steinborn, H. Frank und H. Adrian, *Appl. Phys. Lett.* (1993)
- /20/ F. Wang und R. Wördenweber, *Thin Solid Films* 227, 200 (1993)
- /21/ G.L. Liang, R.S. Withers, B.F. Cole und N. Newmann, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 42, 34 (1994)
- /22/ W.L. Holstein, L.A. Parisi, D.W. Face, X.D. Wu, S.R. Foltyn und R.E. Muenchhausen, *Appl. Phys. Lett.* 61, 982 (1992)
- /23/ K. Char, N. Newman, S.M. Garrison, R.W. Barton, R.C. Taber, S.S. Laderman und R.D. Jacowitz, *Appl. Phys. Lett.* 57, 409 (1990)
- /24/ B.F. Cole, G.C. Liang, N. Newman, K. Char, G.Zaharchuk und J.S. Martens, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1727 (1992)
- /25/ F. Wang, M. Siegel, R. Smithey, J. Geerk, G. Linker und O. Meyer, "High  $T_c$  Superconductor Thin Films", Autor L. Corraera, 611, Elsevier Science Publishers B.V. (1992)
- /26/ J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* 71, 339 (1992)
- /27/ T.L. Hylton, Dissertation Universität Stanford/Kalifornien, Februar 1991
- /28/ N. Klein, N. Tellmann, H. Schulz, K. Urban, S.A. Wolf und V.Z. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* 71, 3355 (1993)
- /29/ W.N. Hardy et al., *Phys. Rev. Lett.* 70, 3999 (1993)
- /30/ J.P. Turneure, J. Halbritter und H.A. Schwettman, *J. Superconductivity* 4, 341 (1991)



## LITERATURVERZEICHNIS

- /31/ D.R. Harshman, G. Aeppli, E.J. Ansaldo, B. Batlogg, J.H. Brewer, J.F. Carolan, R.J. Cava, M. Celio, A.C.D. Chaklader, W.N. Hardy, S.R. Kreitzman, G.M. Luke, D.R. Noakes und M. Senba, Phys. Rev. B 36, 2386 (1987)
- /32/ J.D. Jackson, 'Klassische Elektrodynamik', Kap. 7.7 und 8, Walter de Gruyter Verlag, Berlin - New York 1988
- /33/ A.B. Pippard, Proc. R. Soc. London, Ser. A 191, 370 (1947)
- /34/ G.E.H. Reuter und E.H. Sondheimer, Proc. R. Soc. London, Ser. A 195, 336 (1948)
- /35/ T. Van Duzer, 'Principle of Superconducting Devices and Circuits', Elsevier, New York (1981)
- /36/ W. Buckel, 'Supraleitung', 4. Auflage, VCH Verlag (1990)
- /37/ C.J. Gorter und H. Casimir, Phys. Z. 35, 963 (1934)
- /38/ C.J. Gorter, 'Progress in Low Temperature Physics', S. 9, C.J. Gorter, ed. North-Holland, Amsterdam (1955)
- /39/ J. Schutzmann et al., Europhysics Letters 8, 679 (1989)
- /40/ J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)  
D.C. Mattis und J. Bardeen, Phys. Rev. 111, 2, 412 (1958)  
A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov und I.M. Khalatnikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 35, 265 (1958) [Sov. Phys. - JETP 8, 182 (1959)]
- /41/ M. Tinkham, 'Introduction to Superconductivity', 2. Kap., McGraw-Hill, New York 1975
- /42/ J.P. Turneure, Dissertation in Physik, Stanford Universität 1967
- /43/ J. Halbritter, Dissertation in Physik, Universität Karlsruhe 1969
- /44/ J. Halbritter, Phys. Rev. B 46, 14861 (1992)
- /45/ G. Godel, N. Gold, J. Hasse, J. Bock und J. Halbritter, Supercond. Sci. Technol. 7, 745 (1994)
- /46/ T.L. Hylton, A. Kapitulnik, M.R. Beasley, J.P. Carini, L. Drabeck und G. Grüner, Appl. Phys. Lett. 53, 1343 (1988)

## LITERATURVERZEICHNIS

- /47/ D. Dimos, P. Chaudari und J. Mannhart, *Phys. Rev. B* 41, 4038 (1990)
- /48/ J.C. Slater, 'Microwave Electronics', Princeton: D. van Nostrand (1950)
- /49/ V. Reichert und J. Hasse, *Z. Phys.* 254, 10 (1972)
- /50/ N. Klein, G. Müller, H. Piel, B. Roas, L. Schultz, U. Klein und M. Peiniger, *Appl. Phys. Lett.* 54, 757 (1989)
- /51/ N. Klein, U. Dähne, U. Poppe, N. Tellmann, K. Urban, S. Orbach, S. Hensen, G. Müller und H. Piel, *J. Superconductivity* 5, 195 (1992)
- /52/ H. Meinke und F.W. Gundlach, 'Taschenbuch der Hochfrequenztechnik', Springer Verlag (1986)
- /53/ Y. Konishi, N. Hoshino und Y. Utsumi, *IEEE Trans. MTT* 24, 112 (1976)
- /54/ D. Kajfez und P. Guillon, 'Dielectric Resonators', Artech House Inc.
- /55/ R.K. Hoffmann, 'Integrierte Mikrowellenschaltungen: elektrische Grundlagen, Dimensionierung, technische Ausführung, Technologien', 24, Springer Verlag Berlin (1983)
- /56/ N. Klein, H. Chaloupka, G. Müller, S. Orbach, H. Piel, B. Roas, L. Schultz, U. Klein und M. Peiniger, *J. Appl. Phys.* 67, 11, 6940 (1990)
- /57/ K. Numssen, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, Phys. Inst., September 1994
- /58/ J.B. Wachtman, JR., T.G. Scuderi und G.W. Cleek, *Journal of The American Ceramic Society* 45, 319 (1962)
- /59/ V. Arp, J.H. Wilson, L. Winrich und P. Sikora, *Cryogenics* 1, 230 (1962)
- /60/ U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C.L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Schmidt, S. Hensen, S. Orbach, G. Müller und H. Piel, *J. Appl. Phys.* 71, 5572 (1992)
- /61/ R. Gross und B. Mayer, *Physica C* 180, 235 (1991)
- /62/ D.A. Bonn, R. Liang, T.M. Riseman, D.J. Baar, D.C. Morgan, K. Zhang, P. Dosanjh, T.L. Duty, A. MacFarlane, G.D. Morris, J.H. Brewer, W.N. Hardy, C. Kallin und A.J. Berlinsky, *Phys. Rev. B* 47, 11314 (1993)

## LITERATURVERZEICHNIS

- /63/ F. Gao, J.W.Kruse, C.E. Platt, M. Feng und M.V. Klein,  
Appl. Phys. Lett. 63, 2274 (1993)
- /64/ J. Geerk, X.X. Xi und G. Linker, Z. Phys. B 73, 329 (1988)
- /65/ 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)
- /66/ S. Westermeyr, R. Müller, J. Scholtes und H. Oechsner,  
Appl. Phys. Lett. 64, 1726 (1994)
- /67/ H. Romberg, N. Nücker, J. Fink, Th. Wolf, X.X. Xi, B. Koch, H.P. Geserich,  
M. Dürbler, W. Assmus und B. Gegenheimer, Z. Phys. B 78, 367 (1990)
- /68/ P. Monthoux, A.V. Balatsky und D. Pines, Phys. Rev. Lett. 67, 24 (1991)
- /69/ J. Halbritter, J. Superconductivity 5, 171 (1992)
- /70/ C.T. Rieck, W.A. Little, J. Ruvalds und A. Virosztek,  
Phys. Rev. B 51, 6, 3772 (1995)
- /71/ E. Roddick und D. Stroud, Phys. Rev. Lett. 74, 8, 1430 (1995)
- /72/ X.X. Xi, H.C. Li, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey  
und F. Weschenfelder, Physica C, 153-155, 794 (1988)
- /73/ X.X. Xi, G. Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey,  
B. Strehlau, F. Weschenfelder und J. Geerk, Z. Phys. B 74, 13 (1989)
- /74/ W.K. Chu, J.M. Mayer und M.A. Nicolet, 'Backscattering Spectrometry',  
Academic Press, New York - San Francisco - London 1978
- /75/ J. Geerk et al., Physica C 180, 11 (1991)
- /76/ G. Linker, Dissertation Universität Karlsruhe, IAK 1981
- /77/ T. Kröner, Dissertation Universität Karlsruhe, INFP 1992
- /78/ G. Link, Dissertation Universität Karlsruhe, IMF 1994
- /79/ J. Hudner, Dissertation Royal Institute of Technology, Stockholm 1993,  
TRITA-FTE Research Report 1993:3

## LITERATURVERZEICHNIS

- /80/ R. Krupke, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, INFP 1994
- /81/ M. Kurzmeier, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, INFP 1995
- /82/ Landoldt Börnstein Datensammlung, Neue Serie Band III/15a,  
Springer Verlag Berlin (1982)
- /83/ R.W.G. Wyckoff, 'Crystal Structures', John Wiley & Sons Inc. 1994
- /84/ J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.H. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin,  
R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Serge, K. Zhang, S. Kleefisch,  
Phys. Rev. B 36, 3608 (1987)
- /85/ H.P. Klug, L.E. Alexander, 'X-ray diffraction procedures',  
John Wiley & Sons Inc. 1974
- /86/ T. Burmann, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, INFP 1993
- /87/ A. Linz und K. Herrington, J. Chem. Phys. 28, 824 (1958)
- /88/ R. Heidinger, Forschungszentrum Karlsruhe IMF 1, Durchführung der  
HF-Untersuchung an der CeO<sub>2</sub>-Sinterkeramiktablette
- /89/ R. Heidinger, zur Veröffentlichung eingereicht bei  
Materials Science and Engineering B
- /90/ E.K. Hollmann, O.G. Vendik, A.G. Zaitsev und B.T. Melekh,  
Supercond. Sci. Technol. 7, 609 (1994)
- /91/ M.W. Denhoff, P.D. Grant und J.P. McCaffrey, Can. J. Phys. 70, 1124 (1992)
- /92/ W. Jansen, 'Streifenleiter und Hohlleiter', Hüthig Buch Verlag Heidelberg 1992
- /93/ G.L. Skofronick, A.H. Carim, S.R. Foltyn und R.E. Muenchausen,  
J. Mater. Res. 8, 2785 (1993)
- /94/ M. Lorenz, H. Börner, Kooperation im BMBF-Verbund 13N6001,  
4. Zwischenbericht (1994)
- /95/ J.W. Ekin, T.M. Larson, N.F. Bergren, A.J. Nelson, A.B. Swartzlander,  
L.L. Kazmerski, A.J. Panson und B.A. Blankenship,  
Appl. Phys. Lett. 52, 1819 (1988)

## LITERATURVERZEICHNIS

- /96/ S.E. Russek, S.C. Sanders, A. Roshko und J.W. Ekin,  
Appl. Phys. Lett. 64, 3649 (1994)
- /97/ J.W. Ekin, S.E. Russek, C.C. Clickner und B. Jeanneret,  
Appl. Phys. Lett. 62, 369 (1993)
- /98/ M. Klauda, private Mitteilung (1995)
- /99/ C.I.H. Ashby, J. Martens, T.A. Plut, D.S. Ginley und J.M. Phillips,  
Appl. Phys. Lett. 60, 2147 (1992)
- /100/ G. Kästner, D. Hesse, R. Scholz, H. Koch, F. Ludwig, M. Lorenz und H. Kittel,  
Physica C 243, 281 (1995)
- /101/ W. Eidelloth und R.L. Sandstrom, Appl. Phys. Lett. 59, 1632 (1991)
- /102/ W. Prusseit, GAS Workshop, Karlsruhe, Mai 1995
- /103/ H. Kittel, K. Voigtländer, W. Grothe, E. Schmidt, D. Rosowsky, J. Geerk,  
R. Schneider, VDI-TZ-Proceedings zum 3. Statusseminar 'Supraleitung und  
Tieftemperaturtechnik', 139, VDI-Verlag, Düsseldorf 1993
- /104/ H. Kittel, J. Geerk, B. Grothe, W. Grothe, E. Schmidt, K. Voigtländer,  
VDI-TZ-Proceedings zum 4. Statusseminar 'Supraleitung und  
Tieftemperaturtechnik', 105, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994
- /105/ J. Halbritter, zur Veröffentlichung eingereicht bei J. Superconductivity (1995)
- /106/ R. Aidam, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, INFP, August 1995
- /107/ U. Steller, Diplomarbeit Universität Hamburg / Forschungszentrum Karlsruhe,  
INFP, noch nicht abgeschlossen
- /108/ U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort und J.Z. Liu,  
Physica C 162-164, 735 (1989)
- /109/ O. Nakamura, E.E. Fullerton, J. Guimpel und I.K. Schuller,  
Appl. Phys. Lett. 60, 120 (1992)
- /110/ C.H. Stoessel, R.F. Bunshah, S. Prakash und H.R. Fetterman,  
J. Superconductivity 6, 1 (1993)

## LITERATURVERZEICHNIS

- /111/ U. Jeschke, R. Schneider, G. Ulmer und G. Linker, *Physica C* 243, 243 (1995)
- /112/ T. Burmann, J. Geerk, O. Meyer, R. Schneider und G. Linker, *Solid State Comm.* 90, 599 (1994)
- /113/ G. Linker, T. Burmann, J. Geerk, U. Jeschke, O. Meyer, F. Ratzel, J. Reiner, R. Schneider und R. Smithey, 'Superconductivity and Superconducting Materials Technologies', ed. P. Vincenzini, Techna Srl, 571 (1995)
- /114/ J. Ye und K.K. Nakamura, *Phys. Rev. B* 48, 7554 (1993)
- /115/ N.G. Chew, J.A. Edwards, R.G. Humphreys, J.S. Satchell, S.W. Goodyear, B. Dew, N.J. Exon, S. Hensen, M. Lenkens, G. Müller und S. Orbach-Werbig, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 5, 1167 (1995)
- /116/ J.R. Gavaler, J. Talvacchio und R.W. Weinert, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 5, 1173 (1995)
- /117/ J. Halbritter, *Phys. Rev. B* 48, 9735 (1993)
- /118/ J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, Q. Li, R.L. Wang und X.X. Xi, *Physica C* 162-164, 837 (1989)
- /119/ T. Jacobs, S. Shridar, C.T. Rieck, K. Scharnberg, T. Wolf und J. Halbritter, eingereicht bei *J. Phys. Chem. Solids*, April 1995