

Korngrenzen-Tunnelspektroskopie  
am elektronendotierten  
Kupratsupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von  
Michael Wagenknecht  
aus Wriezen

2008

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 2008  
Dekan: Prof. Dr. N. Schopohl  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Kleiner  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Schopohl

# Kurzfassung

Der elektronendotierte Kupratsupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  wurde durch elektrische Transportmessungen bei tiefen Temperaturen  $T$  bis zu 5 K und hohen Magnetfeldern  $B$  bis zu 16 T untersucht. Dazu wurden auf Bikristall-Substraten mit künstlichen Korngrenzen durch Molekularstrahlepitaxie und Mikrostrukturierung Dünnschicht-Tunnelkontakte hergestellt. Die Charakterisierung erfolgte durch Messungen des spezifischen Widerstands der Dünnschichten, sowie der Tunnelleitfähigkeit von Quasiteilchen über die Korngrenzen.

Mit diesen Messungen konnte eine unkonventionelle Symmetrie des Ordnungsparameters in  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  nachgewiesen werden. Außerdem wurde gezeigt, dass sich die Tunnelleitfähigkeit als Messgröße für das obere kritische Feld  $B_{c2}(T)$  einsetzen lässt. Damit wurde für  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ein Wert von  $B_{c2}(0) \approx 24$  T gefunden, der etwa dreimal so hoch ist, wie der bisher bekannte Wert für  $B_{c2}(0)$  in diesem Material. Mit dieser Beobachtung konnte gezeigt werden, dass die supraleitende Phase im  $B - T$ -Phasendiagramm einen deutlich größeren Raum einnimmt und insbesondere eine *Pseudogap*-Phase in  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  entweder gar nicht vorliegt, oder nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich.

Neben dem Tunneln von Quasiteilchen wurde auch das Cooper-Paar-Tunneln in kleinen Magnetfeldern untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass der kritische Strom über die Korngrenzen abhängt vom Hersteller der Bikristall-Substrate.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Thema . . . . .	1
1.2	Zielsetzung und Gliederung . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Supraleitung . . . . .	5
2.1.1	Allgemeine Eigenschaften der Supraleitung . . . . .	5
2.1.2	Supraleitung in den Kupraten . . . . .	15
2.2	Tunnelmodelle . . . . .	25
2.2.1	Quasiteilchen-Tunneln . . . . .	26
2.2.2	Cooper-Paar-Tunneln . . . . .	34
2.2.3	SNS Kontakte . . . . .	42
2.2.4	Korngrenzenkontakte . . . . .	42
2.3	Experimente mit $n$ -dotierten Kupraten . . . . .	46
2.3.1	Zur Symmetrie des Ordnungsparameters . . . . .	47
2.3.2	Zur Bestimmung von $B_{c2}$ . . . . .	53
2.3.3	Zum Pseudogap . . . . .	54
2.3.4	Schlussfolgerung . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Probenpräparation und Messtechnik</b>	<b>57</b>
3.1	Probenherstellung . . . . .	58
3.1.1	Herstellung der LCCO-Dünnschichtproben . . . . .	58
3.1.2	Strukturierung der LCCO-Dünnschicht-SQUIDS . . . . .	63
3.2	Messtechnik . . . . .	68
3.2.1	Niederfeldmessungen . . . . .	68
3.2.2	Hochfeldmessungen . . . . .	69
3.2.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	74

---

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>83</b>
4.1	Niederfeldmessungen . . . . .	83
4.1.1	Charakterisierung des Cooper-Paar-Tunnels . . . . .	83
4.1.2	Spezielle Ergebnisse . . . . .	87
4.1.3	Messung an den Tetrakristallen . . . . .	91
4.2	Hochfeldmessungen . . . . .	94
4.2.1	Spezifischer Widerstand der LCCO-Dünnschichten . . . . .	94
4.2.2	Differentielle Leitfähigkeit der LCCO-Korngrenzenkontakte . . . . .	99
4.2.3	Verschwinden des ZBCP . . . . .	119
4.2.4	Übergang in die normale leitende Phase . . . . .	125
4.2.5	Shinkosha-Proben . . . . .	129
4.3	Schlussdiskussion . . . . .	134
4.3.1	ZBCP als Zeichen der $d$ -Wellen-Symmetrie . . . . .	134
4.3.2	$B_{c2}$ -Problematik . . . . .	135
4.3.3	Pseudogap . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>
	<b>Anhang</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>MBE-Prozess</b>	<b>145</b>
<b>B</b>	<b>Maskengeometrie</b>	<b>147</b>
<b>C</b>	<b>Kenngrößen der LCCO-Korngrenzenkontakte</b>	<b>151</b>
<b>D</b>	<b>Messdaten aus Garching</b>	<b>153</b>
<b>E</b>	<b>Formeln</b>	<b>169</b>
<b>F</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>173</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>175</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation und Thema

Mehr als zwanzig Jahre sind seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in den Kupferoxiden (Kupraten) vergangen. Seitdem wurden einige theoretische Ansätze zur Erklärung des Phänomens entwickelt und viele experimentelle Methoden verfeinert<sup>1</sup>. Dennoch konnte bis heute nicht geklärt werden, wie die Supraleitung bei Temperaturen auftreten kann, die weit über denen liegen, die zuvor mit dem Phänomen Supraleitung assoziiert worden waren.

Obwohl die Kuprate mittlerweile zu den am besten untersuchten Materialien in der Festkörperphysik gehören, gelang es nicht, ihren Geheimnissen bis ins Letzte auf den Grund zu gehen. Da nach anfänglich großen Erfolgen die Entwicklung auf diesem Gebiet weniger rasch voranschritt, flaute das zuvor überwältigende Interesse an den Kupraten im Laufe der Jahre ab. Dies führte einige Autoren zu einer sehr pessimistischen Sicht auf die Zukunft des Gebiets [Lau04, San06].

Ungeachtet dieser Aussichten werden weiterhin neue Erkenntnisse über die Kuprate gewonnen und die experimentelle Basis an reproduzierbaren Daten nimmt zu. Deshalb ist die Hoffnung berechtigt, dass es eines Tages gelingen wird, die Ursachen dieser Hochtemperatur-Supraleitung zu verstehen und vielleicht sogar anhand einer soliden Theorie einen Wegweiser hin zur Supraleitung bei Raumtemperatur zu erhalten.

---

<sup>1</sup>Eine Übersicht dazu findet sich in der Ausgabe März 2006 von *Nature Physics*.

Zwar ist die Aussicht auf Supraleitung ohne Kühlung durch den Überschwang der frühen Jahre nach Entdeckung der Kuprate und die darauf folgende Ernüchterung mittlerweile sehr trübe. Dennoch sollte man sich vor Augen führen, welche positiven Auswirkungen ein solches Phänomen und die darauf aufbauende Technologie für die Menschheit hätte<sup>2</sup>. Zusätzlich zum zweckfreien Wunsch nach Erkenntnis stellen diese Zukunftsträume eine hinreichende Motivation für die Beschäftigung mit den Hochtemperatur-Supraleitern dar.

In dieser Arbeit ging es um eine spezielle Klasse dieser Kuprate, nämlich solche, bei denen die Ladungsträger der Supraleitung Elektronen sind. An diesen Materialien wurde weit weniger geforscht, als an den Kupraten, bei denen Löcher die supraleitenden Ladungsträger bilden<sup>3</sup>.

Dies hatte zwei Gründe:

Zum einen waren diese auch als  $n$ -dotierte Kuprate bezeichneten Materialien deutlich schwieriger herzustellen. Dies lag vor allem an einem dabei notwendigen Reduktionsschritt, dessen Bedeutung für die Supraleitung erst in jüngster Zeit geklärt werden konnte [Kan07].

Zum anderen schienen diese Materialien lange Zeit deutlich weniger spannend in dem Sinne, dass ihre Eigenschaften eher auf eine Supraleitung im klassischen Sinne hindeuteten.

Bei beiden Punkten gab es in den letzten Jahren neue Entwicklungen, die das Interesse an den  $n$ -dotierten Kupraten neu entfachte. So gelang es, Dünnschichten eines solchen Materials, nämlich der Lanthan-Cer-Kupferoxid-Verbindung  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (kurz LCCO) in hoher Qualität mit einer Übergangstemperatur  $T_c$  von bis zu 30 K herzustellen [Nai00]. Damit war der Weg eröffnet für neue Proben, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden.

In der Diskussion über die Eigenschaften der  $n$ -dotierten Kuprate gab es neue Impulse vor allem dadurch, dass sich in den letzten Jahren die Anzeichen dafür mehrten, dass auch hier die Supraleitung unkonventionell ist. Dies meint hier, dass der Drehimpulszustand des supraleitenden Kondensats nicht Null ist.

Insbesondere beim oben genannten LCCO war dies jedoch noch umstritten, vor allem hinsichtlich der fehlenden Beobachtung einer erhöhten Zustandsdichte der ungepaarten Elektronen bei der Fermi-Energie. Dieser

---

<sup>2</sup>Um nur einige Schlagwörter zu nennen: Verlustfreier Stromtransport, Hochfeldmagnete mit vielfältigen medizinischen Anwendungen, Vermeidung von Reibung in Maschinen aller Art durch Levitation, supraleitende Detektoren und Schaltkreise. . .

<sup>3</sup>Ein solches auch als  $p$ -dotiertes Kuprat bezeichnetes Material ist z. B.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Effekt, der nur bei unkonventionellen Supraleitern auftritt, lässt sich als Maximum in der Leitfähigkeit über einen Tunnelkontakt bei Spannung Null nachweisen und wird als *zero bias conductance peak* (kurz ZBCP) bezeichnet. In dieser Arbeit konnte ein ZBCP in einer Vielzahl von LCCO-Tunnelkontakten nachgewiesen werden und somit die unkonventionelle Supraleitung in diesem Material bestätigt werden.

Weiterhin gibt es immer noch Diskussionen darüber, wie sich das obere kritische Feld der Kuprate, also das Magnetfeld, bei dem die Supraleitung zusammenbricht, bestimmen lässt. Hier spielen die  $n$ -dotierten Kuprate den Vorteil ihrer niedrigen  $T_c$ -Werte aus, denn diese führen dazu, dass sich der normalleitende Zustand bei Feldern erreichen lässt, die unter einfachen Laborbedingungen erzeugt werden können<sup>4</sup>. Dennoch ist es notwendig, Messgrößen zu haben, die die Zerstörung der supraleitenden Phase durch ein Magnetfeld eindeutig anzeigen. Es stellte sich im Rahmen dieser Arbeit heraus, dass der bereits erwähnte ZBCP eine solche Messgröße ist. Damit konnte das obere kritische Feld in LCCO über einen großen Temperaturbereich bestimmt werden.

Ein anderes Thema, das bei den Kupratsupraleitern eine große Rolle spielt, ist die Beobachtung einer Energielücke, die eigentlich eine exklusive Eigenschaft des supraleitenden Zustands ist, in der normalleitenden Phase, d. h. oberhalb von  $T_c$ . Ein solches als *Pseudogap* bezeichnetes Phänomen wurde bei den  $p$ -dotierten Kupraten schon kurz nach ihrer Entdeckung gefunden [Tim99]. Bei den  $n$ -dotierten Kupraten wurde ebenfalls ein *Pseudogap* nachgewiesen [Alf03]. Im Gegensatz zum Fall der  $p$ -dotierten Kuprate wurde hier das *Pseudogap* allerdings nur dann beobachtet, wenn die Supraleitung durch hohe Magnetfelder unterdrückt war – ein Verfahren, das natürlich empfindlich von der Größe des oberen kritischen Feldes abhängt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei Magnetfeldern oberhalb des kritischen Feldes, das mit der bereits erwähnten Messmethode bestimmt wurde, keine ausgedehnte *Pseudogap*-Phase mehr zu beobachten war.

## 1.2 Zielsetzung und Gliederung

In dieser Arbeit bestand die Aufgabe, mehr über die supraleitende Phase von LCCO zu erfahren. Dazu wurde vor allem die experimentelle Methode der Tunnelspektroskopie eingesetzt. Zu diesem Zwecke wurden mehrere

---

<sup>4</sup>D. h. Feldstärken bis zu 20 T.

Dünnschichtproben des Materials hergestellt. Mit der Bikristall-Technologie wurde ein Verfahren gewählt, das zu einer wohldefinierten Tunnelbarriere in den Filmen führte. Die Filmherstellung erfolgte im Rahmen einer Kooperation mit den NTT Basic Research Laboratories in Atsugi, Japan, unter der Betreuung von Professor Naito.

Die Tunnelspektroskopie wurde in einem weiten Temperatur- und Magnetfeldbereich durchgeführt. Erstes Ziel dieser Untersuchung war die Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters in LCCO. Dazu existierten bereits Vorarbeiten von B. Chesca [Che03, Che05]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Fragestellung um die Erkundung des  $B - T$ -Phasendiagramms dieses Supraleiters erweitert. Es zeigte sich, dass dazu die Ergebnisse der Tunnelspektroskopie wichtige Hinweise lieferten. Darüber hinaus konnten auch noch Aussagen über die Existenz einer *Pseudogap*-Phase gemacht werden. Damit ergab diese Arbeit eine breite Basis an Daten zu den Eigenschaften der Supraleitung in LCCO.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in drei Kapiteln dargestellt. Zunächst werden in **Kapitel 2** die Grundlagen präsentiert, auf welchen die folgenden zwei Kapitel aufbauen. Dazu zählt eine knappe Aufzählung der charakteristischen Merkmale der Supraleitung, sowie der besonderen Eigenschaften der supraleitenden Kuprate. Außerdem werden die theoretischen Grundlagen, die zur Interpretation von Daten aus der Tunnelspektroskopie nötig sind, beschrieben. Schließlich soll ein Überblick gegeben werden über die bisher zum Thema publizierte Literatur.

Das **Kapitel 3** widmet sich den unmittelbaren Voraussetzungen der durchgeführten Experimente. Zum einen wird hier der Prozess zur Herstellung der Dünnschichten beschrieben, sowie die sich daran anschließende Präparation der eigentlichen Proben. Zum anderen wird ein Überblick gegeben zu den verwendeten Mess- und Auswerteverfahren und den damit verbundenen Fehlern.

In **Kapitel 4** werden schließlich die experimentellen Daten dieser Arbeit vorgestellt. Daran schließt sich eine Diskussion an, in der versucht wird, die Ergebnisse zu interpretieren und in Beziehung zu bekannten Daten zu setzen.

Am Ende erfolgt eine **Zusammenfassung** der gewonnenen Ergebnisse und ein Ausblick auf weitere mögliche Experimente. Einige Tabellen und Abbildungen werden zur besseren Übersicht erst im **Anhang** gezeigt. Im Text werden eine Vielzahl von Abkürzungen verwendet. Diese sind zur besseren Lesbarkeit ebenfalls im Anhang zusammengefasst.

# Kapitel 2

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Experimente und Ergebnisse dieser Arbeit nötigen Grundlagen vorgestellt. Dazu existiert eine Vielzahl von Lehrbüchern und Monographien, auf die für eine tiefgehende Darstellung verwiesen wird (z. B. [dG66, Par69, Tin96, Sch97, Ben03, Ann04, Buc04]).

### 2.1 Supraleitung

#### 2.1.1 Allgemeine Eigenschaften der Supraleitung

##### Grundlegende Tatsachen

Der supraleitende Zustand ist eine thermodynamische Phase, in die bestimmte Materialien unterhalb einer spezifischen, kritischen Temperatur  $T_c$  übergehen. Die Supraleitung wird durch zwei experimentelle Merkmale charakterisiert: (1) Der vollständige Verlust des elektrischen Widerstands und (2) Die vollständige Verdrängung eines äußeren Magnetfeldes (perfekter Diamagnetismus mit<sup>1</sup>  $\chi = -1$ , auch als Meissner-Ochsenfeld-Effekt<sup>2</sup> bezeichnet) unterhalb eines kritischen Feldes  $B_c$ .

Quantenmechanisch wird der supraleitende Zustand als eine kohärente Überlagerung aller supraleitenden Ladungsträger beschrieben, die in einer gemeinsamen Wellenfunktion  $\Psi$  zusammengefasst werden. Bei der Supra-

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit werden durchgängig SI-Einheiten benutzt.

<sup>2</sup>Nach W. Meissner und R. Ochsenfeld, 1933.

leitung handelt es sich also um ein makroskopisches Quantenphänomen. Für den Zusammenhang zwischen der Suprastromdichte  $\vec{j}_s$  und  $\Psi$  gilt:

$$\vec{j}_s = \frac{e^*}{m^*} \hbar \left[ \frac{1}{2i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^*}{\hbar} \vec{A} |\Psi|^2 \right]. \quad (2.1)$$

Hier ist  $e^*$  die Ladung und  $m^*$  die Masse der supraleitenden Ladungsträger,  $\vec{A}$  steht für das magnetische Vektorpotential. Bei allen bisher entdeckten Supraleitern zeigte sich, dass  $e^* = 2e$  und  $m^* = 2m_e$  ( $e$  ist die Elementarladung und  $m_e$  die Elektronenmasse).

Die Supraleitung wird also durch gepaarte Elektronen bzw. Löcher getragen, die so genannten Cooper-Paare<sup>3</sup>. Beim Übergang in die supraleitende Phase kondensieren diese Cooper-Paare und bilden einen kohärenten Quantenzustand. Die entsprechende makroskopische Wellenfunktion  $\Psi$  hat die Form:

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\varphi}. \quad (2.2)$$

Dabei entspricht  $|\Psi_0|^2 = n_s$  der lokalen Dichte der supraleitenden Ladungsträger und  $\varphi$  beschreibt die makroskopische Phase. Wird der Ausdruck für  $\Psi$  in die Gleichung (2.1) eingesetzt, ergibt sich für die Suprastromdichte  $\vec{j}_s$  die Form:

$$\vec{j}_s = n_s \frac{e^*}{m} (\hbar \nabla \varphi - e^* \vec{A}). \quad (2.3)$$

Dieser Ausdruck ist konsistent mit dem kanonischen Impuls  $\vec{p}_{\text{kan}}$  des supraleitenden Kondensats  $\vec{p}_{\text{kan}} = \hbar \vec{k} = m \vec{v} + e^* \vec{A}$  unter Verwendung der Beziehungen  $\vec{k} = \nabla \varphi$  und  $\vec{j}_s = e^* n_s \vec{v}$ .

Die makroskopische Phase des supraleitenden Kondensats zeigt sich experimentell in der Beobachtung von quantisiertem magnetischem Fluss durch einen supraleitenden Ring in Einheiten des Flussquants  $\Phi_0 = h/e^*$  (mit  $e^* = 2e$  ist  $\Phi_0 \approx 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ ). Dies folgt aus Gleichung (2.3) wegen der Bedingung  $\oint \vec{k} d\vec{r} = 2\pi n, n \in \mathbb{Z}$  (bei Integration längs eines geschlossenen Weges darf sich die Phase  $\varphi$  aufgrund der Eindeutigkeit der Wellenfunktion  $\Psi$  nur um ganzzahlige Vielfache von  $2\pi$  ändern). Die Beobachtung der Flussquantisierung mit  $e^* = 2e$  bestätigte die Idee, dass der Suprastrom von gepaarten Elektronen oder Löchern getragen wird.

Die Gleichung (2.1) entspricht dem quantenmechanischen Ausdruck der

<sup>3</sup>Nach L. N. Cooper, 1956 (Nobelpreis 1972).

Stromdichte für ein Teilchen mit der Ladung  $e^*$ , der Masse  $m^*$  und der Wellenfunktion  $\Psi$ , ergänzt um den Einfluss eines magnetischen Feldes über das Vektorpotential  $\vec{A}$ . Ein solcher Zusammenhang lässt sich auch aus der Entwicklung der freien Energiedichte  $f$  im supraleitenden Zustand nach einem Ordnungsparameter  $\Psi_{GL}$  herleiten (siehe Seite 11). Die dahinter stehende Theorie wird nach ihren Entdeckern als Ginzburg-Landau-Theorie (kurz GL-Theorie) bezeichnet<sup>4</sup>.

Eine charakteristische Länge dieser Theorie ist die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi$ . Diese gibt an, auf welcher Längenskala sich die Dichte der Cooper-Paare bzw. die makroskopische Wellenfunktion  $\Psi$  ändern kann. Für die Temperaturabhängigkeit von  $\xi$  gilt:

$$\xi(T) = \frac{\xi(0)}{\sqrt{1 - T/T_c}}. \quad (2.4)$$

### Supraleiter im Magnetfeld

Der bereits erwähnte perfekte Diamagnetismus eines Supraleiters wird durch supraleitende Abschirmströme verursacht, die sich in Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld an der Oberfläche des Supraleiters bilden und sein Inneres feldfrei halten. Im Bereich der Abschirmströme an der Oberfläche kann das Feld in den Supraleiter eindringen und fällt nach innen hin exponentiell ab. Dies geschieht mit einer charakteristischen Länge  $\lambda_L$ , der Londonschen Eindringtiefe. Mit den bereits eingeführten Bezeichnungen kann  $\lambda_L$  als

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 q^2 n_s}} \quad (2.5)$$

definiert werden<sup>5</sup>. Da die Dichte  $n_s$  der supraleitenden Ladungsträger bei Annäherung an  $T_c$  gegen Null geht, folgt aus Gleichung (2.5), dass  $\lambda_L$  bei  $T_c$  divergiert. Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie folgt  $\lambda_L$  der gleichen Temperaturabhängigkeit wie  $\xi$  [siehe Gleichung (2.4)].

Der perfekte Diamagnetismus, der auch als Meissner-Phase bezeichnet wird, ist bis zu einem spezifischen kritischen Magnetfeld  $B_c = B_{c1}$  stabil, oberhalb dessen sich das Material nicht mehr in der supraleitenden

---

<sup>4</sup>Nach V. Ginzburg und L. Landau, 1950 (Nobelpreise für L. L. 1962 und für V. G. (zusammen mit A. J. Leggett und A. A. Abrikosov) 2003).

<sup>5</sup>Diese Länge  $\lambda_L$  wurde im Rahmen der phänomenologischen London-Theorie eingeführt, nach F. und H. London, 1935. Die Gleichung (2.5) lässt sich auch als der wichtige Zusammenhang  $n_s \propto \lambda_L^{-2}$  lesen.

Phase befindet. Dabei hängt  $B_{c1}$  mit  $\lambda_L$  wie folgt zusammen:

$$B_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_L^2}(\ln \kappa + 0,08). \quad (2.6)$$

Hier ist  $\kappa = \lambda_L/\xi$ . Supraleiter, die oberhalb von  $B_{c1}$  normalleitend sind, werden als Typ-I-Supraleiter bezeichnet<sup>6</sup>. Dagegen existiert in Typ-II-Supraleitern die supraleitende Phase auch für Felder oberhalb von  $B_{c1}$ . Ein Magnetfeld  $B > B_{c1}$  kann in Form von normalleitenden Flussschläuchen (Vortizes), die jeweils einen magnetischen Fluss von  $\Phi_0$  tragen, in das Innere des Supraleiters eindringen<sup>7</sup>.

Dann befindet sich der Supraleiter in einer Vortex-Phase, die zwar durch eine dissipative Bewegung der Flussschläuche resistiv sein kann, aber immer noch einen makroskopischen Quantenzustand kohärenter Cooper-Paare darstellt. Auf diese Vortex-Phase wird auf Seite 24 noch genauer eingegangen

Ob sich ein Supraleiter im Magnetfeld wie ein Typ-I oder wie ein Typ-II verhält, entscheidet das materialspezifische Verhältnis  $\lambda_L/\xi$ . Vereinfacht erhält man für  $\lambda_L > \xi$  (genauer  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ) einen Typ-II-Supraleiter, da dann die Bildung einer Grenzschicht zwischen einem normal- und einem supraleitendem Bereich energetisch günstig ist.

In der Vortex-Phase eines Typ-II-Supraleiters dringen mit steigendem äußeren Magnetfeld mehr und mehr Flussschläuche in den Supraleiter ein. Die Vortex-Phase ist stabil bis zu einem spezifischen Feld  $B_{c2}$ , dem oberen kritischen Feld. Dieses hängt mit  $\xi$  über

$$B_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (2.7)$$

zusammen. Dieser Zusammenhang wird im Anhang E hergeleitet. Die Gleichung (2.7) verdeutlicht, dass im Feld  $B_{c2}$  so viele Flussschläuche in den Supraleiter eingedrungen sind, dass ihre normalleitenden Kerne auf einer Längenskala von  $\xi$  überlappen. Dadurch wird der supraleitende Zustand zerstört<sup>8</sup>.

<sup>6</sup>Hier ist das kritische Feld  $B_{c1}$  identisch mit dem thermodynamischen kritischen Feld  $B_{c,th}$ , das sich aus der Differenz der freien Energie  $F$  im normalleitenden und supraleitenden Zustand ergibt:  $B_{c,th}^2 = 8\pi\mu_0(F_n - F_s)$ .

<sup>7</sup>Dies ist zu unterscheiden vom so genannten Zwischenzustand in der Meissner-Phase, in dem aufgrund einer Feldverstärkung durch geometrische Effekte in einem Supraleiter sowohl normal- als auch supraleitende Bereiche existieren können.

<sup>8</sup>Außerdem gilt  $B_{c2} = \sqrt{2}\kappa B_{c,th}$ , was zeigt, dass mit dem Wert  $\kappa = 1/\sqrt{2}$  zwischen Typ-I und Typ-II Supraleitern unterschieden werden kann.

An einer dünnen Schicht in der Größenordnung von  $\xi$  an der Oberfläche des Supraleiters kann die supraleitende Phase auch für  $B > B_{c2}$  noch stabil sein bis zu einem dritten kritischen Feld  $B_{c3} \approx 1,7 \times B_{c2}$  [dG66].

Alle drei kritischen Magnetfelder hängen von der Temperatur ab, wobei  $B_c(T)$  jeweils eine von einem Maximalwert  $B_c(0)$  aus monoton fallende Kurve beschreibt mit  $B_c(T_c) = 0$ . Für  $B_{c1}(T)$  eines Typ-I-Supraleiters gilt nahe  $T_c$  der empirische Ausdruck:

$$B_{c1}(T) = B_{c1}(0) \cdot [1 - (T/T_c)^2]. \quad (2.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Felds  $B_{c2}$  folgt nach Gleichung (2.7) dem Verlauf von  $\xi^{-2}(T)$ , woraus sich nach Gleichung (2.4) eine lineare  $B_{c2}(T)$ -Abhängigkeit ergibt. Dies gilt aber nur in der Nähe von  $T_c$ . Für  $T/T_c \ll 1$  krümmt  $B_{c2}$  stärker als linear und sättigt für  $T \rightarrow 0$  K auf  $B_{c2}(0)$  mit:

$$B_{c2}(0) \approx 0,7 \cdot T_c \left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c}. \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c}$  die Steigung der  $B_{c2}(T)$ -Kurve knapp unterhalb von  $T_c$ . Der Zusammenhang aus (2.9) wurde im Rahmen der WHH-Theorie<sup>9</sup> gefunden [Wer69]. Die WHH-Theorie gilt für Supraleiter mit einer sphärischen Fermi-Fläche und betrachtet die Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes sowohl mit der Bahnbewegung [Hel66], als auch mit dem Spin der Elektronen [Wer66]. Der paarbrechende Effekt eines Magnetfeldes auf den Spin-Singulett-Zustand der Cooper-Paare ist mit einem kritischen Feld  $B_p$  verknüpft, für das näherungsweise gilt:

$$B_p = \frac{\Delta(0)}{\sqrt{2}\mu_B} \approx 1,84 \cdot T_c. \quad (2.10)$$

Die Näherung in Gleichung (2.10) folgt mit dem BCS-Resultat aus Gleichung (2.12) (siehe Seite 10), wobei der Vorfaktor die Einheit [T/K] hat. Das Feld  $B_p$ , das auch als paramagnetisches kritisches Feld bezeichnet wird, stellt eine Art obere Grenze für  $B_{c2}$  dar, da bei Erreichen von  $B_p$  die Zeeman-Aufspaltung der Elektronen so groß ist, dass die Spin-Singulett-Kopplung der Cooper-Paare zerstört wird<sup>10</sup>.

Für  $d$ -Wellen-Supraleiter (siehe Seite 14) ergeben sich für die Gleichungen (2.9) und (2.10) kleine Änderungen an Vorfaktoren [siehe z. B. [Yan98] für

<sup>9</sup>Nach N. R. Werthamer, E. Helfand und P. C. Hohenberg.

<sup>10</sup>Es gibt aber auch Supraleiter, deren  $B_{c2}$  weit oberhalb des  $B_p$ -Limits liegt.

Gleichung (2.10)]. Zudem werden die Gleichungen geringfügig modifiziert, wenn statt Supraleitern mit sphärischen Fermi-Flächen solche mit zylindrischen Fermi-Flächen (siehe Seite 16) betrachtet werden [Dah03].

### Existenz einer Energielücke

Neben den Cooper-Paaren existieren in der supraleitenden Phase für  $T > 0$  auch ungepaarte Ladungsträger, die als Quasiteilchen beschrieben werden. Dieser Begriff wurde von L. Landau zur Beschreibung starker Elektron-Elektron-Wechselwirkungen eingeführt. Diese Quasiteilchen lassen sich als Anregungen aus dem Grundzustand der Cooper-Paare bei der Fermi-Energie verstehen. Für eine solche Anregung muss eine Energie von mindestens  $2\Delta$  aufgebracht werden. Daraus ergibt sich, dass die Quasiteilchen durch eine Energielücke  $\Delta$  von den gepaarten Elektronen getrennt sind. Dadurch wird beim Übergang in die supraleitende Phase die Zustandsdichte  $N$  der Quasiteilchen verändert und es ergibt sich:

$$N_s(E) = N_n(0) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}. \quad (2.11)$$

Hier ist  $N_n$  die Zustandsdichte der Quasiteilchen im Normalzustand für  $T > T_c$ , die als konstant im Bereich der Fermi-Energie  $E_F = 0$  angenommen wird. Die Energielücke  $\Delta$  ist eine charakteristische Größe eines jeden Supraleiters<sup>11</sup>.

Ihre Vorhersage war ein großer Erfolg der BCS-Theorie<sup>12</sup>. In dieser mikroskopischen Theorie wurde mit Methoden der Vielteilchentheorie erstmals der Grundzustand eines Cooper-Paar-Kondensats, das aufgrund einer attraktiven Wechselwirkung entsteht, beschrieben<sup>13</sup>. Die BCS-Theorie lieferte einen Zusammenhang zwischen der Energielücke  $\Delta$  und der kritischen Temperatur  $T_c$  der Form

$$\Delta(0) = 1,76 \cdot k_B T_c, \quad (2.12)$$

sowie für die Temperaturabhängigkeit der Energielücke  $\Delta(T) = \Delta(0)$  für  $T \ll T_c$  und

$$\Delta(T) = 1,74 \cdot \Delta(0) \sqrt{1 - T/T_c} \text{ für } T \lesssim T_c. \quad (2.13)$$

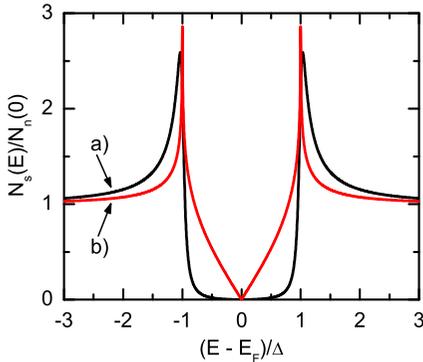
<sup>11</sup>Auf eine mögliche Impulsabhängigkeit der Energielücke wird später eingegangen. Hier soll zunächst der Fall  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta$  (isotrope  $s$ -Welle) betrachtet werden.

<sup>12</sup>Nach J. Bardeen, L. Cooper und J. Schrieffer, 1957 (Nobelpreis 1972).

<sup>13</sup>Für die damals bekannten, konventionellen Supraleiter wurde als Ursache für diese Wechselwirkung eine paarweise Kopplung der supraleitenden Elektronen an die Phononen des Kristallgitters identifiziert.

Bei tiefen Temperaturen ist  $\Delta$  also konstant, bis ab einer gewissen Temperatur die thermische Energie groß genug ist, um Quasiteilchen über die Energielücke anzuregen. Die Zustandsdichte aus Gleichung (2.11) ist temperaturunabhängig. Aufgrund der endlichen Lebensdauer  $\tau$  der thermisch angeregten Quasiteilchen kommt es jedoch zu einer Verschmierung von  $N_s$  für Energien knapp unterhalb von  $\Delta$ . Dieser Effekt wurde durch die Einführung des so genannten Dynes-Parameters<sup>14</sup>  $\Gamma = \hbar/\tau$  berücksichtigt [ $\Delta \rightarrow \Delta + i\Gamma$  in Gleichung (2.11)]. Darüber hinaus wird  $\Gamma$  als allgemeiner phänomenologischer Parameter benutzt, um die Verschmierung der Zustandsdichte zu beschreiben, unabhängig von der tatsächlichen Ursache der Verschmierung<sup>15</sup>.

In Abbildung 2.1 a) ist ein Graph der Zustandsdichte nach Gleichung (2.11) gezeigt. Man sieht, dass innerhalb der Energielücke keine Quasi-



**Abbildung 2.1:** Normierte Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter: **a)** mit  $s$ -Wellensymmetrie des Ordnungsparameters nach Gleichung (2.11) mit  $\Gamma = 0,05\Delta$  **b)** mit  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters nach Gleichung (2.17) (siehe Seite 15).

teilchen existieren, bis auf einen kleinen Anteil nahe  $\Delta$ , der durch den Dynes-Parameter  $\Gamma$  modelliert wurde. Die Zustände, die für  $T > T_c$  bei  $|E| < \Delta$  lagen, treten bei  $T < T_c$  direkt oberhalb von  $|E| = \Delta$  auf, wodurch sich bei dieser Energie jeweils ein Maximum in der Zustandsdichte bildet. Diese Maxima bei  $E_F - \Delta$  und  $E_F + \Delta$  werden als Kohärenzmaxima bezeichnet.

### Symmetrie des Ordnungsparameters

Der Übergang in die supraleitende Phase wurde von V. Ginzburg im Rahmen der Landau-Theorie der Phasenübergänge untersucht. Daraus ergab

<sup>14</sup>Nach R. C. Dynes [Dyn78].

<sup>15</sup>Siehe [Zas03, S. 596].

sich die bereits erwähnte GL-Theorie. Zur Beschreibung der supraleitenden Phase dient hier ein komplexer Ordnungsparameter  $\Psi_{GL}$ . Oberhalb von  $T_c$  ist  $\Psi_{GL} = 0$ , während für  $T < T_c$  der Ordnungsparameter durch seinen Betrag und seine Phase beschrieben wird.

Von L. P. Gor'kov konnte gezeigt werden, dass sich die GL-Theorie als Grenzfall der BCS-Theorie ergibt und dass  $\Psi_{GL}$  der bereits erwähnten makroskopischen Paarwellenfunktion [Gleichung (2.2)] des supraleitenden Kondensats entspricht<sup>16</sup>. Daher wird in den folgenden Ausführungen  $\Psi$  synonym mit  $\Psi_{GL}$  gebraucht.

Die makroskopische Phase  $\varphi$  des Ordnungsparameters bricht für  $T < T_c$  die Eichsymmetrie, die im Normalzustand einer invarianten Drehung von  $\Psi$  entspricht. Wird beim Übergang in die supraleitende Phase keine weitere Symmetrie gebrochen, spricht man von konventioneller Supraleitung. Unkonventionelle Supraleitung liegt vor, wenn neben der Eichsymmetrie noch weitere Symmetrien gebrochen sind. In diesem Fall können sowohl die Phase als auch die Amplitude des Ordnungsparameters Variablen im Impulsraum ( $\mathbf{k}$ -Raum) sein.

Die Symmetrie von  $\Psi$  im  $\mathbf{k}$ -Raum hängt direkt mit dem Drehimpulszustand der Cooper-Paare zusammen, deren kohärente Überlagerung ja gerade durch  $\Psi$  beschrieben wird. Bei den meisten Supraleitern<sup>17</sup> bildet ein Cooper-Paar ein antisymmetrisches Spin-Singulett mit dem Gesamtspin  $S = 0$ . Eine solche  $S = 0$  Paarung der Elektronen lässt sich mit Kernspinresonanz-Messungen durch die Unterdrückung des *Knight-Shifts* unterhalb von  $T_c$  nachweisen.

Der Ortsanteil der Paarwellenfunktion  $\Psi$  muss also eine symmetrische Funktion sein, da aufgrund des Pauliprinzips  $\Psi$  eine antisymmetrische Funktion sein muss. Für die Drehimpulsquantenzahl kommen also als die kleinsten möglichen Werte  $L = 0$  und  $L = 2$  in Frage. Diese werden in Anlehnung an die Atomphysik als *s*-Wellen- und *d*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters bezeichnet.

Die Energielücke  $\Delta$  aus der BCS-Theorie ist proportional zu  $|\Psi|$ . Daher entspricht die Symmetrie von  $\Psi(\mathbf{k})$  der von  $\Delta(\mathbf{k})$ . Die möglichen Symmetrien von  $\Delta$  werden durch die Kristallsymmetrie des entsprechenden Supraleiters eingeschränkt. Für den häufig auftretenden Fall eines tetrago-

---

<sup>16</sup>Die Ableitung der GL-Theorie aus der BCS-Theorie mithilfe der Methode der Greenschen Funktionen von L. P. Gor'kov wird z. B. in [Wer69, S. 328 ff.] erläutert.

<sup>17</sup>In einigen Supraleitern wie z. B.  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  wurde dagegen eine Spin-Triplett Paarung der Cooper-Paare nachgewiesen. Die kleinstmöglich erlaubte Symmetrie des Ortsanteils der Paarwellenfunktion entspricht dann einem Drehimpuls  $L = 1$ .

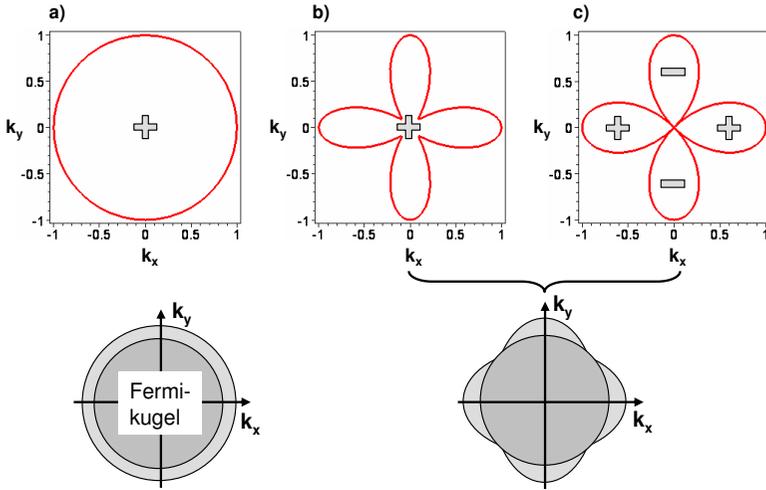
nalen Gitters mit einer  $D_{4h}$ -Symmetrie (Schönflies-Notation) sind folgende Symmetrien des Ordnungsparameters  $\Psi$  möglich<sup>18</sup>:

$$\text{isotrope } s\text{-Welle: } \Psi(\theta) = \Psi_0, \quad (2.14)$$

$$\text{anisotrope } s\text{-Welle: } \Psi(\theta) = \frac{\Psi_0}{1+\gamma} [\cos(4\theta) + \gamma], \gamma \geq 1, \quad (2.15)$$

$$d\text{-Welle: } (d_{x^2-y^2}): \Psi(\theta) = \Psi_0 \cos(2\theta). \quad (2.16)$$

Hierbei gibt  $\theta$  den Winkel zwischen  $k_x$  und der jeweiligen Richtung im  $\mathbf{k}$ -Raum an. Die verschiedenen Symmetrien sind in Abbildung 2.2 gezeigt.



**Abbildung 2.2:** Verschiedene Symmetrien der Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{k})$  (Ordnungsparameter) im  $\mathbf{k}$ -Raum: **a)** isotrope  $s$ -Welle nach Gleichung (2.14), **b)** anisotrope  $s$ -Welle nach Gleichung (2.15) mit  $\gamma = 1, 3$  und **c)**  $d$ -Welle ( $d_{x^2-y^2}$ ) nach Gleichung (2.16). Darunter sind schematisch die entsprechenden Formen der Energieklücke  $\Delta(\mathbf{k})$  gezeigt, wobei der Betrag von  $\Delta$  gegenüber der Fermi-Energie  $E_F$  stark vergrößert dargestellt ist.

Die isotrope  $s$ -Welle beschreibt einen Ordnungsparameter, der im  $\mathbf{k}$ -Raum konstant ist. Entsprechend ist auch die Energieklücke  $\Delta_0$  von  $\mathbf{k}$  unabhängig.

<sup>18</sup>Das heißt, diese Funktionen bilden irreduzible Darstellungen der  $D_{4h}$ -Symmetrie [Sca95, Tsu00a, vH95, Kle00].

Bei einem Ordnungsparameter mit der anisotropen  $s$ -Wellen-Symmetrie ändert sich die Amplitude von  $\Delta$  in Abhängigkeit von  $\mathbf{k}$  und kann für bestimmte Richtungen im  $\mathbf{k}$ -Raum sogar verschwinden. Gleiches gilt für die  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie, allerdings kommt es hier zusätzlich zu einem Vorzeichenwechsel in der Phase von  $\Psi$ .

Neben den Symmetrien aus (2.14–2.16) gibt es noch die Möglichkeit von gemischten Symmetrien der Form  $d_{x^2-y^2} + ix$ , wobei  $x$  eine subdominante Komponente mit  $x = s$  oder  $x = d_{xy}$  darstellt. Die  $d_{xy}$ -Symmetrie hat die gleiche funktionale Form wie die  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie, allerdings um  $45^\circ$  verdreht. Für ein orthorhombisches Kristallgitter können zudem auch reelle Kombinationen von  $s$ -Wellen- und  $d$ -Wellen-Symmetrie existieren<sup>19</sup>.

Insbesondere bei den  $n$ -dotierten Kupraten wird in letzter Zeit auch eine nichtmonotone  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie diskutiert [Blu02, Dag07]. Eine solche Symmetrie weicht von der  $\cos(2\theta)$ -Form ab und hat die maximale Energielücke  $\Delta_0$  im  $\mathbf{k}$ -Raum nicht mehr entlang der Kristallachsen.

**Merkmale der  $d$ -Wellen-Symmetrie** Für einen Supraleiter mit einer anisotropen Symmetrie des Ordnungsparameters ist die Energielücke im  $\mathbf{k}$ -Raum nicht konstant. Insbesondere treten bei einer  $d$ -Wellen Symmetrie Nullstellen in  $\Delta(\mathbf{k})$  auf, d. h. es gibt Richtungen im  $\mathbf{k}$ -Raum, in denen die Zustandsdichte der Quasiteilchen keine Energielücke aufweist. Je nach Art der  $d$ -Wellen-Symmetrie ( $d_{x^2-y^2}$  oder  $d_{xy}$ ) liegen diese Nullstellen entlang der Richtungen von  $\mathbf{k}_a$  und  $\mathbf{k}_b$  oder senkrecht dazu .

Für die folgenden Betrachtungen wird sich von den möglichen  $d$ -Wellen-Symmetrien des Ordnungsparameters nur noch die  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie als relevant erweisen. Deshalb werden ab jetzt die Bezeichnungen  $d$ -Wellen-Symmetrie und  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie synonym gebraucht.

Die Anisotropie der Energielücke im  $\mathbf{k}$ -Raum hat Auswirkungen auf die Zustandsdichte der Quasiteilchen, da an den Nullstellen von  $\Delta$  Quasiteilchen schon bei  $T = 0$  angeregt werden können. Für Gleichung (2.11) gilt also  $\Delta = \Delta(\vec{k})$  und insbesondere für die  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie gilt  $\Psi(\mathbf{k}) = \Psi_0 \cos(2\theta)$ . Die Zustandsdichte im gesamten  $\mathbf{k}$ -Raum ergibt sich durch Integration von Gleichung (2.11) über den Winkel  $\theta$ . Dafür wurde von

---

<sup>19</sup>Dies wurde z. B. für YBCO (siehe Abschnitt 2.1.2) diskutiert, für das eine Symmetrie der Form  $(1 - \epsilon)d + \epsilon s$  vorgeschlagen wurde ( $0 < \epsilon < 1$ ).

[Won94] eine Näherungslösung angeben:

$$N_s(E)/N_n(0) = \begin{cases} \frac{2}{\pi}xK(x) & \text{für } x \leq 1 \\ \frac{2}{\pi}K(x^{-1}) & \text{für } x > 1. \end{cases} \quad (2.17)$$

Dabei ist  $K$  das vollständige elliptische Integral und  $x = E/\Delta$ . In der Abbildung 2.1 b) ist die nach Gleichung (2.17) bestimmte Zustandsdichte eines Supraleiters mit  $d$ -Wellen-Symmetrie gezeigt.

Zusätzlich zur Anisotropie von  $\Delta$  ändert sich im Fall einer  $d$ -Wellen-Symmetrie auch die Phase von  $\Psi$  bei Drehung um  $90^\circ$  um  $\pi$ . Dies hat Auswirkungen auf eine Vielzahl von experimentell zugänglichen Eigenschaften eines Supraleiters. In Abschnitt 2.3.1 werden einige für diese Arbeit relevanten Experimente aufgezählt.

### 2.1.2 Supraleitung in den Kupraten

Das Phänomen Supraleitung tritt in einer Vielzahl von Materialien<sup>20</sup> auf: in Elementen wie z. B. Nb ebenso wie in komplexen Stoffen wie z. B. der in dieser Arbeit untersuchten Lanthan-Cer-Kupferoxid-Verbindung. Diese gehört zu den Kupratsupraleitern, die im Vergleich zu anderen Supraleitern wie z. B. dem bereits erwähnten Nb eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften aufweisen, die im Folgenden erläutert werden.

#### Kritische Temperatur $T_c$

Zum ersten Mal wurde die Supraleitung 1911 in Quecksilber bei einem  $T_c$  von etwa  $4,2\text{ K}$  nachgewiesen<sup>21</sup>. In den folgenden Jahrzehnten wurde eine ganze Reihe von supraleitenden Elementen und auch Verbindungen gefunden, unter denen  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  mit  $T_c = 23\text{ K}$  die höchste kritische Temperatur aufweist. Materialien mit noch höherem  $T_c$  wurden erst im Jahre 1986 entdeckt<sup>22</sup>.

Dabei handelt es sich um Kupferoxide (Kuprate), die aus  $\text{CuO}_2$ -Schichten aufgebaut sind, in Verbindung mit Elementen aus den Erdalkalimetallen und den seltenen Erden wie z. B. Y, Ba, La, und Ce. Das  $T_c$  dieser Kuprate liegt je nach Verbindung bei bis zu  $135\text{ K}$ . Deshalb wurden die Kuprate auch als Hochtemperatursupraleiter (kurz HTSL-Kuprate) bezeichnet.

<sup>20</sup>Auch nahezu 100 Jahre nach der Entdeckung der Supraleitung werden weiterhin neue supraleitende Verbindungen entdeckt.

<sup>21</sup>H. K. Onnes, Nobelpreis 1913.

<sup>22</sup>J. G. Bednorz und K. A. Müller, 1986 (Nobelpreis 1987).

Diese Bezeichnung ist allerdings irreführend, da zum einen mittlerweile Supraleiter ohne Kupfer mit verhältnismäßig hohem  $T_c$  entdeckt wurden (z. B.  $\text{MgB}_2$  mit  $T_c = 39 \text{ K}$  [Nag01]) und zum anderen einige der Kuprate erst bei relativ tiefen Temperaturen supraleitend werden.

Häufig werden die HTSL-Kuprate auch als unkonventionelle Supraleiter bezeichnet. Damit sind meist solche Supraleiter gemeint, die eine andere Symmetrie des Ordnungsparameters als die  $s$ -Wellen-Symmetrie aufweisen, wozu insbesondere die Kuprate zählen (siehe Seite 22). Bisweilen werden aber auch nur die Supraleiter mit  $\text{CuO}_2$ -Ebenen als unkonventionell bezeichnet.

### Dotierung und das $T - x$ -Phasendiagramm

Die HTSL-Kuprate bestehen aus  $\text{CuO}_2$ -Schichten, in denen durch Dotierung Ladungsträger erzeugt werden können, die unterhalb von  $T_c$  das supraleitende Kondensat der Cooper-Paare bilden. Zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Schichten liegen isolierende Schichten, die durch die weiteren Elemente der jeweiligen Kupratverbindung gebildet werden.

Daher sind die HTSL-Kuprate hochgradig zweidimensionale Gebilde, was zu einer starken Anisotropie einer Vielzahl von charakteristischen Größen der Supraleitung führt, wie z. B. von  $\xi$  und  $\lambda_L$ . Durch den zweidimensionalen Charakter der Supraleitung weisen die HTSL-Kuprate zweidimensionale, zylindrische Fermi-Flächen auf.

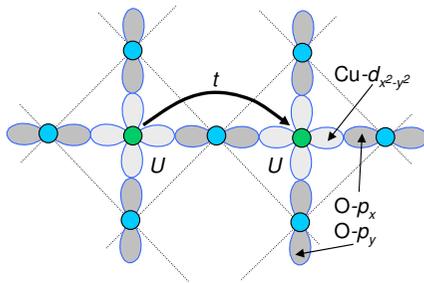
Die elektronischen Eigenschaften der HTSL-Kuprate werden durch ihre Ladungsträgerdichte beeinflusst. Diese lässt sich durch gezielte Dotierung der isolierenden Schichten mit Fremdatomen oder durch die Veränderung des Sauerstoffgehalts der Verbindung beeinflussen.

Der prototypische Kupratsupraleiter<sup>23</sup> geht aus der Verbindung  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  hervor. Dieses Material ist ein antiferromagnetischer Isolator, in dem durch Dotierung, d. h. das teilweise Ersetzen von La mit Atomen eines Elements mit anderer Ionenvaleanz als La, Ladungsträger erzeugt werden können. Die daraus entstehende Verbindung  $(\text{La}, D)_2\text{CuO}_4$  wird mit der Strukturformel  $\text{La}_{2-x}D_x\text{CuO}_4$  bezeichnet, wobei  $D$  für das Dotierelement steht.

---

<sup>23</sup>Daneben gibt es noch eine Vielzahl anderer HTSL-Kuprate, insbesondere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (YBCO) und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (BSCCO). Diese  $p$ -dotierten Kuprate werden durch die Dotierung mit Sauerstoff ( $\delta > 0$ ) supraleitend und können  $T_c$ -Werte bis zu 90 K haben.

**Undotierter Fall** Ausgangsmaterial ist das undotierte  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und den Ionenvalezen  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$ . Die Valenzelektronen des Kupfers liegen im Zustand  $3d^9$  vor, wobei das energetisch höchste besetzte Niveau das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist. Zwischen den einfach besetzten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen von Kupfer und den zweifach besetzten  $p$ -Orbitalen von Sauerstoff bildet sich durch  $p-d$ -Hybridisierung eine kovalente Bindung aus. Dies ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.



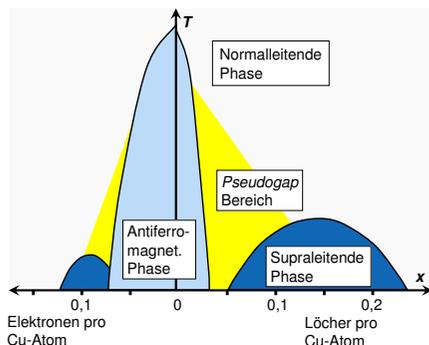
**Abbildung 2.3:** Schema der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in den HTSL-Kupraten mit den Kupfer- und Sauerstoff-Orbitalen.  $U$  steht für Coulomb-Abstoßung von zwei Elektronen am gleichen Kupferplatz,  $t$  für die kinetische Energie des virtuellen Hüpfprozesses (adaptiert aus [Buc04]).

In dieser Konfiguration ist das Energieband gerade zur Hälfte gefüllt und die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen müssten sich wie ein klassisches Metall verhalten (siehe z. B. [Czy04, S. 99]). Dabei würden die Elektronen versuchen, durch Delokalisierung ihre kinetische Energie abzusenken. Diese Delokalisierung wird aber durch eine starke Coulomb-Abstoßung  $U$  der Elektronen untereinander verhindert, so dass die Elektronen am Kupfer lokalisiert bleiben. Daher sind die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen isolierend und nicht metallisch. Ein solcher Metall-Isolator-Übergang wurde theoretisch erstmals von N. Mott beschrieben, und der entsprechende isolierende Fall als Mott-Isolator.

In diesem Zustand ist immer noch ein virtueller Hüpfprozess der Elektronen zwischen verschiedenen Kupferzuständen möglich. Die damit verbundene kinetische Energie wird mit  $t$  (für *transfer*) bezeichnet. Durch das Pauli-Prinzip stellen sich die am Hüpfprozess beteiligten Elektronenspins antiparallel zueinander ein. Dadurch bildet sich in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ein Spin-Gitter mit antiferromagnetischer Ordnung aus, dessen Néel-Temperatur bei einigen hundert Kelvin liegt.

Daher werden die undotierten Kuprate als antiferromagnetische Mott-Isolatoren bezeichnet. Zur theoretischen Beschreibung eines solchen Zustands dient das Hubbard-Modell. Eine Beschreibung dieses Modells für Supraleiter mit  $d$ -Wellen-Symmetrie liefert z. B. [Sca95].

**Dotierter Fall** In den undotierten Kupraten können durch Dotierung Ladungsträger erzeugt werden, die zu einer Vielzahl von elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften führen. Diese werden in einem  $T - x$ -Phasendiagramm zusammengefasst, wobei  $x$  den Grad der Dotierung angibt. In der Abbildung 2.4 ist ein generisches  $T - x$ -Phasendiagramm für die HTSL-Kuprate gezeigt, das im Folgenden erläutert wird.



**Abbildung 2.4:** Generisches  $T - x$ -Phasendiagramm der  $p$ - und  $n$ -dotierten HTSL-Kuprate, adaptiert aus [Tak07]. Zum *Pseudogap*-Bereich siehe Seite 23.

Wie bei der Dotierung von Halbleitern können sowohl Löcher ( $p$ -Dotierung), als auch Elektronen ( $n$ -Dotierung) als Ladungsträger in die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen eingebracht werden, je nach Ionenvalenz der Dotieratome:

- $p$ -Dotierung:  $\text{La} \rightarrow \text{Sr}$ , also dreiwertiges La wird durch zweiwertiges Sr ersetzt und es entsteht die Verbindung  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO). Hier nimmt das zweiwertige Sr ein Elektron aus der  $\text{CuO}_2$ -Ebene auf, wodurch dort ein Loch zurückbleibt und die  $\text{CuO}_2$ -Ebene  $p$ -dotiert wird.

Das Elektron stammt von den Sauerstoffionen  $\text{O}^{2-}$ , so dass der für die antiferromagnetische Ordnung der Spins nötige Superaustausch zwischen den Kupferplätzen über die Sauerstoffplätze geschwächt wird. Dadurch wird die Spinordnung gestört und mit steigender Dotierung verringert sich die Néel-Temperatur rasch.

- $n$ -Dotierung:  $\text{La} \rightarrow \text{Ce}$ , also dreiwertiges La wird durch vierwertiges Ce ersetzt und es entsteht die bereits erwähnte Verbindung  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO). Hier gibt das vierwertige Ce ein Elektron in die  $\text{CuO}_2$ -Ebene ab, die dadurch  $n$ -dotiert wird. Diese Elektronen gehen auf die Kupferplätze und lösen dadurch die Spinordnung auf, da ein „dotiertes“  $\text{Cu}^{1+}$ -Kupferion ein abgeschlossenes  $d$ -Orbital besitzt (Zustand  $3d^{10}$ ) und dadurch nicht mehr zur

antiferromagnetischen Kopplung beiträgt. Die Néel-Temperatur wird dadurch mit steigender  $n$ -Dotierung verringert, allerdings weniger rapide als im Fall der  $p$ -dotierten Kuprate.

Daraus lässt sich bereits ein Bild des  $T-x$ -Phasendiagramms ableiten: Für geringe Dotierungen mit Löchern oder Elektronen verringert sich die Néel-Temperatur, bis die antiferromagnetische (AF-) Phase schließlich ganz verschwindet. Bei den  $p$ -dotierten HTSL-Kupraten wird die AF-Phase schon bei kleiner Dotierung stark unterdrückt, während bei den  $n$ -dotierten Materialien die AF-Phase erst allmählich verschwindet<sup>24</sup>.

Wird die Zahl der Ladungsträger durch größere Dotierung weiter erhöht, werden die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ab einer charakteristischen Dotierung supraleitend. Erhöht man die Dotierung weiter, steigt das entsprechende  $T_c$ , bis ein maximaler Wert erreicht ist. Dann ist die optimale Dotierung  $x_{max}$  erreicht. Die supraleitenden Phasen mit Dotierungen kleiner bzw. größer  $x_{max}$  werden als unter- bzw. überdotierte Phasen bezeichnet. Für noch höhere Dotierungen verschwindet die Supraleitung wieder und das Kuprat verhält sich wie ein konventionelles Metall.

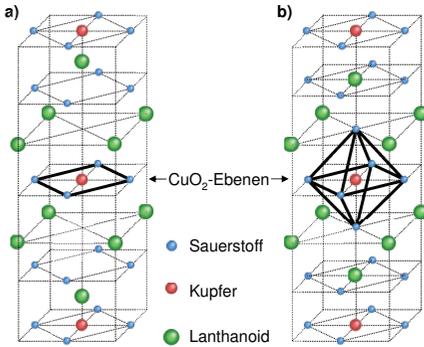
Für LCCO liegt  $x_{max}$  bei etwa 0,1 und entspricht  $T_c \approx 30$  K, während optimal dotiertes LSCO mit  $x_{max} \approx 0,16$  ein  $T_c$  von etwa 40 K hat. Dies zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den  $p$ - und den  $n$ -dotierten Kupraten: Letztere haben ein deutlich kleineres  $T_c$ .

## Kristallstruktur

Die beiden Verbindungen LSCO und LCCO haben beide ein tetragonales Kristallgitter. In der Abbildung 2.5 ist schematisch die Einheitszelle der beiden Verbindungen gezeigt. Die bereits erwähnten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sind gekennzeichnet.

In der Kristallstruktur von  $p$ -dotiertem LSCO ist im Gegensatz zum  $n$ -dotiertem Material ober- und unterhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen je ein zusätzlicher Sauerstoffplatz besetzt. Dieser Sauerstoff wird als apikaler Sauerstoff bezeichnet. In der Einheitszelle des  $p$ -dotierten Materials befinden sich also  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder, während beim  $n$ -dotierten Material  $\text{CuO}_4$ -Ebenen auftreten. Diese beiden Möglichkeiten werden als T-Struktur ( $\text{CuO}_6$ -Oktaeder) und als T'-Struktur ( $\text{CuO}_4$ -Ebenen) bezeichnet. Erst kürzlich ist es gelungen,  $n$ -dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (das allerdings nicht supraleitend war) in der T-Struktur zu erzeugen [Tsu06].

<sup>24</sup>Aktuell wird noch diskutiert, inwieweit eine langreichweitige AF-Ordnung auch noch in der supraleitenden Phase der  $n$ -dotierten Kuprate existiert, siehe z. B. [Das07].



**Abbildung 2.5:** Die verschiedenen Kristallstrukturen von dotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ : a)  $T'$ -Struktur mit  $n$ -Dotierung und b)  $T$ -Struktur mit  $p$ -Dotierung.

## Weitere $n$ -dotierte Kuprate

Neben dem bereits vorgestellten LCCO gibt es noch weitere  $n$ -dotierte Kuprate, die ein ähnliches  $T-x$ -Phasendiagramm wie LCCO haben und die gleiche  $T'$ -Kristallstruktur aufweisen. Diese deshalb auch als  $T'$ -Kuprate bezeichneten Verbindungen entstehen, wenn die Rolle von Lanthan in  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  von einem anderen Lanthanoid  $Ln$  übernommen wird. Die daraus hervorgehenden Materialien lassen sich ebenso wie LCCO mit Cer dotieren und sind für  $Ln = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  und  $\text{Eu}$  supraleitend. Die Verbindung  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ist für alle Dotierungen isolierend [Kro06].

Die Werte für  $T_c$  bei optimaler Dotierung hängen mit dem Radius  $r_{Ln}$  des Lanthanoidions  $Ln^{3+}$  zusammen<sup>25</sup>: Je größer  $r_{Ln}$  ist, desto größer ist  $T_c$  [Nai02]. LCCO hat das höchste  $T_c$ , gefolgt von PCCO mit  $T_c \approx 26 \text{ K}$  und NCCO mit  $T_c \approx 24 \text{ K}$ . Aufgrund dieser  $T_c$ -Werte, und weil sich von PCCO und NCCO leicht einphasige Filme und Einkristalle herstellen lassen, sind diese beiden Materialien innerhalb der  $T'$ -Familie bisher am meisten untersucht worden. Dagegen liegen für LCCO weit weniger Daten vor, da sich von diesem Material erst sehr spät qualitativ hochwertige Filme herstellen ließen und Einkristalle bisher überhaupt nicht. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

## Herstellung der $n$ -dotierten Kuprate

Die  $n$ -dotierten Kuprate  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  mit  $Ln = \text{Pr}, \text{Nd}$  und  $\text{Sm}$  wurden knapp drei Jahre nach der Entdeckung der HTSL-Kuprate gefunden

<sup>25</sup>Bei den Lanthanoiden werden die Ionenradien mit steigender Ordnungszahl kleiner; ein Effekt, der als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet wird.

[Tok89, Tak89].  $(\text{La,Ce})_x\text{CuO}_4$  in T'-Struktur wurde erstmals 1990 synthetisiert, allerdings konnte noch keine Supraleitung nachgewiesen werden [TM90]. Dies gelang erst vier Jahre später [Yam94]. Allerdings wiesen diese LCCO-Einkristalle nur für einen schmalen Cer-Dotierbereich ( $0,065 \leq x \leq 0,080$ ) eine reine T'-Phase auf und die  $\rho(T)$ -Charakteristik zeigte einen stark verbreiterten Übergang ( $\Delta T > 10 \text{ K}$ ).

Es zeigte sich, dass die T'-Phase von LCCO bei den Temperaturen, die für die Synthese von Einkristallen notwendig sind ( $T > 600^\circ\text{C}$ ), nicht stabil ist<sup>26</sup>. Deshalb wurde versucht, LCCO-Filme mittels MBE<sup>27</sup> herzustellen [Nai00]. Die T'-Phase in LCCO wurde dabei auf zwei Arten stabilisiert:

- Durch die Dotierung von La mit Cer, die ohnehin zum Erreichen der supraleitenden Phase notwendig war, erwartete man aufgrund des kleineren Radius der  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen gegenüber den  $\text{La}^{3+}$ -Ionen einen stabilisierenden Effekt zugunsten der T'-Phase.
- Als Substratmaterial wurde  $\text{SrTiO}_3$  (STO) benutzt, dessen  $a$ -Gitterkonstante gegenüber dem Wert der T-Struktur eine größere Fehlanpassung aufweist als gegenüber dem Wert der T'-Struktur. Dadurch erhoffte man sich einen epitaktisch stabilisierenden Effekt zugunsten der T'-Phase.

Damit gelang die Synthese von einphasigen, supraleitenden LCCO-Dünnschichten über einen großen Dotierbereich ( $0,064 \leq x \leq 0,219$ ). Nach der erfolgreichen Synthese von LCCO-Dünnschichten mit MBE gelang es in den darauf folgenden Jahren auch, LCCO-Filme durch gepulste Laserablation und durch eine Sputter-Technik herzustellen [Saw02, Zha04].

**Rolle der Sauerstoffreduktion** Die Dotierung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit Cer alleine führt noch nicht zu Supraleitung in LCCO. Dies gilt ebenso für die anderen Vertreter der T'-Familie. Erst ein sorgfältiger Reduktionsprozess unmittelbar nach der Materialsynthese ermöglicht die Ausbildung der supraleitenden Phase. Die Rolle dieser Sauerstoffreduktion ist derzeit noch umstritten und verschiedene konkurrierende Erklärungen wurden vorgeschlagen [Kan07]:

---

<sup>26</sup>Aus diesem Grund existieren bisher noch keine einphasigen, supraleitenden Einkristalle von LCCO, was eine ganze Reihe von experimentellen Methoden wie z. B. die Neutronenstreuung an LCCO unmöglich macht.

<sup>27</sup>MBE = Molekularstrahlepitaxie, siehe Seite 58.

- Durch die Sauerstoffreduktion werden zusätzliche Elektronen als Ladungsträger erzeugt [Tok89].
- Durch die Sauerstoffreduktion wird apikaler Sauerstoff entfernt, der sich zuvor noch ober- und unterhalb der  $\text{CuO}_4$ -Ebenen der idealen  $T'$ -Struktur der  $n$ -dotierten Kuprate befindet. Dieser zufällig verteilte apikale Sauerstoff sorgt für eine Lokalisierung der Elektronen und zerstört dadurch die Supraleitung [Hig06].
- Die Reduktion entfernt Sauerstoff in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, wodurch die AF-Ordnung zerstört wird und sich die Mobilität der Ladungsträger erhöht [Ric04, Ric07].
- Der Reduktionsprozess behebt Kupferfehlstellen in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und ermöglicht dadurch die Supraleitung [Kan07].

### Mechanismus der Supraleitung in den HTSL-Kupraten

Die Kupratsupraleiter weisen eine Reihe von Besonderheiten gegenüber den Supraleitern ohne  $\text{CuO}_2$ -Ebenen auf. So lassen sich die hohen  $T_c$ -Werte kaum durch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklären, die als Ursache der Supraleitung in vielen anderen Supraleitern identifiziert wurde<sup>28</sup>. Die Beobachtung der Flussquantisierung in Einheiten von  $\Phi_0$  (siehe Seite 6) zeigte, dass auch bei den HTSL-Kupraten Cooper-Paare die Ladungsträger der Supraleitung sind. Stark umstritten war jedoch lange Zeit die Symmetrie des Ordnungsparameters, d. h. der Drehimpulszustand der Cooper-Paare [vH95, Tsu00a].

Für die  $p$ -dotierten HTSL-Kuprate gilt inzwischen eine  $d$ -Wellen-Symmetrie der Form  $d_{x^2-y^2}$  als gesichert<sup>29</sup>. Dagegen wird der Fall der  $n$ -dotierten Kuprate noch immer diskutiert, da eine Vielzahl von Experimenten kontroverse Ergebnisse brachten. In den letzten Jahren verdichteten sich allerdings auch hier die Beweise für eine  $d$ -Wellen-Symmetrie. Die wichtigsten Experimente zur Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters in den  $n$ -dotierten Kupraten sind in Abschnitt 2.3.1 zusammengefasst.

Die Symmetrie des Ordnungsparameters ist ein wichtiger Parameter für

<sup>28</sup>Ob die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den HTSL-Kupraten eine Rolle spielt, wird derzeit viel diskutiert. ARPES-Messungen und Tunnelspektroskopie in BSCCO deuten darauf hin [Gwe04, Lee06], allerdings ist die Interpretation dieser Experimente umstritten [Dou07].

<sup>29</sup>Es werden aber weiterhin mögliche Beimischungen einer  $s$ -Wellen-Komponente diskutiert, siehe [Moe99] für BSCCO und [Yeh01] für YBCO.

mögliche Mechanismen der Cooper-Paarung. Aus der BCS-Theorie ergibt sich ein isotroper,  $s$ -Wellen-symmetrischer Ordnungsparameter, der bei den meisten bis 1986 entdeckten Supraleitern<sup>30</sup>, die sich im Rahmen der BCS-Theorie beschreiben ließen, auch tatsächlich nachgewiesen wurde. Dagegen wird für die Kuprate ein Paarungsmechanismus favorisiert, der auf einer Austauschwechselwirkung zwischen den Kupferplätzen durch Spinfluktuationen beruht. Der Nachweis der  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie unterstützt einen solchen magnetischen Paarungsmechanismus [Sca95].

## Pseudogap

Nicht nur die supraleitende Phase der HTSL-Kuprate erwies sich als ungewöhnlich, auch in der normalleitenden Phase zeigten sich eine Reihe von unvorhergesehenen Eigenschaften. In der BCS-Theorie für konventionelle  $s$ -Wellen Supraleiter ist die Übergangstemperatur  $T_c$  in die normalleitende Phase dadurch charakterisiert, dass die Energielücke  $\Delta$  im Anregungsspektrum der Quasiteilchen verschwindet, was gleichbedeutend damit ist, dass die Dichte der Cooper-Paare gleich Null wird. Dies entspricht der Interpretation der Ginzburg-Landau-Theorie, nach der bei  $T_c$  der Ordnungsparameter  $\Psi$  verschwindet. Die makroskopische Wellenfunktion aus Gleichung (2.2) verliert damit ihre Bedeutung.

Bei den HTSL-Kupraten ergab nun eine Vielzahl von Experimenten, dass auch oberhalb von  $T_c$  noch eine Energielücke existiert. Insbesondere die Tunnelspektroskopie zeigte deutlich, dass die Energielücke  $\Delta$  im Anregungsspektrum der Quasiteilchen, die sich als Unterdrückung der Leitfähigkeit  $dI(U)/dU$  für  $|U/\Delta| < 1$  bemerkbar macht, oberhalb von  $T_c$  nicht verschwindet. Statt dessen geht  $\Delta$  gleichmäßig in eine andere Energielücke über, die aufgrund ihrer bisher ungeklärten Ursache als *Pseudogap* bezeichnet wird [Fis07]. Diese ist insbesondere bei den unterdotierten Kupraten stark ausgeprägt und verschwindet erst bei Temperaturen deutlich über  $T_c$ .

Zur Deutung dieses *Pseudogaps* gibt es zwei verschiedene Ansätze [Nor05]:

- Der *Pseudogap*-Zustand oberhalb von  $T_c$  ist ein Vorläufer der supraleitenden Phase, in dem bereits Cooper-Paarung stattfindet, die Cooper-Paare aber noch nicht phasenkohärent sind. Statt dessen fluktuiert die Phase der Cooper-Paare, so dass die Transporteigen-

---

<sup>30</sup>Eine Ausnahme bilden z. B. die 1979 erstmals entdeckten Schwere-Fermionen-Supraleiter wie z. B. CeCoIn<sub>5</sub>.

schaften im *Pseudogap*-Zustand denen des Normalleiters entsprechen. Die Cooper-Paarung mit fluktuierender Phase führt aber bereits zu einer Energielücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen, die sich spektroskopisch nachweisen lässt.

- Es ist auch möglich, dass der *Pseudogap*-Zustand einem anderen Ordnungsphänomen als der Supraleitung entspricht. In diesem Fall konkurriert diese Ordnung mit der supraleitenden Phase und wird unterhalb von  $T_c$  von dieser verdeckt. Bei  $T_c$  verschwindet die zur Supraleitung gehörende Energielücke und gibt Raum für das *Pseudogap*.

### $B_{c2}$ und das $B - T$ -Phasendiagramm

Das in Gleichung (2.7) eingeführte obere kritische Magnetfeld  $B_{c2}$  definiert in einem  $B - T$ -Phasendiagramm eine  $B_{c2}(T)$ -Kurve, welche die normalleitende Phase von der Vortex-Phase des Supraleiters trennt<sup>31</sup>. Auch in der Vortex-Phase kann der Supraleiter durch die dissipative Bewegung von Flussschläuchen resistiv sein. Diese wird verursacht durch die Lorentzkraft, die ein Transportstrom auf die Flussschläuche ausübt. In einem idealen Typ-II-Supraleiter ohne Störungen führt dies zu einer ungehinderten Bewegung der Flussschläuche, die in einem als *flux flow* bezeichneten elektrischen Widerstand  $R_f$  resultiert. Bei  $B_{c2}(T)$  geht  $R_f$  kontinuierlich in den Widerstand  $R_n$  der normalleitenden Phase über.

In einem realen Typ-II-Supraleiter existieren jedoch stets Störungen, die als Haftpotentiale für die Flussschläuche wirken<sup>32</sup>. Dadurch wird der *flux flow* unterdrückt<sup>33</sup> und verschwindet unterhalb von  $B_{c2}(T)$  mit sinkender Temperatur rasch. Ein solcher scharfer Übergang des elektrischen Widerstands bei  $B_{c2}(T)$  erlaubt die Bestimmung der  $B_{c2}(T)$ -Linie im  $B - T$ -Phasendiagramm durch Messungen von  $R(T)$  und  $R(B)$ .

Diese Methode versagt allerdings bei den HTSL-Kupraten. Die *pinning*-Kräfte sind hier viel schwächer, da aufgrund der kleinen Werte für  $\xi$  Fluktuationseffekte eine viel größere Rolle spielen [Bla94, Bla03]. Daher kommt

<sup>31</sup>Wenn hier und im Folgenden von  $B_{c2}$  der Kuprate die Rede ist, bezieht sich dies stets auf das obere kritische Feld  $B_{c2||c}$  senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$  Ebenen und parallel zur  $c$ -Achse. Aufgrund der starken Anisotropie dieser Materialien gilt meist  $B_{c2\perp c} \gg B_{c2||c}$ .

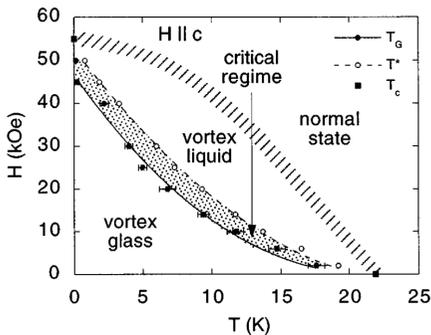
<sup>32</sup>Ein solcher Prozess wird als *pinning* bezeichnet.

<sup>33</sup>In dieser Situation kann es noch zu einem als *flux creep* bezeichneten Kriechen von Flussschläuchen zwischen den Haftpotentialen kommen, das ebenfalls zu einem elektrischen Widerstand führt.

es im Magnetfeld, d. h. in der Vortex-Phase, zu einem stark verbreiterten resistiven Übergang. Damit verbunden ist die Ausbildung einer Vielzahl von Vortex-Konfigurationen, die über das Abrikosov-Gitter der klassischen Supraleiter hinausgehen.

In einem vereinfachten Bild existieren neben den  $B_{c1}(T)$ - und  $B_{c2}(T)$ -Phasengrenzlinien im  $B - T$ -Phasendiagramm der HTSL-Kuprate noch eine  $B(T_G)$ - und eine  $B(T_{irr})$ -Linie. Die Temperatur  $T_G$  kennzeichnet den Übergang von einer als Vortex-Flüssigkeit beschriebenen Phase in eine Vortex-Glas-Phase. Dieser Zustand ist durch  $\rho = 0$  gekennzeichnet mit einer statischen Vortex-Konfiguration. Der Übergang bei  $B(T_G)$  ist vergleichbar mit dem Schmelzen dieser Konfiguration. Die Irreversibilitätslinie  $B(T_{irr})$  gibt an, bis zu welcher Temperatur die Magnetisierung  $M(H)$  reversibel ist. Es zeigt sich, dass diese Irreversibilitätslinie eng verknüpft ist mit dem Übergang in den  $\rho > 0$ -Zustand [Fou03].

In Abbildung 2.6 ist exemplarisch ein mögliches  $B - T$ -Phasendiagramm gezeigt, dass experimentell aus  $\rho(T)$ -Messungen bestimmt wurde [Her96]. Dabei konnte für NCCO die Existenz eines Übergangs vom Vortex-Glas zur Vortex-Flüssigkeit nachgewiesen werden.



**Abbildung 2.6:** Experimentell bestimmtes  $B - T$ -Phasendiagramm für optimal dotierte NCCO-Filme (aus [Her96]).  $T_G$  steht für die Übergangstemperatur in die Vortex-Glas-Phase und  $T^*$  stammt aus einer Skalenanalyse der  $\rho(T)$ -Daten.

## 2.2 Tunnelmodelle

Als Tunneln werden elektronischen Transportprozesse bezeichnet, die nur aufgrund des quantenmechanisch bedingten wellenartigen Charakters der beteiligten Ladungsträger möglich sind<sup>34</sup>. Dazu zählt insbesondere der

<sup>34</sup>Für eine tiefergehende Erklärung des quantenmechanischen Tunnelns wird auf weiterführende Literatur verwiesen, z. B. [Wol85].

Stromfluss zwischen zwei metallischen Elektroden, die durch eine dünne isolierende Barriere getrennt sind (ein so genannter NIN-Kontakt, N steht hier für Normalleiter und I für Isolator). Für die  $I(U)$ -Kennlinie eines idealen NIN-Kontakt gilt für Spannungen  $U < V$  ( $V$  steht hier für das Potential der Barriere) [Sim63]:

$$I(U) = \beta(U + \gamma U^3). \quad (2.18)$$

Hier sind  $\beta$  und  $\gamma$  Konstanten zur Beschreibung der Eigenschaften der Barriere. Die Leitfähigkeit  $\sigma = dI(U)/dU$  über einen NIN-Kontakt ist nach Gleichung (2.18) also parabolisch.

Tunnelprozesse an NIN-Kontakten sind auch möglich, wenn eine (NIS-Kontakt) oder beide (SIS-Kontakt) Elektroden supraleitend sind. Dabei ergeben sich eine Reihe interessanter Effekte, die im Folgenden beschrieben werden. Zu unterscheiden ist dabei zwischen der Art der tunnelnden Ladungsträger:

- **Quasiteilchen-Tunneln**, auch als Giaever-Tunneln bezeichnet<sup>35</sup>. Dieser Prozess wird in Abschnitt 2.2.1 erläutert.
- **Cooper-Paar-Tunneln**, auch als Josephson-Tunneln bezeichnet<sup>36</sup>. Dieser Prozess, der nur möglich ist, wenn beide Elektroden supraleitend sind, wird in Abschnitt 2.2.2 erläutert.

## 2.2.1 Quasiteilchen-Tunneln

### Halbleitermodell

Die Tunnelleitfähigkeit  $\sigma$  (oder  $G$ ) von Quasiteilchen in einem NIS- oder SIS-Kontakt ist ein Maß für die Zustandsdichte  $N_s$  der Quasiteilchen in den supraleitenden Elektroden und damit eine wichtige Messgröße zur Charakterisierung des supraleitenden Zustands. Der Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $N_s$  lässt sich gut im so genannten Halbleiter-Modell herleiten, das im Folgenden kurz erläutert wird<sup>37</sup>.

Unter der Annahme von vollständig elastischem Tunneln ergibt sich der Tunnelstrom  $I$  zwischen zwei Elektroden 1 und 2 mit der Spannung  $U$  als:

$$I \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |T(E)|^2 N_1(E + eU) \cdot N_2(E) \cdot [f(E) - f(E + eU)] dE. \quad (2.19)$$

<sup>35</sup>Nach I. Giaever, Nobelpreis 1973.

<sup>36</sup>Nach B. D. Josephson, Nobelpreis 1973.

<sup>37</sup>Für eine genauere Betrachtung siehe z. B. [Tin96, S. 73-78], [Buc04, S. 135-148].

Hier stehen  $N_1$  und  $N_2$  jeweils für die elektronischen Zustandsdichten in den Elektroden und  $f$  ist die Fermi-Funktion. Die Integration läuft über die Energie der Quasiteilchen bezogen auf die Fermi-Energie  $E_F$ . Das Tunnelmatrixelement  $|T(E)|^2$  beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit, die hier als unabhängig von  $E$  angenommen wird.

Im Folgenden wird angenommen, dass es sich bei der Elektrode 1 um ein normalleitendes Metall mit einer konstanten Zustandsdichte  $N_{1n}(0)$  im Bereich der Fermi-Energie  $E_F = 0$  und bei der Elektrode 2 um einen Supraleiter mit der Zustandsdichte  $N_{2s}(E)$  handelt.

Nun wird bei  $T = 0$  aus (2.19) die Ableitung  $dI(U)/dU$  gebildet, jeweils im normalleitenden und im supraleitenden Zustand der Elektrode 2, und daraus der Quotient. Dies entspricht der differentiellen Leitfähigkeit  $\sigma_n$ , gemessen im supraleitenden Zustand und normiert auf die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand:

$$\sigma_n(U) = \frac{dI_{ns}/dU}{dI_{nn}/dU} = \frac{N_{2s}(eU)}{N_{2n}(0)}. \quad (2.20)$$

Hier wurde verwendet, dass die Fermi-Funktion bei  $T = 0$  ein Stufenfunktion ist und ihre Ableitung eine  $\delta$ -Funktion, wodurch das Integral über die Energie jeweils auf den Wert bei  $E = eU$  reduziert wird. Außerdem wurde benutzt, dass die Zustandsdichte in der Elektrode 2 im Normalzustand nicht von der Energie abhängt und im Bereich der Fermi-Energie  $E_F = 0$  konstant  $N_{2n}(0)$  ist.

Es zeigt sich, dass die normierte Tunnelleitfähigkeit  $\sigma_n$  eines NIS-Kontakts bei  $T = 0$  ein direktes Maß der Zustandsdichte  $N_{2s}$  der supraleitenden Elektrode ist. Mit der BCS-Zustandsdichte aus Gleichung (2.11) ergibt sich für die normierte Leitfähigkeit:

$$\sigma_n(U) = \frac{eU}{\sqrt{(eU)^2 - (\Delta/e)^2}}. \quad (2.21)$$

Für  $T > 0$  gilt:

$$\sigma_{nT>0}(U) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{nT=0} \frac{d}{dU} [f(E) - f(E + eU)] dE \quad (2.22)$$

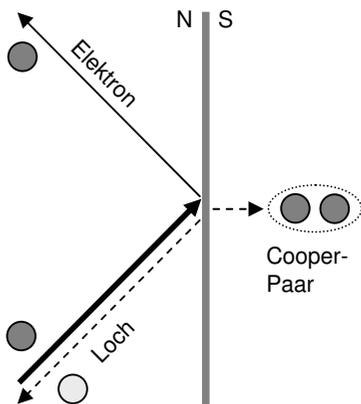
Die normierte Leitfähigkeit  $\sigma_n$  für  $T > 0$  entspricht also der Zustandsdichte, gefaltet mit der Ableitung der Fermi-Funktion.

## BTK-Modell für $s$ -Wellen-Supraleiter mit Berücksichtigung der Andreev-Reflektion

Im soeben erläuterten Halbleiter-Modell des Tunnelns über eine Normalleiter-Supraleiter-Grenzfläche (kurz NS-Kontakt) wurde durch die Zusammenfassung der loch- und elektronenartigen Quasiteilchen ein wichtiger Prozess außer Acht gelassen, die Andreev-Reflektion<sup>38</sup>.

Dieser Prozess tritt auf, wenn ein Quasiteilchen, z. B. ein Elektron, mit einer Energie  $E < \Delta$  und dem Impuls  $\vec{k}$  auf einen NS-Kontakt trifft (hier ist  $\Delta$  die Energielücke des Supraleiters). Das Elektron kann wegen  $E < \Delta$  nicht in den Supraleiter eindringen und wird daher an der Grenzfläche reflektiert.

Neben dieser normalen, einer Spiegelung entsprechenden Reflektion ist ein weiterer Vorgang möglich, eben die Andreev-Reflektion: Dabei wird das Elektron als Loch reflektiert und im Supraleiter bildet sich aufgrund der Ladungserhaltung ein Cooper-Paar. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.7 dargestellt.



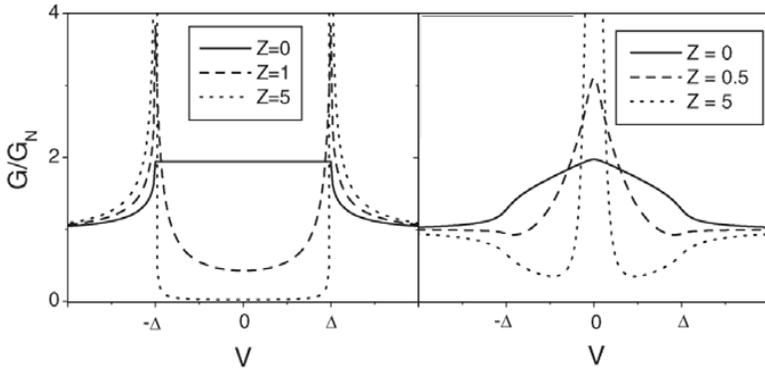
**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der möglichen Reflektionsprozesse eines einlaufenden Elektrons (dicker, durchgezogener Pfeil) mit  $E < \Delta$  an einem NS-Kontakt (N = Normalleiter, S = Supraleiter): Normale Reflektion (dünner, durchgezogener Pfeil) als Elektron und Andreev-Reflektion (dünner, gestrichelter Pfeil) als Loch, dabei wird in S ein Cooper-Paar erzeugt.

Aufgrund der Impulserhaltung (das erzeugte Cooper-Paar hat den Impuls  $(\vec{k}, -\vec{k})$ ) trägt das reflektierte Loch den Impuls  $-\vec{k}$  und läuft – im Gegensatz zur normalen Reflektion – auf der Bahn des einfallenden Elektrons zurück. Bei diesem Vorgang wird eine Ladung von  $2e$  über den NS-Kontakt transportiert, so dass die Leitfähigkeit eines NS-Kontakts, in dem der Stromtransport ausschließlich durch Andreev-Reflektion erfolgt, für  $U < \Delta/e$  doppelt so hoch ist wie im entsprechenden NN-Kontakt.

<sup>38</sup>Nach A. F. Andreev, 1964.

Wie groß der Anteil der Andreev-Reflektion am Strom über den NS-Kontakt ist, wird durch die Transparenz der Barriere des Kontakts bestimmt. Dies wird im BTK-Tunnelmodell<sup>39</sup> berücksichtigt. BTK geben einen Ausdruck für die Tunnelleitfähigkeit  $\sigma$  an einem NS-Kontakt in Abhängigkeit von der Transparenz der Barriere an, die über einen Parameter  $Z$  mit  $0 \leq Z \leq \infty$  modelliert wird. Der Fall  $Z = 0$  entspricht einer vollständig transparenten Barriere, d. h. einem NS-Kontakt über den der Stromtransport ausschließlich durch Andreev-Reflektion von Quasiteilchen erfolgt. Im Grenzfall  $Z \rightarrow \infty$  ist die Transparenz der Barriere Null und der Stromtransport erfolgt ausschließlich durch das Tunneln von Quasiteilchen über den NS-Kontakt.

In Abbildung 2.8 (linker Graph) sind nach dem BTK-Modell berechnete, auf die Leitfähigkeit im Normalzustand normierte Kurven der Leitfähigkeit  $\sigma_n = G/G_N$  für verschiedene  $Z$  dargestellt. Bei  $Z = 0$  ist die Leitfähigkeit aufgrund der Andreev-Reflektion für  $V < \Delta$  doppelt so hoch wie im Normalzustand. Dagegen ist für  $Z = 5$  die Transparenz der Barriere schon so klein, dass die Leitfähigkeit der nach Gleichung (2.21) erwarteten Form eines NIS-Tunnelkontakts entspricht.



**Abbildung 2.8:** Normierte Leitfähigkeit  $\sigma_n = G/G_N$  eines NS-Kontakts bei  $T = 0$  (aus [Bis02]): Linker Graph: Für einen  $s$ -Wellen-Supraleiter nach dem BTK-Modell. Rechter Graph: Für einen  $d$ -Wellen-Supraleiter nach dem erweiterten BTK-Modell.

<sup>39</sup>Nach G. E. Blonder, M. Tinkham und T. M. Klapwijk [Blo82]. Das BTK-Modell wird z. B. in [Kle00, S. 24-26] und in [Mül06, S. 30-31] genauer erläutert.

## Erweitertes BTK-Modell für $d$ -Wellen-Supraleiter

Die Berechnung der Leitfähigkeit  $\sigma$  über einen NS-Kontakt im BTK-Modell geht von einem isotropen Paarpotential des Supraleiters aus, also einer  $s$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters. Es zeigte sich jedoch, dass  $\sigma$  im Falle eines anisotropen Paarpotentials mit Vorzeichenwechsel der Phase, insbesondere bei einem Supraleiter mit  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters, deutlich von den Vorhersagen des BTK-Modells abweicht. Die Ursache dafür ist die Bildung von gebundenen Zuständen an der Fermi-Energie, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit im Bereich kleiner Spannungen führt. Ein solcher Effekt wird als *zero bias conductance anomaly* oder *zero bias conductance peak* (kurz ZBCP) bezeichnet. Die gebundenen Zustände werden in der Literatur unter verschiedenen Namen geführt, z. B. *midgap states*, *zero energy states* oder *Andreev bound states* (kurz ABS). In dieser Arbeit werden die Bezeichnungen ZBCP und ABS benutzt.

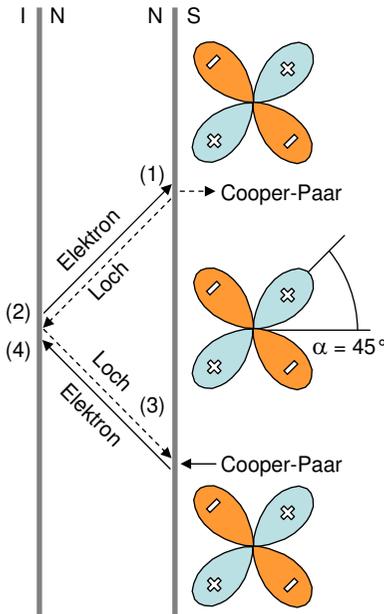
Die ABS entstehen bei einer bestimmten Geometrie (d. h. Orientierung des  $d_{x^2-y^2}$ -Paarpotentials im  $\mathbf{k}$ -Raum) durch die konstruktive Interferenz von Quasiteilchen, die an der Barriere eine Andreev-Reflektion erfahren. Entscheidend ist dabei, dass die Andreev-Reflektion der Quasiteilchen vom Vorzeichen der Phase des  $d_{x^2-y^2}$ -Paarpotentials abhängt. Dies ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

Das Paarpotential des Supraleiters hat hier eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie, bei der die Maxima der Energielücke entlang der Kristallachsen liegen und sich bei Drehung um  $90^\circ$  die Phase des Paarpotentials um  $\pi$  ändert. Die Grenzfläche des NS-Kontakts ist so orientiert, dass der Stromtransport in der  $ab$ -Ebene erfolgt und die Oberfläche des Supraleiters in Bezug auf die Kristallachsen eine (110)-Orientierung aufweist (d. h. das Maximum des Paarpotentials hat einen Winkel von  $\alpha = 45^\circ$  zur Oberflächennormalen der NS-Grenzschicht). Die Bildung der ABS wird im Folgenden lediglich kurz erläutert. Für eine mathematische Ableitung des Effekts wird auf [Löf01] verwiesen.

Die in Abbildung 2.9 erklärte geschlossene Bahn des Quasiteilchens führt in der gezeigten Geometrie zu gebundenen Zuständen bei der Fermi-Energie (eben den ABS), da es aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens der Phase des  $d_{x^2-y^2}$ -Paarpotentials in Abhängigkeit von der Kristallrichtung<sup>40</sup> zu

---

<sup>40</sup>Ein ABS bei der Fermi-Energie tritt auch bei anderen Orientierungen des Paarpotentials auf, bis auf den Fall  $\alpha = 0^\circ$ . Dies ist z. B. bei Tunneln in  $c$ -Achsen-Richtung zu erwarten und wurde auch so beobachtet [Wei98].



**Abbildung 2.9:** Schema zur Bildung von gebundenen Zuständen an der Fermi-Energie (ABS) an einem NS-Kontakt mit einem  $d$ -Wellen-Supraleiter: (1) Ein Elektron trifft auf die NS-Grenzschicht und erfährt am Paarpotential des Supraleiters mit positiver Phase eine Andreev-Reflektion. (2) Das entstehende Loch wird an der IN-Grenzschicht normal reflektiert. (3) Das Loch wird an der NS-Grenzschicht am Paarpotential des Supraleiters mit negativer Phase Andreev reflektiert. (4) Das entstehende Elektron wird an der IN-Grenzschicht normal reflektiert. Damit entsteht ein geschlossener Umlauf.

einem Phasensprung von  $\pi$  kommt. Ohne den Vorzeichenwechsel der Phase des Paarpotentials können in der gezeigten Geometrie zwar auch gebundene Zustände auftreten, jedoch nicht bei der Fermi-Energie. Daher ist die Beobachtung eines ZBCP aufgrund von ABS ein deutliches Indiz für eine  $d$ -Wellen-Symmetrie des Supraleiters.

Die oben beschriebenen ABS an NS-Kontakten mit  $d$ -Wellen-Supraleitern wurden zuerst von C. Hu vorgeschlagen [Hu94]. Auf Basis dieser Arbeit erweiterten S. Kashiwaya und Y. Tanaka das BTK-Modell unter Berücksichtigung der ABS [Kas95, Tan95].

Die dabei erhaltenen Kurven für die normierte Leitfähigkeit  $\sigma_n$  zeigen in Abhängigkeit von der Orientierung des  $d$ -Wellen-Ordnungsparameters einen deutlichen ZBCP, der bei NS-Kontakten mit Supraleitern, deren Ordnungsparameter eine  $s$ -Wellen-Symmetrie haben, nicht auftritt<sup>41</sup>. In Abbildung 2.8 (rechter Graph) sind einige nach dem erweiterten BTK-Modell berechnete Kurven für  $\sigma_n$  gezeigt. Die Geometrie entspricht der aus Abbildung 2.9, d. h.  $\alpha = 45^\circ$ .

<sup>41</sup>Zur experimentellen Beobachtung des ZBCP in den HTSL-Kupraten siehe [Kas00, Deu05] und speziell für die  $n$ -dotierten Materialien Abschnitt 2.3.1.

## Weiteres zu ABS und ZBCP

**ZBCP im Appelbaum-Anderson-Modell** Ein ZBCP in der Leitfähigkeit kann andere Ursachen als die Bildung von ABS haben. Neben der Möglichkeit eines Cooper-Paar-Stroms (bei einem SIS-Kontakt) und dem Auftreten von supraleitenden Kurzschlüssen in der Barriere zählt hierzu das inelastische Tunneln über lokalisierte magnetische Momente. Dieser Effekt wurde erstmals von P. W. Anderson [And66] und J. Appelbaum [App66] diskutiert.

In diesem Modell wird eine magnetische Wechselwirkung der Quasiteilchen mit spinbehafteten Verunreinigungen im Bereich der Barriere beschrieben, wodurch es zu gebundenen Zuständen kommt, die ähnlich den ABS zu einem ZBCP in der Leitfähigkeit führen können<sup>42</sup>. Dieser Prozess hängt jedoch ausschließlich von der Barriere selbst ab und hat nichts mit den Eigenschaften der supraleitenden Elektrode zu tun. Daher lässt sich das Appelbaum-Anderson-Modell als Ursache eines ZBCP ausschließen, wenn das Verhalten des ZBCP bei Veränderung bestimmter Parameter beobachtet wird. Dies wird im Folgenden erläutert.

**Winkelabhängigkeit des ZBCP** Wie bereits erläutert, hängt die Bildung der ABS von der Orientierung des  $d_{x^2-y^2}$ -Paarpotentials in Bezug auf die NS-Grenzfläche ab. Für  $\alpha = 45^\circ$  werden die meisten ABS gebildet, wodurch der daraus resultierende ZBCP maximal wird. Mit kleiner werdendem Winkel  $\alpha$  verringert sich der ZBCP linear. Bei  $\alpha = 0^\circ$  existieren keine ABS mehr und ein ZBCP tritt nicht mehr auf<sup>43</sup>. Dies wurde theoretisch vorhergesagt [Kas96] und auch experimentell beobachtet [Igu00]. Ein ZBCP nach dem Appelbaum-Anderson-Modell zeigt keine solche Winkelabhängigkeit.

**Temperaturabhängigkeit des ZBCP** Da die Bildung der ABS durch das Paarpotential des Supraleiters verursacht wird, verschwindet der daraus resultierende ZBCP bei der kritischen Temperatur  $T_c$  der supraleitenden Elektroden. Dies wurde vielfach beobachtet [Alf98a, Aub02, Hen04, Sha05]. Es wurde auch beobachtet, dass der ZBCP deutlich unterhalb von

---

<sup>42</sup>Ehe die Theorie zur Bildung von ABS formuliert worden war, wurden die in NIS und SIS beobachteten ZBCPs häufig im Appelbaum-Anderson-Modell-Modell erklärt, siehe z. B. [Bec96]. Hier findet sich auch eine tiefere Erklärung dieses Modells.

<sup>43</sup>Aufgrund der Rauigkeit realer NS-Grenzflächen können sich allerdings auch bei einer nominellen (100)-Orientierung, d. h.  $\alpha = 0^\circ$ , ABS bilden [Fog97].

$T_c$  verschwindet [Dag00]. Dies wurde mit einem reduzierten  $T_c$  im Bereich des Tunnelkontakts erklärt.

Mit fallender Temperatur  $T < T_c$  wird der ZBCP stärker ausgeprägt, d. h. die Höhe des ZBCP in der Leitfähigkeit bei Nullspannung nimmt zu. Für die Höhe des ZBCP wurde eine  $1/T$ -Abhängigkeit vorhergesagt und teilweise auch beobachtet [Bar97, Alf98a, Dag00].

Wird ein ZBCP durch magnetische Momente verursacht, ist zwar auch eine Unterdrückung mit steigender Temperatur zu erwarten, jedoch ist dann kein signifikanter Effekt bei  $T_c$  zu erwarten.

**Magnetfeldabhängigkeit des ZBCP** In einem Magnetfeld wird der ZBCP nichtlinear unterdrückt. Zudem wurde eine nichtlineare Aufspaltung des ZBCP mit steigendem Magnetfeld vorhergesagt [Fog97]. Diese Aufspaltung wurde interpretiert als eine Dopplerverschiebung des Anregungsspektrums der Quasiteilchen im Magnetfeld der Form  $\mathbf{p}_s \mathbf{v}_F$ . Hier ist  $\mathbf{v}_F$  die Fermi-Geschwindigkeit der Quasiteilchen. Ein äußeres Magnetfeld koppelt über die Abschirmströme im Bereich der Barriere an den kanonischen Impuls  $\mathbf{p}_s$ , wodurch es zu einer nichtlinearen Verschiebung der ABS von der Fermi-Energie kommt.

Eine solche Aufspaltung des ZBCP im Magnetfeld konnte direkt nachgewiesen werden [Cov97]. Bei tiefen Temperaturen wurde sogar eine Aufspaltung im Nullfeld beobachtet, was durch einen subdominanten Ordnungsparameter zusätzlich zur  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie erklärt wurde. In Experimenten mit Korngrenzenkontakten (siehe Abschnitt 2.2.4) wurde eine Verschiebung der ABS nur indirekt beobachtet, entweder durch eine Normierung der  $G(U)$ -Spektren im Magnetfeld auf die Kurven im Nullfeld [Alf98a] oder durch die Auswertung der Zustandsdichte im Bereich des ZBCP [Che05]. Im Appelbaum-Anderson-Modell wird der ZBCP im Magnetfeld linear unterdrückt und es kommt ebenfalls zu einer Aufspaltung des ZBCP. Diese Aufspaltung des ZBCP wurde durch die Zeeman-Verschiebung der spinbehafteten Streuzentren in der Barriere erklärt.

## SIS-Kontakte

Die bisherigen Überlegungen lassen sich auch auf das Quasiteilchen-Tunneln an SIS-Kontakten übertragen. Die Leitfähigkeit eines solchen Kontakts wird durch die Faltung der Zustandsdichte der beiden Supraleiter links und rechts der Barriere bestimmt. Handelt es sich dabei um  $d$ -Wellen-Supraleiter, kommt es auch hier zur Bildung von ABS und in der

Leitfähigkeit kann ein ZBCP beobachtet werden. Die Kohärenzmaxima in der Tunnelleitfähigkeit eines SIS-Kontakts werden, unabhängig von der Symmetrie des Ordnungsparameters, bei der Spannung  $2\Delta/e$  erwartet.

## 2.2.2 Cooper-Paar-Tunneln

Zu den im Folgenden besprochenen Themen gibt es einige Lehrbücher, auf die für eine tiefere Beschäftigung verwiesen wird [Bar82, Lik86, Cla04].

### Josephson-Kontakte

**Phänomenologie und RCSJ-Modell** Nicht nur Quasiteilchen können an Supraleiter-Grenzflächen durch Tunneln transportiert werden, sondern auch Cooper-Paare. Dies wurde erstmals 1962 von B. D. Josephson diskutiert. Daher wird ein Kontakt zwischen zwei Supraleitern, an dem das Tunneln<sup>44</sup> von Cooper-Paaren beobachtet werden kann, als Josephson-Kontakt bezeichnet.

Der maximale Cooper-Paar-Strom  $I_{c0}$ , der unter Vernachlässigung von thermischem Rauschen über einen Josephson-Kontakt ohne Spannungsabfall fließen kann, hängt von der eichinvarianten Phasendifferenz

$$\gamma = \varphi_2 - \varphi_1 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^2 \vec{A} d\vec{r} \quad (2.23)$$

der beiden Supraleiter ab. Im einfachsten Fall ist dies eine sinusförmige Abhängigkeit der Form

$$I = I_{c0} \sin \gamma \quad (1. \text{ Josephson-Gleichung}), \quad (2.24)$$

allerdings können auch höhere Harmonische von  $\gamma$  zur Strom–Phasen-Beziehung beitragen. Der kritische Strom  $I_{c0}$  hängt von der Art der Barriere ab, die den Josephson-Kontakt bildet. Fließt über den Kontakt ein Strom  $I > I_{c0}$ , fällt eine Spannung  $V$  ab und es gilt:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V \quad (2. \text{ Josephson-Gleichung}). \quad (2.25)$$

Somit kommt es nach Gleichung (2.24) zu einem oszillierendem Cooper-Paar-Strom mit der Frequenz  $f = V/\Phi_0 \approx 0,5 \text{ GHz}/\mu\text{V}$ .

<sup>44</sup>Allgemeiner: Ein Suprastrom über einen dünnen, nichtsupraleitenden Bereich.

Im Zustand  $U > 0$  wird der Strom über den Josephson-Kontakt neben dem AC-Anteil der Cooper-Paare auch von einem DC-Quasiteilchen-Strom getragen<sup>45</sup>. Die Dynamik für  $U > 0$  kann unter Annahme eines punktförmigen Josephson-Kontakts durch das RCSJ-Modell<sup>46</sup> beschrieben werden. Neben dem kritischen Strom  $I_{c0}$  werden in diesem Modell als weitere experimentelle Parameter der Normalwiderstand  $R_n$  und die Kapazität  $C$  des Kontakts benutzt. Eine wichtige Größe des RCSJ-Modells ist der Stewart-McCumber-Parameter  $\beta_c$ :

$$\beta_c = \frac{2\pi I_{c0} R_n^2 C}{\Phi_0}. \quad (2.26)$$

Der Parameter  $\beta_c$  beschreibt das dynamische Verhalten des Josephson-Kontakts. Für  $\beta_c > 1$  wird der Kontakt als unterdämpft bezeichnet. Bei einem unterdämpften Kontakt springt die  $I(U)$ -Kennlinie bei Verringerung von  $I$  vom resistiven Zustand mit  $U > 0$  her nicht schon bei  $I_{c0}$  zurück in den spannungslosen Zustand, sondern erst bei einem kleineren Strom  $I_r$ , dem so genannten Rücksprungstrom. Die Kennlinie ist also hysteretisch. Für  $\beta_c \gg 1$  gilt:

$$\beta_c = \left( \frac{4I_c}{\pi I_r} \right)^2. \quad (2.27)$$

Kontakte mit  $\beta_c < 1$ , d. h. solche mit einer kleinen Kapazität  $C$ , heißen überdämpfte Kontakte. Hier ist  $I_r = I_c$  und die  $I(U)$ -Kennlinie ist nicht hysteretisch. Für überdämpfte Kontakte lässt sich die  $I(U)$ -Kennlinie im RCSJ-Modell für  $I > I_{c0}$  näherungsweise beschreiben durch:

$$i = \sqrt{u^2 + 1} \text{ mit } i = I/I_{c0} \text{ und } u = U/(I_{c0}R_n). \quad (2.28)$$

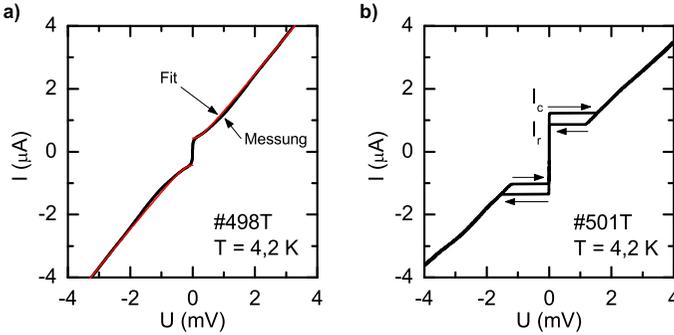
In Abbildung 2.10 sind zwei  $I(U)$ -Kennlinien aus dieser Arbeit gezeigt, die die Charakteristik eines überdämpften Kontakts [Abbildung 2.10 a)] und eines unterdämpften Kontakts [Abbildung 2.10 b)] zeigen.

**Ambegaokar-Baratoff-Beziehung** Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf  $T = 0$ . Für die Temperaturabhängigkeit von  $I_c$  eines idealen SIS Josephson-Kontakt gilt:

$$I_c R_n = \frac{\pi \Delta(T)}{2e} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \text{ mit } T \rightarrow 0 \Rightarrow I_c R_n = \frac{\pi \Delta(0)}{2e}. \quad (2.29)$$

<sup>45</sup>Hier beschreibt  $U = \langle V \rangle$  den zeitlichen Mittelwert der Spannung am Kontakt.

<sup>46</sup>RCSJ = Resistively and Capacitively Shunted Junction, für eine tiefere Erklärung siehe z. B. [Tin96, S. 202-205].



**Abbildung 2.10:**  $I(U)$ -Kennlinien von LCCO-Korngrenzenkontakten, jeweils der 0-0-SQUIDS auf zwei verschiedenen Tetrakristall-Proben siehe Abschnitt 4.1.3. In **a)** Fit nach Gleichung (2.29) mit  $R_n = 822 \Omega$  und  $I_c = 0,43 \mu\text{A}$ . In **b)** zeigen die Pfeile die Ramprichtung des Stroms an,  $I_c$  ist der kritische Strom und  $I_r$  der Rücksprungstrom.

Die Gleichung (2.29) wird nach ihren Entdeckern auch als Ambegaokar-Baratoff-Beziehung bezeichnet. Damit wird das  $I_c R_n$ -Produkt definiert, das eine wichtige Kenngröße eines Josephson-Kontakts darstellt. Für SNS-Kontakte ergibt sich eine andere Temperaturabhängigkeit von  $I_c$  als die nach Gleichung (2.29), insbesondere für  $T \ll T_c$  (siehe [Tin96, S. 200 ff.]).

**Einfluss thermischer Fluktuationen** Bei  $T > 0$  wird der kritische Strom über den Kontakt durch thermische Fluktuationen beeinflusst. Der gemessene Werte des kritischen Stroms,  $I_c$ , kann dadurch deutlich unterhalb des theoretisch möglichen Wertes  $I_{c0}$  liegen. Um dies zu beurteilen, wird der Rauschparameter  $\Gamma$  definiert als das Verhältnis der thermischen Energie  $k_B T$  zur Josephson-Kopplungsenergie<sup>47</sup>  $I_c \Phi_0 / 2\pi$ :

$$\Gamma = \frac{2\pi k_B T}{I_c \Phi_0}. \quad (2.30)$$

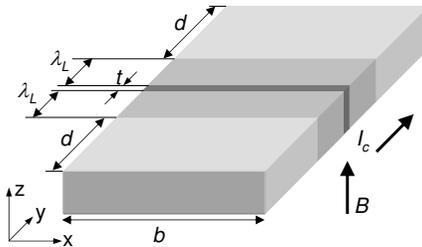
Im Fall  $\Gamma = 1$  sorgen die thermischen Fluktuationen dafür, dass sich ein theoretisch vorhandener kritischer Strom  $I_{c0}$  nicht mehr messen lässt. Bei überdämpften Kontakten mit  $\beta_c < 1$  führen thermische Fluktuationen dazu, dass auch für  $I < I_c$  ein endlicher Widerstand über den Kontakt

<sup>47</sup>Diese ergibt sich aus der elektrischen Arbeit  $\int IV dt$  am Kontakt gemäß den Gleichungen (2.24) und (2.25).

abfällt, der eine Rauschverrundung der gemessenen  $I(U)$ -Kennlinie verursacht [Amb69]. Durch einen Fit der  $I(U)$ -Kennlinie nach Gleichung (2.28) lässt sich  $I_{c0}$  näherungsweise bestimmen, siehe Abbildung 2.10 a).

Bei hysteretischen Kontakten mit  $\beta_c > 1$  führen thermische Fluktuationen zu einer statistische Verteilung der gemessenen  $I_c$ -Werte. Dies liegt daran, dass für  $T > 0$  der Übergang in den resistiven Zustand thermisch aktiviert erfolgt mit einer exponentiell steigenden Wahrscheinlichkeit für  $I \rightarrow I_{c0}$ . Dadurch kommt es bereits für  $\Gamma \geq 0,2$  zu einer deutlichen Reduktion des gemessenen kritischen Stroms  $I_c$  gegenüber  $I_{c0}$  (siehe [Tin96, S. 207 ff.]).

**Verhalten im Magnetfeld** Der kritische Strom  $I_c$  eines Josephson-Kontakts reagiert auf ein äußeres Magnetfeld parallel zur Ebene des Kontakts. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf die Abbildung 2.11. Das Magnetfeld  $B$  dringt auf einer Länge von  $\lambda_L$  in die supraleitenden



**Abbildung 2.11:** Bezeichnungen am Josephson-Kontakt zur Herleitung der  $I_c(B)$ -Modulation.

Elektroden ein, also insgesamt auf einer Länge von  $t_{eff} = 2\lambda_L + t$ , wobei  $t$  die Dicke der Barriere darstellt. Das Vektorpotential  $\vec{A}$  koppelt an die eichinvariante Phasendifferenz  $\gamma$  und beeinflusst dadurch  $I_c$ . Es ergibt sich eine Modulation  $I_c(B)$ , wobei sich zeigen lässt, dass  $I_c(B)$  gerade der Betrag der Fouriertransformation der kritischen Stromdichte  $j_c(x)$  des Tunnelstroms in Abhängigkeit vom Ort über den Kontakt ist [Jos65]:

$$I_c(B) = \left| \int_0^b j_c(x) e^{i\phi(x)} dx \right| \quad \text{mit} \quad \phi(x) = \gamma + 2\pi \left( \frac{B \cdot t_{eff}}{\Phi_0} \right) x. \quad (2.31)$$

Dabei ist  $b$  die Breite des Kontakts. Bei einer räumlich homogenen Verteilung der Stromdichte  $j_c(x) = j_c$  über den Kontakt ergibt sich für  $I_c(B)$  aus Gleichung (2.31) eine *sinc*-Abhängigkeit der Form:

$$I_c(B) = I_c(0) \left| \frac{\sin \left( \pi \frac{B \cdot b \cdot t_{eff}}{\Phi_0} \right)}{\pi \frac{B \cdot b \cdot t_{eff}}{\Phi_0}} \right|. \quad (2.32)$$

Die  $I_c(B)$ -Kurve folgt also im Idealfall einem Fraunhofer-Muster, wie es auch für die Feldverteilung einer am Spalt gebeugten kohärenten Lichtwelle zu beobachten ist.

Bisher wurden Eigenfeldeffekte durch den Strom über den Kontakt außer Acht gelassen. Die Bedeutung solcher Effekte hängt von der Breite  $b$  des Kontakts ab. Um diese in Beziehung zu  $I_{c0}$  zu setzen, wird die Josephson-Eindringtiefe  $\lambda_J$  definiert:

$$\lambda_J = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 j_c d_{eff}}}. \quad (2.33)$$

Dabei gilt  $d_{eff} = t_{eff}$ , wenn die Ausdehnung der Elektroden wesentlich größer ist als  $\lambda_L$ , d. h. wenn  $d \gg \lambda_L$  erfüllt ist (siehe Abbildung 2.11). Die Eigenfeldeffekte können vernachlässigt werden, wenn  $b \ll \lambda_J$  gilt. Im Fall  $b \gg \lambda_L$  können sich durch die räumliche Variation der Phasendifferenz  $\gamma$  entlang des Josephson-Kontakts Solitonen-artige Anregungen bilden, die so genannten Josephson-Flusswirbel (auch Fluxonen genannt). Kontakte mit  $b \gg \lambda_L$  werden als *lange* Kontakte bezeichnet.

Der für diese Arbeit relevante Fall liegt im Bereich  $b \lesssim \lambda_L$  der so genannten *kurzen* Kontakte (im Gegensatz zu den punktförmigen Kontakten des RCSJ-Modells). Hier spielen Fluxonen noch keine Rolle, allerdings kann es durch Eigenfeldeffekte zu einer geringfügigen Modifikation des Fraunhofer-artigen Modulation von  $I_c(B)$  aus Gleichung (2.32) kommen.

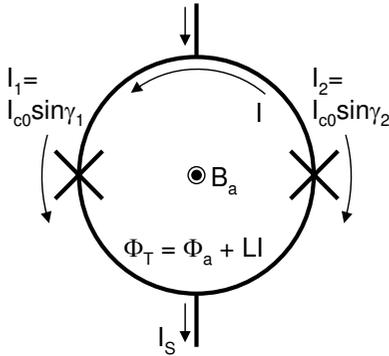
## SQUIDS

**Verhalten im Magnetfeld** Werden zwei Josephson-Kontakte parallel geschaltet (eine solche Anordnung wird SQUID<sup>48</sup> genannt und ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt), ergeben sich im Magnetfeld Interferenzeffekte, durch die der kritische Strom  $I_s$  über das SQUID moduliert wird.

Der Fluss  $\Phi_T$  bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes  $B_a$  senkrecht zur SQUID-Ebene setzt sich zusammen aus dem induzierten Fluss  $LI$  ( $L$  ist die Induktivität des SQUIDS und  $J$  ein Ringstrom im SQUID mit  $I = (I_2 - I_1)/2$ , siehe die Bezeichnungen in Abbildung 2.12) und dem äußeren Fluss  $\Phi_a = \int B_a dA$  (hier ist  $A$  die Fläche des SQUIDS<sup>49</sup>).

<sup>48</sup>SQUID = Superconducting Quantum Interference Device, wobei in dieser Arbeit nur DC-SQUIDS betrachtet werden.

<sup>49</sup>Durch Flussfokussierungseffekte kann  $\Phi_a$  größer sein als nach der geometrischen Fläche des SQUIDS erwartet.



**Abbildung 2.12:** Schema eines DC-SQUIDS:  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sind die eichinvarianten Phasendifferenzen (siehe Gleichung (2.23)) der Josephson-Kontakte, deren kritische Ströme (siehe Gleichung (2.24)) jeweils gleich  $I_{c0}$  sind.  $I$  stellt den Ringstrom im SQUID dar,  $L$  die Induktivität des SQUIDS,  $B_a$  ein externes Magnetfeld und  $\Phi_T$  den im SQUID eingekoppelten Fluss.

Für die Induktivität  $L$  gilt  $L = L_g + L_{kin}$ , dabei ist  $L_g$  die geometrische Induktivität und  $L_{kin}$  die durch  $J$  verursachte kinetische Induktivität. Der Beitrag von  $L_{kin}$  zu  $L$  wird erst relevant bei Dünnsfilm-SQUIDS mit einer Dicke kleiner als  $\lambda_L$ .

Für den maximalen Suprastrom  $I_S$  über das SQUID in Abhängigkeit von  $\Phi_T$  ergibt sich mit den Bezeichnungen aus Abbildung 2.12 (siehe z. B. [Buc04, S. 60 ff.]):

$$I_S = 2I_{c0} \left| \cos \left( \pi \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \right) \right|. \quad (2.34)$$

Der Fluss  $\Phi_T$  wird entscheidend von der geometrischen Induktivität  $L_g$  des SQUIDS beeinflusst. Es ist möglich,  $L_g$  nach der Beziehung:

$$L_g \approx 1,25\mu_0 \frac{U}{4} \quad (2.35)$$

abzuschätzen [Che03], dabei ist  $U = 2 \times h + 2 \times d$  der Umfang des SQUID-Lochs (siehe die Skizze in Abbildung 2.13). Um den Einfluss der Eigeninduktivität des SQUIDS, also des Terms  $LJ$ , einzuordnen, wird der Induktivitätsparameter  $\beta_L$  definiert:

$$\beta_L = \frac{2LI_{c0}}{\Phi_0}. \quad (2.36)$$

Im Fall  $\beta_L \ll 1$  gilt  $\Phi_T \approx \Phi_a$  und der kritische Strom  $I_S$  über den SQUID moduliert  $\cos$ -förmig in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld  $B_a$ .

Die Modulation  $\Delta I_S/I_S$ , wird mit zunehmendem  $\beta_L$  kleiner. Für  $\beta_L \gg 1$  ergibt sich  $\Delta I_S/I_S \propto 1/\beta_L$  [Cla04, Seite 64].

Die in Gleichung (2.34) abgeleitete Modulation von  $I_S(B)$  gilt nur unter der Annahme, dass die beiden Josephson-Kontakte in den SQUID-Armen als punktförmig angesehen werden können. Dies lässt sich in realen SQUIDs aus Dünnschichtstrukturen dadurch realisieren, dass die Fläche  $A$  des SQUIDs deutlich größer gewählt wird als die Fläche  $b \cdot t_{eff}$  (siehe Abbildung 2.11) der Josephson-Kontakte. Nach Gleichung (2.32) erfolgt für  $b \cdot t_{eff} \ll A$  die durch die Josephson-Kontakte verursachte Fraunhofer-artige Modulation auf einer deutlich größeren Feldskala als die  $\cos$ -Modulation nach Gleichung (2.34).

**SDJ-SQUIDs** Es sind natürlich auch SQUIDs denkbar, bei denen die Modulation von  $I_S$  durch die Josephson-Kontakte nicht mehr vernachlässigbar sind. Solche Strukturen werden als SDJ-SQUIDs<sup>50</sup> bezeichnet. Der maximale Suprastrom  $I_S$  ergibt sich unter den Bedingungen  $b < 4\lambda_J$  und  $\beta_L \ll 1$  zu [Che99, Che03]:

$$I_S = \left| I_{c01} \frac{\sin(\phi_a s_1)}{\phi_a s_1} e^{-i\phi_a(\frac{1}{2}-s_1)} + I_{c02} \frac{\sin(\phi_a s_2)}{\phi_a s_2} e^{-i\phi_a(\frac{1}{2}-s_2)} \cdot e^{i\pi p} \right| \quad (2.37)$$

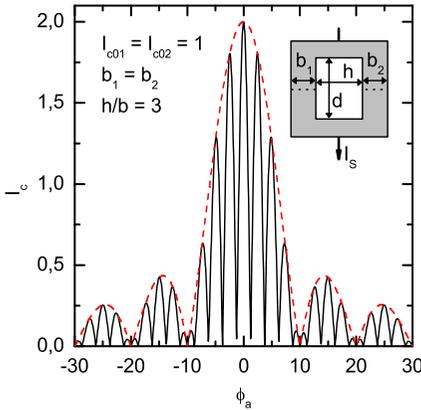
Dies entspricht einer Überlagerung der *sinc*- und der *cos*-Modulation. In der Gleichung (2.37) sind  $I_{c01}$  und  $I_{c02}$  die kritischen Ströme der beiden Josephson-Kontakte und  $\phi_a = \pi\Phi_a/\Phi_0$ . Die Zahlen  $s_k = b_k/(4b_k + h)$  mit  $k = 1, 2$  geben das Verhältnis der Breite der Josephson-Kontakte,  $b_k$ , zur Breite  $h$  des SQUIDs an (siehe die Skizze in Abbildung 2.13).

Mit dem Parameter  $0 \leq p \leq 1$  wird eine mögliche  $\pi$ -Kopplung an einem der Josephson-Kontakte berücksichtigt. Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Für die bisher besprochene SQUID-Art gilt  $p = 0$ . In Abbildung 2.13 ist eine nach Gleichung (2.13) berechnete Kurve gezeigt, zusammen mit der einhüllenden Fraunhofer-Modulation der Josephson-Kontakte, wie sie ohne Kopplung des Magnetfeldes in das SQUID zu erwarten wäre.

## $\pi$ -Kontakte

Es ist möglich, Josephson-Kontakte herzustellen, die neben der Phasendifferenz  $\gamma$  zusätzlich eine Phasendifferenz von  $\pi$  aufweisen. Dies gelingt

<sup>50</sup>SDJ = Spatially Distributed Junction.



**Abbildung 2.13:**  $I_c(B)$ -Modulation eines SDJ-SQUIDS, dargestellt über  $\phi_a = \pi\Phi_a/\Phi_0$ . Die gestrichelte Kurve gibt die einhüllende Fraunhofer-Modulation an.

z. B. durch Ausnutzen einer  $d$ -Wellen-Symmetrie des verwendeten Supraleiters<sup>51</sup>. In einer bestimmten Geometrie lässt sich erreichen, dass der Cooper-Paar-Strom über den Josephson-Kontakt von einem Paarpotential mit negativer Phase in ein Paarpotential mit positiver Phase fließt. Daraus ergibt sich eine modifizierte Strom–Phasen-Beziehung der Form  $I = I_c \sin(\gamma + \pi)$ . Dies führt zu einigen besonderen Eigenschaften solcher Kontakte, vor allem für die Modulation von  $I_c(B)$  im Magnetfeld. Damit eröffnet sich ein Weg zur phasensensitiven Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters [vH95].

Mit  $\pi$ -Kontakten lassen sich auch  $0-\pi$ -SQUIDS realisieren. Ein solches  $0-\pi$ -SQUID entsteht durch die Parallelschaltung eines  $\pi$ -Kontakts mit einem  $0$ -Kontakt (d. h. ein Kontakt ohne eine zusätzliche Phasendifferenz von  $\pi$ ). Dies lässt sich z. B. auf einem Tetrakristall realisieren (siehe Abbildung 2.14 auf Seite 43).

Die  $I_S(B)$ -Kurve eines idealen  $0-\pi$ -SQUIDS ist gegenüber der  $I_s(B)$ -Kurve eines gewöhnlichen SQUIDS (d. h. ein  $0-0$ -SQUID oder ein  $\pi-\pi$ -SQUID<sup>52</sup>.) um  $\pi$  verschoben. Daher hat die  $I_s(B)$ -Kurve des  $0-\pi$ -SQUIDS im Nullfeld (also ohne in das SQUID eingekoppelten Fluss) ein Minimum, im Gegensatz zum Maximum des gewöhnlichen SQUIDS. In der Gleichung (2.37) für den SDJ-SQUID wird dies durch  $p = 1$  ausgedrückt.

<sup>51</sup> $\pi$ -Kontakte lassen sich auch durch Josephson-Kontakte mit einer ferromagnetischen Zwischenschicht herstellen, siehe dazu z. B. [Nac04, S. 43 ff.].

<sup>52</sup>Beide SQUID-Ausführungen sind bezüglich  $I_S(B)$  gleichwertig, da sich durch eine  $I_c$ -Messung ein  $0$ -Josephson-Kontakt nicht von einem  $\pi$ -Josephson-Kontakt unterscheiden lässt.

### 2.2.3 SNS Kontakte

Transportphänomene zwischen zwei Supraleitern können auch dann beobachtet werden, wenn die Barriere zwischen den beiden Supraleitern nicht isolierend ist, sondern eine metallische Schicht darstellt. Solche Kontakte werden als SNS-Kontakte (N für Normalleiter) bezeichnet, im Gegensatz zu den SIS-Kontakten (I für Isolator), die echte Tunnelkontakte sind.

Auch SNS-Kontakte können ein dem Josephson-Tunneln ähnliches Verhalten zeigen. Der Cooper-Paar-Strom über einen solchen Kontakt kann im Bild der bereits erläuterten Andreev-Reflektion veranschaulicht werden [Gol04]: Ein Elektron in der N-Schicht wird an einer NS-Grenzschicht Andreev-reflektiert, wodurch aufgrund der Ladungserhaltung im Supraleiter ein Cooper-Paar erzeugt wird. Das zurücklaufende Loch wird an der anderen NS-Grenzschicht wieder Andreev-reflektiert und zerstört dabei ein Cooper-Paar.

Phänomenologisch wird dieser Prozess mit dem *proximity*-Effekt erklärt, der beschreibt, wie an einer NS-Schicht auf der N-Seite die makroskopische Wellenfunktion  $\Psi$  der S-Seite über eine gewisse Länge aufrecht erhalten werden kann und so im Normalleiter eine kleine Dichte an Cooper-Paaren erzeugt wird.

### 2.2.4 Korngrenzenkontakte

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Transportphänomene über Supraleiter-Grenzflächenkontakte experimentell zu realisieren<sup>53</sup>. Speziell bei den HTSL-Kupraten bieten sich aufgrund der kleinen Werte von  $\xi_{GL}$  Korngrenzen als Josephson-Kontakte an, so genannte Korngrenzenkontakte. Als Korngrenze wird die Grenzfläche zwischen zwei Einkristallen des selben Materials mit unterschiedlicher Kristallorientierung bezeichnet.

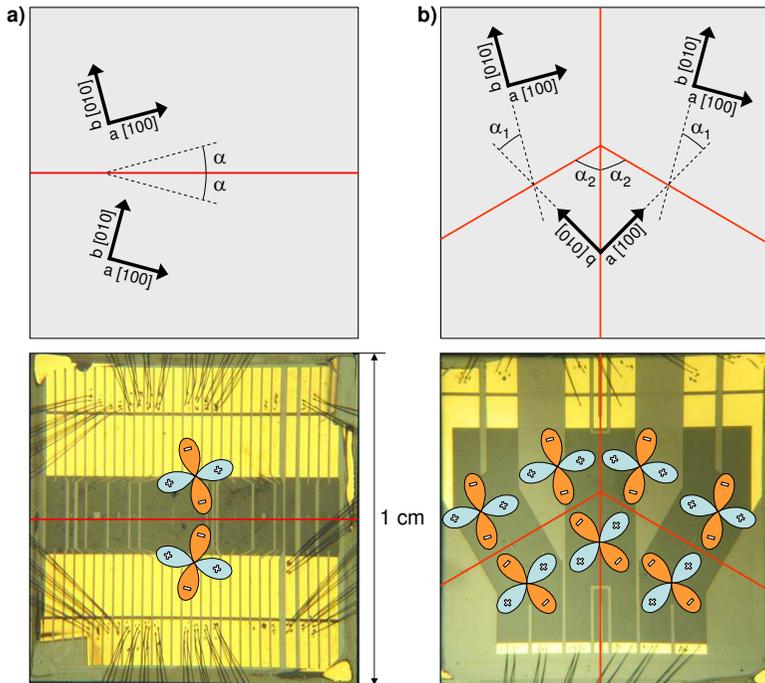
In polykristallinen Proben treten diese Korngrenzen in großer Zahl auf. Es zeigte sich, dass die kritische Stromdichte in polykristallinen Proben der HTSL-Kuprate durch diese Korngrenzen stark verringert wird. Diese Unterdrückung der Supraleitung im Bereich der Korngrenzen macht man sich zu Nutze zur Realisierung von definierten Josephson-Kontakten in dünnen Filmen. Dazu werden mit Hilfe von Bikristall-Substraten Korngrenzen beim Wachstum dünner Filme gezielt erzeugt [Dim88]. Ein Bikristall-Substrat entsteht, wenn zwei einkristalline Substrate so zusammen-

---

<sup>53</sup>Eine Übersicht für konventionelle Supraleiter gibt [Lik79], für die HTSL-Kuprate siehe [Taf05] und speziell für Korngrenzenkontakte siehe [Hil02].

gefügt werden, dass ihre kristallographischen Achsen einen bestimmten Winkel einschließen.

Für diese Arbeit war der Fall der in Bezug auf ihre  $c$ -Achse symmetrisch verdrehten Bikristalle von Bedeutung. Dabei schließen die  $a$ -Achsen der beiden Hälften des  $c$ -Achsen orientieren Bikristalls einen Winkel von  $2\alpha$  ein. Dies ist in Abbildung 2.14 schematisch für den Fall  $\alpha = 15^\circ$  gezeigt. Hier ist auch das Schema eines  $c$ -Achsen verdrehten Tetrakristalls gezeigt,



**Abbildung 2.14:** Zur Geometrie der Bi- und Tetrakristalle: **a)** Skizze eines symmetrischen Bikristalls mit  $\alpha = 15^\circ$  und **b)** Skizze eines Tetrakristalls mit  $\alpha_1 = 30^\circ$  und  $\alpha_2 = 60^\circ$ . Darunter Photos von entsprechenden Probe aus dieser Arbeit mit der Verteilung des Ordnungsparameters im  $k$ -Raum, wenn der supraleitende Film eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie aufweist.

dessen Geometrie für diese Arbeit ebenfalls von Bedeutung war. Auf einem Tetrakristall-Substrat gibt es vier Korngrenzen, die in einem Tetrakristall-Punkt zusammenstoßen (siehe Abbildung B.1 im Anhang).

Wächst man nun einen Dünnsfilm epitaktisch auf solche Substrate auf, so übernimmt der Film die vom Substrat vorgegebene Orientierung und es bilden sich entsprechende Korngrenzen auch im Film. Damit lassen sich im Film Korngrenzenkontakte strukturieren, die eine Reihe von interessanten Eigenschaften zeigen.

**Besonderheiten der Bikristall-Proben** Hat der supraleitende Dünnsfilm eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters, wie in Abbildung 2.14 skizziert, so erwartet man an der Korngrenze die Bildung von gebundenen Zuständen, den ABS (siehe Seite 30). Die Winkel  $\alpha_1 = -\alpha_2$  aus Abbildung 2.14 entsprechen dabei dem Winkel  $\alpha$  aus Abbildung 2.9. Die ABS lassen sich als ZBCP in der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie des Quasiteilchen-Tunnels nachweisen. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn der Quasiteilchen-Strom über die Korngrenze des Bikristalls hauptsächlich durch elastisches Tunneln erfolgt, so dass Gleichung (2.19) gilt. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, dann ermöglicht es die Messung der Leitfähigkeit des Quasiteilchen-Tunnels zu entscheiden, ob der supraleitende Dünnsfilm eine  $d$ -Wellen-Symmetrie besitzt<sup>54</sup>.

Zusätzlich lässt sich auf den Bikristall-Proben das Cooper-Paar-Tunneln, speziell die Modulation des kritischen Stroms mit dem angelegten Magnetfeld, untersuchen. Aus solchen Messungen lassen sich Informationen über die Beschaffenheit der Barriere an der Korngrenze gewinnen, die auch für die Interpretation des Quasiteilchen-Tunnels von Bedeutung sind.

**Besonderheiten der Tetrakristall-Proben** Mit Hilfe solcher Substrate lassen sich auf einer Probe mit einem Dünnsfilm eines  $d$ -Wellen-Supraleiters 0-0-SQUIDS (bzw.  $\pi$ - $\pi$ -SQUIDS) und 0- $\pi$ -SQUIDS realisieren. In Abbildung 2.14 entspricht die mittlere Struktur einem solchen 0- $\pi$ -SQUID, während die Strukturen links und rechts davon einen 0-0-SQUID und einen  $\pi$ - $\pi$ -SQUID bilden.

Die Modulation des kritischen Stroms  $I_S(B)$  über solche SQUIDS im Magnetfeld unterscheidet sich laut Gleichung (2.37) für 0-0-SQUIDS (bzw.  $\pi$ - $\pi$ -SDJ-SQUIDS) und 0- $\pi$ -SQUIDS. Daher erlaubt es eine Messung von  $I_S(B)$  an den unterschiedlichen SQUIDS zu entscheiden, ob der supraleitende Dünnsfilm tatsächlich eine  $d$ -Wellen-Symmetrie besitzt.

---

<sup>54</sup>Dabei wird in dieser Arbeit der Standpunkt eingenommen, dass die Beobachtung eines durch ABS verursachten ZBCP ein Indiz für eine  $d$ -Wellen-Symmetrie ist. Wird kein ZBCP beobachtet, ist dies jedoch noch kein ausreichendes Zeichen für eine  $s$ -Wellen-Symmetrie, siehe die Diskussion in [Che05].

## Eigenschaft von Korngrenzenkontakten

**SIS oder SNS?** Um den Stromtransport über einen Korngrenzenkontakt zu verstehen, ist es wichtig zu wissen, ob die Korngrenze als isolierende Barriere funktioniert (der Korngrenzenkontakt also ein SIS-Kontakt ist), oder ob die Korngrenze eine normalleitende Barriere darstellt (SNS-Kontakt). Nur im Fall eines SIS-Kontakts erfolgt der Stromtransport über die Korngrenze durch Tunneln.

Die Eigenschaften des Cooper-Paar-Transports über Korngrenzenkontakte, insbesondere das Verhalten von  $I_c(T)$ , wurden anfangs als Indiz für ein SNS-artiges Verhalten gedeutet (siehe dazu die Diskussion in [Fro96, Kapitel 8]). Die Beobachtung einer tunnelartigen Leitfähigkeit des Quasiteilchen-Transports über Korngrenzenkontakte sowohl von  $n$ - als auch von  $p$ -dotierten Kupraten zeigte aber deutlich, dass die Korngrenzenkontakte als SIS-artig gelten können [Alf98a, Alf98b, Kle98].

**Ursache der isolierenden Barriere** Als Gründe für das SIS-artige Verhalten eines Korngrenzenkontakts gibt es eine Reihe von Vorschlägen, die hier kurz aufgezählt werden sollen [Hil02]:

- Durch Gitterfehlanpassung im Bereich der Korngrenze wird die  $p-d$ -Hybridisierung in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen geschwächt, was zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration und damit zu einem Metall-Isolator-Übergang führt.
- Durch Fehlstellen an der Korngrenze verändert sich dort die Sauerstoffstöchiometrie, wodurch es an der Barriere zu Unterdotierung und damit zu einem Metall-Isolator-Übergang kommt.
- Der  $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter wird an der Korngrenze unterdrückt, wodurch es zu einem Metall-Isolator-Übergang kommt.

**Modelle** Es existiert eine Reihe von Modellen, die den Stromtransport an Korngrenzenkontakten beschreiben. Als besonders erfolgreiches Modell hat sich das ISJ-Modell<sup>55</sup> erwiesen [Gro91]. Darin wird der Korngrenzenkontakt als durchgehende isolierende Barriere beschrieben, in der sich lokalisierte Zustände befinden. Der Cooper-Paar-Strom wird durch direktes Tunneln über die Barriere erzeugt, da die Coulomb-Abstoßung der Cooper-Paare das Tunneln über die lokalisierten Zustände verhindert.

<sup>55</sup>ISJ = Intrinsically Shunted Junction.

Den Quasiteilchen dagegen ist eben dieser Prozess möglich, weshalb der Quasiteilchen-Tunnelstrom als resonantes Tunneln über die lokalisierten Zustände betrachtet werden kann.

**Einfluss von  $\alpha$  auf die kritische Stromdichte  $j_c$  der Barriere** Die ersten Experimenten mit künstlichen Korngrenzenkontakten auf der Basis von Bikristall-Substraten ([Dim88], hier wurden Korngrenzenkontakte in YBCO-Filmen untersucht) zeigten bereits, dass die kritische Stromdichte an der Korngrenze,  $j_c$ , vom Winkel der Fehlorientierung,  $\alpha$ , abhängt. Mit zunehmendem  $\alpha$  verringert sich  $j_c$ . Später konnte gezeigt werden, dass die Unterdrückung von  $j_c(\alpha)$  exponentiell erfolgt (siehe z. B. [Gro91, Iva91]). Eine Skalierung der Form  $j_c = j_{c0} \cdot e^{-\alpha/\alpha_0}$  wurde in Korngrenzenkontakten auf Bikristall-Substraten mit Filmen sowohl von  $p$ -dotierten, also auch von  $n$ -dotierten HTSL-Kupraten beobachtet. Allerdings lagen im Fall der  $n$ -dotierten Filme die  $j_c$ -Werte einige Größenordnungen unter denen der  $p$ -dotierten Filme. Um dennoch messbare kritische Ströme zu erhalten, wurden Filme aus  $n$ -dotierten HTSL-Kupraten mit Dicken im Bereich einiger 100 nm bis maximal 1000 nm hergestellt [Kle98, Tsu00b].

**Skalierungsverhalten von  $I_c R_n$**  Eine weitere Skalierung wurde für das  $I_c R_n$ -Produkt gefunden [Gro90]. Es zeigte sich zunächst, dass das  $I_c R_n$ -Produkt an Korngrenzenkontakten deutlich unter dem Ambegaokar-Baratoff-Limit für SIS-Kontakte lagen [ $I_c R_n = \pi\Delta/2e$ , siehe Gleichung (2.29)]. Für das  $I_c R_n$ -Produkt wurde eine charakteristische Abhängigkeit von der kritischen Stromdichte beobachtet, die für einen klassischen SIS-Kontakt nicht zu erwarten wäre. Die von [Gro90] vorgeschlagene Skalierung folgt der Form  $I_c R_n \propto j_c^q$  mit  $q = 0,5 \pm 0,1$  und ergibt sich aus dem bereits erwähnten ISJ-Modell. Die Allgemeingültigkeit dieser Skalierung ist jedoch umstritten, siehe dazu [Hil02] und die Debatte zwischen [Gro05] und [Man06].

## 2.3 Experimente mit $n$ -dotierten Kupraten

Im Folgenden sollen die wichtigsten experimentellen Arbeiten mit den  $n$ -dotierten Kupraten vorgestellt werden, die in den letzten Jahren veröffentlicht wurden und die für die vorliegende Arbeit relevant sind. Anhand dieser Übersicht soll gezeigt werden, welche Fragen hinsichtlich der folgenden drei Themen für die  $n$ -dotierten Kuprate noch ungeklärt sind:

- Die Symmetrie des Ordnungsparameters („*s*-Welle gegen *d*-Welle“)
- Die Bestimmung des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}$
- Die Beobachtung eines *Pseudogaps*

### 2.3.1 Zur Symmetrie des Ordnungsparameters

Experimente zur Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters des supraleitenden Zustands werden unterschieden nach amplituden- und phasensensitiven Methoden [Tsu00a].

#### Amplitudensensitive Methoden

Bei den amplitudensensitiven Methoden werden Eigenschaften des supraleitenden Zustands gemessen, die auf der Anregung von Quasiteilchen beruhen. Für einen isotropen Ordnungsparameter erfolgt die Anregung von Quasiteilchen bei tiefen Temperaturen aufgrund der isotropen Energielücke thermisch aktiviert, also in der Form  $e^{-\Delta/k_B T}$ . Dies führt dazu, dass z. B.  $\Delta\lambda_L(T) = \lambda_L(T) - \lambda_L(0)$  bei tiefen Temperaturen exponentiell gegen Null geht, während  $\Delta\lambda_L(T)$  bei einem anisotropen Ordnungsparameter einer linearen Temperaturabhängigkeit<sup>56</sup> folgt [Tin96, S. 380].

**Messung von  $\lambda_L$**  Frühe Messungen an optimal dotierten NCCO-Einkristallen zeigten bei tiefen Temperaturen einen exponentiellen Abfall von  $\Delta\lambda_L(T)$ , was als Zeichen einer *s*-Wellen-Symmetrie gedeutet wurde [Wu93, And94, Anl94]. Diese Beobachtungen konnten später an dünnen Filmen von NCCO bestätigt werden [Alf99].

Neuere Messungen an NCCO und PCCO Einkristallen verschiedener Dotierung zeigten dagegen einen quadratischen Abfall von  $\Delta\lambda_L(T)$  für  $T \rightarrow 0$ , ein Zeichen für eine *d*-Wellen-Symmetrie [Kok00, Pro00, Chi01].

Messungen<sup>57</sup> an LCCO- und PCCO-Dünnschichten deuteten auf eine dotierabhängige Symmetrie des Ordnungsparameters hin, mit einer *d*-Wellen-Symmetrie für unterdotierte Proben und einer *s*-Wellen-Symmetrie für

<sup>56</sup>Dies ändert sich jedoch in Abhängigkeit von möglichen Störstellen im Supraleiter. Bei einem signifikanten Einfluss der Störstellen ist die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\lambda_L$  eher quadratisch.

<sup>57</sup>Hier wurde das Verhältnis  $\lambda_L^2(0)/\lambda_L^2(T)$  gemessen. Dieses Verhältnis geht für  $T \rightarrow 0$  gegen Eins, und zwar exponentiell für die *s*-Welle und linear für die *d*-Welle [Tin96, S. 91-93].

optimal- und überdotierte Proben [Ski02a, Ski02b]. Messungen aus der gleichen Gruppe mit verbesserten PCCO-Filmen (eine zusätzliche Pufferschicht zwischen Substrat und Film, um die Filmqualität zu erhöhen) zeigten, dass sich auch für unterdotiertes PCCO eine  $s$ -Wellen-Symmetrie ergab [Kim03].

Eine dotierabhängige Änderung des Verhaltens von  $\Delta\lambda_L(T \Rightarrow)$  in LCCO-Filmen wurde auch von einer anderen Gruppe beobachtet [Pro03]. Auch hier deuteten die Ergebnisse auf eine  $d$ -Welle- $n$ -Symmetrie für unterdotiertes LCCO und eine  $s$ -Wellen-Symmetrie für optimaldotiertes LCCO.

Im Gegensatz dazu wurden bei weiteren Messungen an PCCO-Filmen Anzeichen für eine  $d$ -Wellen-Symmetrie bei allen Dotierungen gefunden [Sne04]. Diese kontroversen Ergebnisse zeigen, dass  $\lambda_L$  kein guter Indikator der Symmetrie des Ordnungsparameters in den elektronendotierten Kupraten ist.

**Messung der spezifische Wärme  $C(T)$**  Ebenso wie die Untersuchung von  $\lambda_L(T)$  erlaubt die Messung der spezifischen Wärme der Elektronen  $C(T)$  in einem Supraleiter bei tiefen Temperaturen Rückschlüsse auf die Symmetrie des Ordnungsparameters.

Für optimal dotierte PCCO-Einkristalle wurde ein  $d$ -Wellen-artiges Verhalten beobachtet [Bal02]. Später wurden diese Messungen dahingehend interpretiert, dass die Symmetrie von der Temperatur abhängt und sich unterhalb von 3 K von  $d$ -Welle zu  $s$ -Welle ändert [Bal04]. Diese Interpretation wurde allerdings nicht aufrecht erhalten [Yu05].

**Messung der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$**  Die elektronische thermische Leitfähigkeit  $\kappa(T)$  für  $T \rightarrow 0$  wird ebenfalls durch die Anregung von Quasiteilchen beeinflusst. In einem  $s$ -Wellen Supraleiter mit einer isotropen Energielücke erfolgt der Wärmetransport bei  $T = 0$  ausschließlich über Phononen, da alle Elektronen zu Cooper-Paaren kondensiert sind. Dagegen tragen in einem Supraleiter mit einer anisotropen Energielücke schon bei  $T = 0$  elektronische Quasiteilchen zum Wärmetransport bei, was sich bei der Messung von  $\kappa$  in einem Restterm  $\kappa(0) \gg 0$  äußert.

Dazu existiert eine Arbeit über Messungen in optimal dotierten PCCO-Filmen, in dem ein solcher Restterm nur sehr schwach beobachtet werden konnte [Hil01]. Dies wurde als mögliches Anzeichen dafür gedeutet, dass die Symmetrie des Ordnungsparameters in PCCO nicht als reine  $d$ -Welle beschrieben werden kann, sondern weitere subdominante Anteile enthält.

**ARPES-Messungen** ARPES<sup>58</sup> beruht auf dem Photoeffekt, d. h. der Emission von Elektronen durch die Absorption von Photonen. Die emittierten Elektronen werden impuls aufgelöst detektiert, woraus sich Informationen über die **k**-Raum-Abhängigkeit der Energielücke eines Supraleiters gewinnen lassen [Dam03].

ARPES-Messungen an optimal dotierten NCCO-Einkristallen zeigten klare Anzeichen für eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters [Arm01, Sat01]. Dies konnte auch für optimal dotierte PLCCO-Einkristalle<sup>59</sup> bestätigt werden [Mat05]. An LCCO-Filmen wurden ebenfalls ARPES-Messungen vorgenommen, jedoch wurden dabei keine Aussagen zur Symmetrie des Ordnungsparameters gemacht [Yam04].

**Raman-Streuung** Auch diese Methode beruht auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie, genauer der inelastischen Streuung von polarisierten Photonen an Elektronen und liefert impuls aufgelöste Informationen über die Größe der Energielücke eines Supraleiters [Dev07].

Ein frühes Experiment an optimal dotierten NCCO-Einkristallen deutete auf eine isotrope Energielücke hin [Sta95]. Später wurde jedoch gezeigt, dass das Raman-Spektrum von NCCO auf eine anisotrope Energielücke hindeutet [Blu02]. Diese Interpretation war jedoch umstritten [Ven03, Blu03]. Zu LCCO existieren bisher keine Berichte über Experimente mit Raman-Streuung.

**Weitere Methoden** Die Ergebnisse einer Vielzahl weiterer experimenteller Methoden lassen sich hinsichtlich der Anisotropie der Energielücke interpretieren. So wurde ein frühes Tunnelexperiment mit optimal dotierten NCCO-Einkristallen als Indiz für eine starke Elektron-Phonon-Kopplung gesehen, die auf eine isotrope Energielücke hindeutete [Hua90]. Im Prinzip sollte das Quasiteilchen-Tunnelspektrum direkte Hinweise auf die Anisotropie der Energielücke geben, da ein *s*-Wellen-Supraleiter eine U-förmige und ein *d*-Wellen-Supraleiter eine V-förmige Quasiteilchen-Zustandsdichte aufweist. Allerdings werden die Tunnelspektren von einer Vielzahl von Parametern, wie z. B. der Art des Tunnelkontakts und der Tunnelrichtung beeinflusst, die eine Interpretation hinsichtlich der Anisotropie der Energielücke zugunsten einer bestimmten Symmetrie des Ordnungsparameters schwierig macht.

---

<sup>58</sup>ARPES = Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy.

<sup>59</sup>PLCCO =  $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ .

Ein weiteres Beispiel einer amplitudensensitiven Methode ist die Untersuchung von Dünnschichten in einem Mikrowellen-Resonator. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz durch einen supraleitenden Dünnschicht hängt von der Anisotropie der Energielücke des Supraleiters ab. Damit konnte für optimal dotiertes PCCO eine  $d$ -Wellen-Symmetrie bestätigt werden [Côt07]. Schließlich liefert auch die Untersuchung der Infrarot-Reflektivität Informationen über die Symmetrie des Ordnungsparameters. Auf diese Weise konnte für PCCO-Einkristalle eine nichtmonotone  $d$ -Wellen-Symmetrie nachgewiesen werden [Hom06]. In diesem Experiment wurde auch gezeigt, dass PCCO sich im *dirty limit* befindet<sup>60</sup>. Dies konnte später durch Tunnelexperimente bestätigt werden [Dag07].

### Phasensensitive Methoden

Mit amplitudensensitiven Methoden kann zwar ein Ordnungsparameter mit isotroper  $s$ -Wellen-Symmetrie identifiziert werden, allerdings lässt sich damit nicht zwischen einer anisotropen  $s$ -Wellen- und  $d$ -Wellen-Symmetrie unterscheiden. Dies gelingt nur mit phasensensitiven Methoden, die auf dem der  $d$ -Wellen-Symmetrie eigenen Phasenunterschied des Ordnungsparameters von  $\pi$  bei Drehung um  $90^\circ$  im  $\mathbf{k}$ -Raum empfindlich sind. Die phasensensitiven Methoden, mit denen die Kuprat-HTSL untersucht wurden, lassen sich in vier verschiedene Gruppen einteilen [Tsu03]:

- Messung von spontanem magnetischen Fluss
- Cooper-Paar-Tunneln parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen
- Cooper-Paar-Tunneln senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen
- Quasiteilchen-Tunneln parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen

**Messung von spontanem magnetischen Fluss** Bei dieser Methode untersucht man die Bildung von halbzahligen Flussquanten in speziellen Trikristall-Korngrenzengeometrien. Ein Trikristall-Korngrenzenkontakt weist drei Korngrenzen auf. Hat ein darauf epitaktisch gewachsener Film eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie, so können sich aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der  $d$ -Welle zwischen den einzelnen Korngrenzenkontakten bei bestimmten Geometrien  $\pi$ -Kontakte ausbilden. Wird nun

<sup>60</sup>Bei einem Supraleiter im *dirty limit* ist die elektronische freie Weglänge  $l$  vergleichbar mit der BCS-Kohärenzlänge  $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta(0)$ , im Gegensatz zum *clean limit* mit  $l \gg \xi_0$ , siehe [Tin96, S. 118-120].

ein Ring um den Trikristallpunkt, in dem die drei Korngrenzen zusammenstoßen, so strukturiert, dass davon eine ungerade Anzahl von  $\pi$ -Kontakten eingeschlossen wird, kommt es zu einer spontanen Ausbildung von magnetischen Fluss in Einheiten von  $\Phi_0/2$ . Dies kann durch Magnetisierungsmessungen nachgewiesen werden. Auf diese Weise wurde für  $p$ -dotiertes YBCO eine  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters gezeigt [Tsu94].

Ein ähnliches Experiment an PCCO- und NCCO-Filme zeigte, dass beide  $n$ -dotierte Kuprate ebenfalls eine  $d$ -Wellen Symmetrie haben [Tsu00b]. Dabei wurde die Magnetisierung direkt am Trikristallpunkt gemessen und die Bildung eines  $\Phi_0/2$ -Josephson-Flusswirbels nachgewiesen.

**Cooper-Paar-Tunneln parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen** Bei diesen Messungen wird die  $I_c(B)$ -Modulation an Dünnschichtstrukturen untersucht, die bei einer  $d$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Dünnschicht  $\pi$ -Josephson-Kontakte oder  $0$ - $\pi$ -SQUIDS bilden. Solche Experimente gaben für die  $p$ -dotierten HTSL-Kuprate die ersten deutlichen Hinweise auf einen Ordnungsparameter mit  $d$ -Wellen-Symmetrie [Wol93, Wol94].

Für die  $n$ -dotierten Kuprate sind zwei Experimente erwähnenswert, die beide auf eine  $d$ -Wellen-Symmetrie hinwiesen. In [Che03] wurden SDJ-SQUIDS aus einem LCCO-Dünnschicht auf einem Tetrakristall-Substrat (von der Art wie in Abbildung 2.14 gezeigt) untersucht. Die SQUIDS waren als  $0$ - $0$ -SQUIDS und als  $0$ - $\pi$ -SQUIDS strukturiert. Die  $I_c(B)$ -Messungen ergaben das nach Gleichung (2.37) zu erwartende Verhalten. Zudem konnte eine obere Grenze für eine mögliche  $s$ -Wellen-Beimischung zur Symmetrie des Ordnungsparameters von 5% angegeben werden.

In [Ari05] wurde ein NCCO-Dünnschicht untersucht, der mit dem  $s$ -Wellen-Supraleiter Nb einen Rampenkontakt bildete. Darauf waren Sägezahnartige Strukturen so gebildet, dass bei einer  $d$ -Wellen-Symmetrie des NCCO eine Abfolge von  $0$ - und  $\pi$ -Josephson-Kontakten entstand. Anhand der  $I_c(B)$ -Muster ergab sich eindeutig eine solche Symmetrie für NCCO. Diese Beobachtung war unabhängig von der Temperatur und der Dotierung, im Widerspruch zu [Ski02a, Bis02] und [Bal04].

**Cooper-Paar-Tunneln senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen** Bei dieser Art von Messung wird das Cooper-Paar-Tunneln zwischen einem bekannten  $s$ -Wellen-Supraleiter wie z. B. Pb und einem HTSL-Kuprat mit unbekanntem Ordnungsparameter parallel zur  $c$ -Achse, also senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen des Kupratsupraleiters untersucht. Hat das Kuprat eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie, sollte sich kein Cooper-Paar-Tunnelstrom beobachten

lassen, da sich die Beiträge zu  $I_c$  aufgrund der unterschiedlichen Phase des  $d$ -Wellen-Ordnungsparameters gerade zu Null aufheben. Die Beobachtung eines  $I_c R_n$ -Produkts im Bereich der Energielücke  $\Delta$  [nach Gleichung (2.29)] deutet dagegen auf eine  $s$ -Wellen-Symmetrie hin<sup>61</sup>.

In einem solchen Experiment mit optimal dotiertem NCCO wurde ein  $I_c R_n$  von wenigen  $\mu\text{V}$  beobachtet, das drei Größenordnungen kleiner als  $\Delta$  war [Woo99]. Dies wurde als Zeichen für eine  $d$ -Wellen-Symmetrie interpretiert. Dagegen wurde in einem anderen Report über Nb-Punktkontakt-Spektroskopie an optimal dotierten NCCO-Einkristallen ein  $I_c R_n$ -Wert von  $200 \mu\text{V}$  beobachtet [Mou00]. Zur Interpretation dieser  $s$ -Wellen-Signatur wurde die Existenz von zwei Energielücken mit unterschiedlicher Symmetrie des Ordnungsparameters vorgeschlagen, wie sie bereits für die  $p$ -dotierten Kuprate postuliert worden war [Deu99].

**Quasiteilchen-Tunneln parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen** In vielen Arbeiten wurde versucht, eine mögliche  $d$ -Wellen-Symmetrie der  $n$ -dotierten Kuprate anhand eines ZBCP durch die Bildung von ABS (siehe Seite 30) nachzuweisen [Eki97, Kas98, Alf98a, Alf98b, Hay98, Mou00, Bis02, Qaz03, Che05, Sha05].

Bei der Untersuchung von NCCO-Einkristallen ergaben sich dabei widersprüchliche Ergebnisse. Während in einer Punkt-Kontakt-Messung<sup>62</sup> [Mou00] und einer Messung mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop<sup>63</sup> [Hay98] ein ZBCP beobachtet wurde, gelang dies in anderen Experimenten nicht ([Eki97, Sha05] mit Punkt-Kontakt-Messungen und [Kas98] mit Raster-Tunnel-Mikroskopie). Auch bei der Untersuchung des Quasiteilchen-Tunnels über Bikristall-Korngrenzenkontakte konnte zunächst kein ZBCP beobachtet werden [Alf98a].

Dagegen konnte an PCCO-Dünnschichten durch Punkt-Kontakt-Messungen an Kontakten mit großer Transparenz (d.h. nach der BTK-Theorie ein kleiner Parameter  $Z$ ) ein ZBCP nachgewiesen werden, allerdings nur für unter- und optimaldotierte Filme [Bis02, Qaz03]. Zudem wurde an Kontakten im Tunnellimes (also solche mit  $Z \gg 1$ ) kein ZBCP beobachtet.

<sup>61</sup>Oder, bei orthorhombischen Kupraten wie YBCO, auf eine  $s$ -Wellen-Beimischung.

<sup>62</sup>Hier wird ein NS-Kontakt gebildet, indem eine scharfe Edelmetallspitze kontrolliert auf die Oberfläche des Supraleiters gepresst wird. Dadurch lässt sich der Parameter  $Z$  aus der BTK-Theorie einstellen.

<sup>63</sup>Hier entsteht ein echter NS-Tunnelkontakt, indem eine Rasterspitze bis auf wenige Nanometer an die Oberfläche des Supraleiters herangeführt wird, so dass es zu Vakuumtunneln kommt. Als zusätzliche Möglichkeit lassen sich dabei topographische Informationen gewinnen.

Für LCCO schließlich zeigte die Untersuchung des Quasiteilchen-Tunnels über Bikristall-Korngrenzenkontakte einen deutlichen ZBCP [Che05].

### 2.3.2 Zur Bestimmung von $B_{c2}$

Eine sehr direkte Methode, den Übergang in die normalleitende Phase im  $B-T$ -Phasendiagramm zu untersuchen, ist die Messung von  $\rho(B, T)$ . Wie auf Seite 24 erläutert, ist eine solche Methode bei Typ-II-Supraleitern, die in der Vortex-Phase einen ausgedehnten Bereich einer Vortex-Flüssigkeit aufweisen, aber nur bedingt geeignet, um  $B_{c2}$  zu bestimmen [And99].

Frühe  $\rho(T)$  Messungen an NCCO- [Hid89] und an SCCO-Einkristallen [Dal90] in hohen Magnetfeldern zeigten wie erwartet eine  $T_c$ -Verschiebung des Übergangs im Feld hin zu kleineren Temperaturen. Verglichen mit den *p*-dotierten Kupraten (siehe z. B. [Tin96, S. 333]) wurde allerdings nur eine kleine Verbreiterung des Übergangs im Magnetfeld beobachtet. Die Extrapolation des resistiv bestimmten kritischen Feldes  $B_{c2}^\rho$  (mit einem 50 %-Kriterium, siehe Abbildung 4.13) auf  $T = 0$  ergab etwa 7 T. Bei  $R(T)$ -Messungen an PCCO-Dünnschichten bis zu 8 T wurde eine deutlichere Verbreiterung des Übergangs für  $B > 0$  beobachtet, mit einem ähnlichen  $B_{c2}^\rho(0\text{ K})$  von etwa 7 T [Kle01].

Bei solchen Experimenten wurde stets beobachtet, dass die  $B_{c2}^\rho(T)$ -Kurve eine positive Krümmung aufwies, im Gegensatz zu der nach der WHH-Theorie erwarteten  $T$ -Abhängigkeit von  $B_{c2}$ . Eine Fluktuationsanalyse der Transport-Entropie  $S_\phi$  in NCCO-Dünnschichten zeigte später, dass die  $B_{c2}^\rho(T)$ -Kurve unterhalb der  $B_{c2}(T)$ -Kurve liegt, die den Übergang in die normalleitende Phase beschreibt [Gol98]. Zum gleichen Schluss kam auch eine Messung des Nernst-Effekts in PCCO-Dünnschichten [Bal03]. Solche Experimente machten deutlich, dass  $\rho(B, T)$  kein guter Indikator für  $B_{c2}$  ist. Dies konnte besonders deutlich für die *p*-dotierten Kuprate demonstriert werden [Wan03].

Neben den  $R(T)$ - und den Nernst-Effekt-Messungen wurde  $B_{c2}$  für LCCO-Dünnschichten auch aus der Messung von  $\lambda_L$  bestimmt [Zue03]. Das dort gefundene  $B_{c2}(0)$  stieg mit höherer Dotierung und lag bei einem überdotierten LCCO-Film mit 10 T am höchsten. Im Gegensatz dazu wurde bei  $\rho(B)$ -Messungen an PCCO-Dünnschichten der höchste  $B_{c2}(0)$ -Wert von 10 T für optimale Dotierung gefunden, während in unter- und überdotierten Filmen  $B_{c2}(0)$  unter diesem Wert lag [Fou03] (auch hier wurde diskutiert, ob  $\rho$  ein gutes Maß für  $B_{c2}$  ist). Dagegen zeigten die Nernst-Daten aus [Bal03] ein  $B_{c2}$ , das mit höherer Dotierung kleiner wurde. Die gleiche Do-

tierabhängigkeit von  $B_{c2}$  wurde bei Raman-Messungen an PCCO- und NCCO-Filmen gefunden [Qaz05].

### 2.3.3 Zum Pseudogap

Die meisten Untersuchungen zur *Pseudogap*-Phase wurden bisher an den  $p$ -dotierten HTSL-Kupraten durchgeführt [Tim99, Fis07]. Dagegen liegen für die  $n$ -dotierten Materialien bisher nur wenige Daten vor. Bisher konnte noch nicht einmal Einigkeit darüber erzielt werden, ob in den  $n$ -dotierten Kupraten überhaupt eine *Pseudogap*-Phase existiert. Im Folgenden werden die bisher veröffentlichten Arbeiten zum *Pseudogap* in den  $n$ -dotierten HTSL-Kupraten vorgestellt.

In Tunnelexperimenten an den  $n$ -dotierten Kupraten wurde keine Energielücke in der Quasiteilchen-Zustandsdichte oberhalb von  $T_c$  gefunden [Bis01, Kle01, Alf01, Alf03, Wel03, Dag05].

Allerdings konnte in der Quasiteilchen-Leitfähigkeit über Bikristall-Korngrenzenkontakte aus LCCO-, NCCO- und PCCO-Dünnschichten eine Energielücken-artige Unterdrückung der Leitfähigkeit in starken Magnetfeldern beobachtet werden [Alf01, Kle01]. Da dieser Effekt auch oberhalb des resistiv bestimmten kritischen Feldes  $B_{c2}^{\rho}$  auftrat, wurde als Ursache dafür ein *Pseudogap* in den  $n$ -dotierten Kupraten vermutet. Zunächst wurde als Ursache für dieses *Pseudogap* die Existenz von nichtkohärenten Cooper-Paaren oberhalb von  $B_{c2}^{\rho}$  vermutet, da der Effekt etwa beim paarbrechenden Feld  $B_p$  aus Gleichung (2.10) verschwand. In weiteren Experimenten wurde das *Pseudogap* jedoch als Zeichen eines mit der Supraleitung konkurrierenden Ordnungsphänomens interpretiert [Alf03, Wel03].

Eine ähnliche Energielücke in Magnetfeldern oberhalb von  $B_{c2}^{\rho}$  konnte auch in Punkt-Kontakt-Messungen mit PCCO-Dünnschichten beobachtet werden [Bis01, Dag05]. Dieser dort als *normal state gap* (NSG) bezeichnete Effekt wurde jedoch zunächst nicht mit der Supraleitung in Verbindung gebracht, sondern als Elektron-Korrelationseffekt in der normalleitenden Phase der  $n$ -dotierten Kuprate erklärt [Bis01]. Eine spätere Analyse der Dotier- und Temperaturabhängigkeit des NSG ergab jedoch, dass es sich bei der NSG um den Effekt von nichtkohärenten Cooper-Paaren oberhalb von  $B_{c2}^{\rho}$  handelt [Dag05], im Widerspruch zu [Alf03]. Über die Feldabhängigkeit dieses NSG konnte jedoch keine Aussage gemacht werden.

Die mit den beschriebenen Tunnelexperimenten identifizierte *Pseudogap*-artige Energielücke bei den  $n$ -dotierten Kupraten hatte eine Breite von einigen meV, vergleichbar der Energielücke  $\Delta$  des supraleitenden Zustands.

Mit anderen spektroskopischen Methoden wie ARPES [Arm01], Raman-Streuung [Koi03] und Messungen der Infrarot-Reflektivität [Ono99, Ono01, Sin01, Ono04] (zu den Methoden siehe Abschnitt 2.3.1) konnte ebenfalls eine *Pseudogap*-artige Unterdrückung der Quasiteilchen-Zustandsdichte gefunden werden, und zwar im Nullfeld oberhalb von  $T_c$ . Vergleichbar den Beobachtungen bei den  $p$ -dotierten Kupraten zeigte sich dieser Effekt bis zu hohen Temperaturen  $T \gg T_c$ . Allerdings lag die Breite dieser Energielücke bei einigen 100 meV, im Widerspruch zu den Ergebnissen der Tunnelmessungen.

Weitere Hinweise auf ein *Pseudogap* ergaben sich bei der Untersuchung des  $c$ -Achsen Widerstands  $\rho_c$  in schmalen Stapeln von SCCO (so genannte Mesas) [Kaw05]. Dabei wurde ein dem *Pseudogap* in BSCCO vergleichbarer Effekt gefunden. Dieses *Pseudogap* bestand im Nullfeld bis hinauf zu Temperaturen von  $T^* \approx 2T_c$  und Magnetfeldern bis zu 30 T.

### 2.3.4 Schlussfolgerung

Die zitierten Arbeiten zeigen, dass es für die  $n$ -dotierten Kuprate im Hinblick auf die auf Seite 46 genannten drei Themen noch einige Fragen mit teils sehr widersprüchlichen Antworten gibt. Insbesondere die Beobachtung eines *Pseudogaps* in den  $n$ -dotierten Kupraten ist noch sehr umstritten. Damit zusammen hängen die Fragen nach dem Wert des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}$  und einer geeigneten Messmethode, um  $B_{c2}$  zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit soll für eines der besprochenen Materialien, LCCO, versucht werden, zu einigen der genannten Fragen mögliche neue Antworten zu geben.



# Kapitel 3

## Probenpräparation und Messtechnik

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von LCCO-Korngrenzenkontakten. In diesem Kapitel soll der Weg bis zu den fertigen Proben (Teil 3.1) sowie die verwendete Messtechnik (Teil 3.2) beschrieben werden. Die Proben für diese Arbeit wurden im Jahr 2004 durch Molekularstrahlepitaxie in den NTT-Laboren in Atsugi, Japan hergestellt und dort durch Widerstands- und XRD<sup>1</sup>-Messungen charakterisiert.

In Tübingen wurden auf den Filmen durch Photolithographie und Argon-Ionen-Ätzen Brückenstrukturen erzeugt. Dies wird im Abschnitt 3.1.2 erläutert. Anschließend wurde der elektrische Transport der Filmstrukturen bei tiefen Temperaturen bis zu 4,2 K sowohl in einem magnetisch abgeschirmten Kryostaten bei angelegten Magnetfeldern im  $\mu\text{T}$ -Bereich, als auch in einem Magnetkryostaten in Magnetfeldern bis zu 10 T untersucht<sup>2</sup>. Die entsprechenden Aufbauten sind in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer Betrachtung möglicher Fehlerquellen der Experimente im Abschnitt 3.2.3.

---

<sup>1</sup>XRD = X-Ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie.

<sup>2</sup>Zusätzlich wurden Messungen bei Magnetfeldern bis zu 16 T in einem Magnetkryostaten am Walther-Meissner-Institut in Garching durchgeführt. Dieser Aufbau ist ebenfalls in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

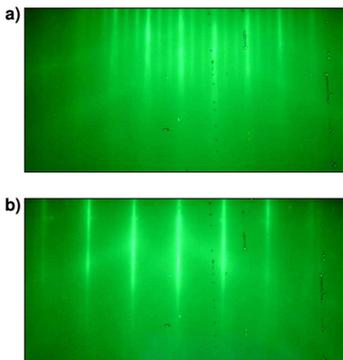
## 3.1 Probenherstellung

### 3.1.1 Herstellung der LCCO-Dünnschichtproben

#### Filmherstellung durch Molekularstrahlepitaxie

Das Filmwachstum mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) beruht auf der gleichzeitigen thermischen Verdampfung von verschiedenen Metallen (für LCCO Filme also La, Ce und Cu). In der MBE-Anlage bei NTT erfolgte die Verdampfung unabhängig voneinander durch beschleunigte Elektronenstrahlen aus wassergekühlten Kupfertiegeln. Durch verschiedene Techniken wie z. B. EIES<sup>3</sup> konnte der Gasfluss der dabei entstehenden Atom- und Molekülstrahlen geregelt werden [App94].

Der MBE-Prozess erfolgte in einer Ultrahochvakuumkammer mit einem Hintergrunddruck von weniger als  $10^{-8}$  mbar, was durch eine Titan-Sublimationspumpe sowie eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff erreicht wurde. Um die Bildung von Kupferoxid zu gewährleisten, konnte der Sauerstoffgehalt in der MBE-Kammer während des Filmwachstums eingestellt werden. Beim Wachstum der LCCO-Filme wurde Ozon als Oxidationsgas benutzt,



**Abbildung 3.1:** RHEED-Aufnahmen eines LCCO-Dünnschichtfilms in T'-Struktur mit optimalem Cu-Gehalt am Ende des MBE-Wachstums: a) (100)-Ebene und b) (110)-Ebene.

das über eine Gasdüse in der MBE-Kammer in die Nähe des Substrats gebracht wurde. Das Filmwachstum erfolgte bei einer Rate von  $3 \text{ \AA}/\text{s}$ . Nach Ende der Wachstumsphase wurde der Film auf die Reduktionstemperatur gebracht und dann für eine bestimmte Zeit im Vakuum reduziert.

Der Wachstums- und der Reduktionsprozess wurde *in-situ* mit Hilfe eines RHEED-Systems<sup>4</sup> kontrolliert. Die Abbildung 3.1 zeigt zwei RHEED-

<sup>3</sup>EIES = Electron Impact Emission Spectroscopy.

<sup>4</sup>RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction.

Bilder eines LCCO-Films für die Beugungsebenen (100) und (110) unmittelbar nach Abschluss des Filmwachstums. Das Beugungsbild der (100)-Ebenen zeigt zwischen den hellen Hauptlinien jeweils zwei Nebenlinien. Dies ist ein Indiz für einen Film in T'-Struktur (ein Film in T-Struktur würde drei Nebenlinien zeigen [Hep00]). Nach Abschluss des Reduktionsprozesses wurden die RHEED-Bilder erneut überprüft um sicherzustellen, dass die T'-Phase während der Reduktion nicht zerstört wurde.

Weiterhin war es anhand der RHEED-Bilder möglich, das Kationen-Verhältnis  $k = \text{Cu}^{2+}/(\text{La}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$  des Films *in-situ* zu beurteilen und festzustellen, ob ein kupferreicher ( $k > 0,5$ ) oder ein kupferarmer ( $k < 0,5$ ) Film vorlag [Nai95]. Nach den Erfahrungen bei NTT wurden Filme mit optimalem  $T_c$  dann erreicht, wenn der Cu-Gasfluss so eingestellt war, dass ein leicht kupferreicher Film produziert wurde. Kupferarme Filme zeigten ein verringertes  $T_c$ .

### Optimierung der Parameter

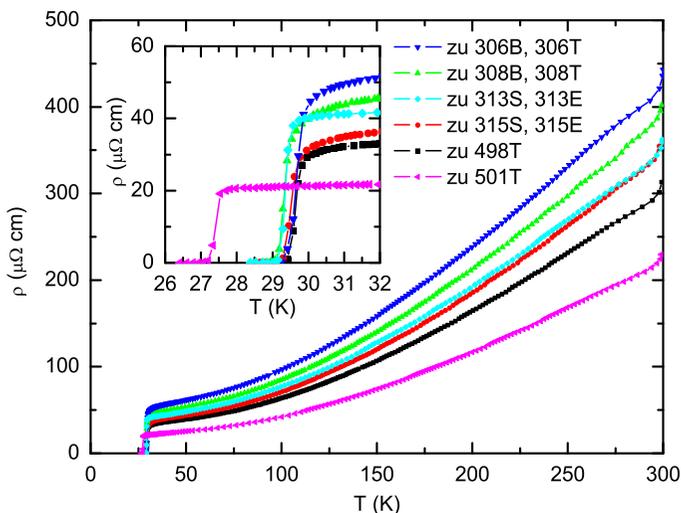
Folgende Parameter waren für die Filmherstellung von Bedeutung:

- Die Flussraten der Metalle La, Ce und Cu
- Die Ozon-Flussrate und die Position der Gasdüse
- Die Substrattemperatur  $T_{sub}$  während des Wachstums
- Die Substrattemperatur  $T_{red}$  während der Reduktion und die Reduktionszeit  $t_{red}$

Das Ziel des MBE-Prozesses war es, LCCO-Filme mit dem höchstmöglichen  $T_c$  herzustellen und zugleich zu gewährleisten, dass die Filme die einphasige T'-Struktur haben. Diese Eigenschaften mussten über eine Fläche größer als die der verwendeten STO-Substrate ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) konstant bleiben. Dazu wurden die oben genannten Parameter schrittweise angepasst und an Testproben auf  $10 \times 5 \text{ mm}^2$  STO-Einkristall-Substraten überprüft. In Abbildung A.1 im Anhang A sind die Ergebnisse der Optimierung des zweiten MBE-Laufs dargestellt. Die Testproben wurden unmittelbar nach der MBE-Herstellung durch  $\rho(T)$ - und XRD-Messungen charakterisiert, die im Folgenden kurz erläutert werden.

**$\rho(T)$ -Messung** Auf die Testproben wurden durch thermisches Bedampfen mit einer Schattenmaske Silberkontakte im Abstand von 2,2 mm auf-

gebracht. Die so präparierten Proben wurden in einer Helium-Transportkammer manuell abgekühlt, wobei in Vier-Punkt-Anordnung der elektrische Widerstand gemessen wurde. Die Abbildung 3.2 zeigt die so gewonnenen  $\rho(T)$ -Kurven für die Testproben, die mit optimierten Parametern unmittelbar vor den eigentlichen Proben hergestellt wurden. Der spezifische Wider-



**Abbildung 3.2:**  $R(T)$ -Charakteristik von LCCO-Testproben, das Inset zeigt den Bereich um  $T_c$ . Zu den Probenamen siehe Tabelle 3.1.

stand bei Raumtemperatur lag bei allen Proben im Bereich von  $300 \mu\Omega \text{ cm}$ , was auf eine hohe Ladungsträgerdichte hindeutet (optimale Dotierung).  $T_c$  lag jeweils bei etwa 29 K, außer für die nominell überdotierte Tetrakristallprobe 501T mit  $T_c \approx 27 \text{ K}$ .

**XRD-Messung** Zur Untersuchung der Kristallstruktur wurde ein Röntgendiffraktometer mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  benutzt. Die Testproben wurden anhand des STO-Substratpeaks bei  $2\theta = 46,4^\circ$  ausgerichtet. In Abbildung 3.3 ist ein typisches Ergebnis einer XRD-Messung gezeigt. Es ließen sich acht verschiedene Intensitätsmaxima finden: drei vom Substratmaterial STO und fünf vom LCCO-Film. Da der LCCO-Film  $c$ -Achsen orientiert aufgewachsen wurde, konnten nur Reflexe von  $(00l)$ -Ebenen beobachtet werden, wobei aufgrund der Symmetrie der  $T'$ -

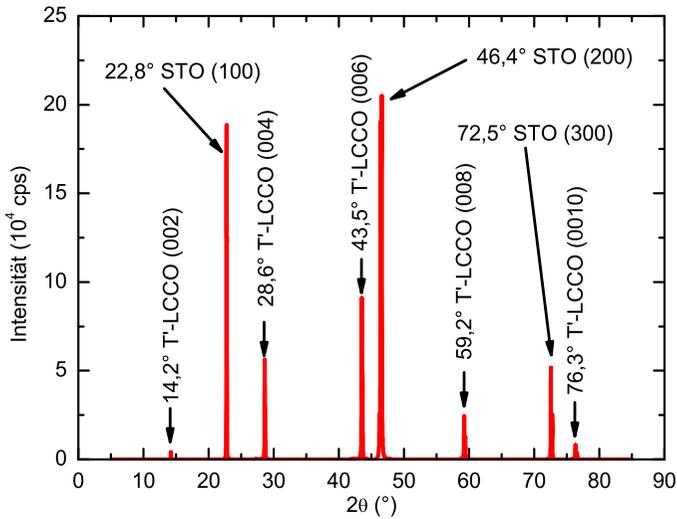


Abbildung 3.3: XRD  $\theta - 2\theta$ -Scan an einer LCCO-Testprobe.

Struktur nur solche mit geradem  $l$  auftraten. Aus der Winkelposition dieser Reflexe und der Tatsache, dass keine weiteren Reflexe aufgelöst werden konnten, ließ sich schließen, dass der Film in einphasiger T'-Struktur vorlag. Die XRD-Messung erlaubte auch, die Länge  $c$  der  $c$ -Achse zu berechnen<sup>5</sup>, die ein weiteres Indiz für eine einphasige T'-Struktur darstellte ( $c = 13,12 \text{ \AA}$  für T-LCCO und  $c = 12,46 \text{ \AA}$  für T'-LCCO [Nai00]).

### Dotierung der Proben

Die Dotierung  $x$  der LCCO-Filme hing vom Verhältnis  $r$  der Gasflussraten  $R_{\text{La}}$  und  $R_{\text{Ce}}$  während des MBE-Prozesses ab. Der Zusammenhang war bei NTT bekannt durch die frühere Untersuchung von LCCO-Filmen mittels ICP-AES<sup>6</sup>. Dabei hatten sich bei einem Verhältnis der Gasflussraten von  $r_0 = 5,86$  für die prozentualen Anteile der Elemente bei La 61,82% und bei Ce 3,42% ergeben [Gre01]. Der Quotient  $q$  dieser Anteile entsprach wegen der Stöchiometrie von LCCO gerade  $(2-x)/x$ . Unter Annahme eines

<sup>5</sup>Nach der Nelson-Riley-Methode [Nel45]: Dazu wurden die aus der Bragg-Bedingung  $2d_l \sin \theta = \lambda$  bestimmten Werte für  $c_l = d \cdot l$  der jeweiligen (00 $l$ )-Peaks über  $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$  aufgetragen. Die lineare Extrapolation von  $c_l$  auf Null ergab  $c$ .

<sup>6</sup>ICP-AES = Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry.

linearen Zusammenhangs zwischen dem Verhältnis  $r$  und der Dotierung  $x$  konnte  $x$  aus  $r$  wie folgt berechnet werden:

$$x = \frac{2}{r \cdot (q/r_0) + 1}. \quad (3.1)$$

Bei den MBE-Läufen für diese Arbeit stellte sich heraus, dass das höchste  $T_c$  bei einer Dotierung von  $x = 0,082$  erhalten wurde. Dieser Wert wich von der optimalen Dotierung  $x = 0,109$  aus [Nai00] ab. In einem anderen Report wurde für die optimale Dotierung ein Wert von  $x = 0,9$  bei einem  $T_c$  von 32 K angegeben [Kro06]. Dies zeigt, dass die nominelle Dotierung, d. h. der nach Gleichung (3.1) bestimmte Wert für  $x$ , kein echter Indikator für die Dotierung war.

### Hergestellte Proben

Die Proben für diese Arbeit wurden in zwei MBE-Läufen hergestellt. In Tabelle A.1 im Anhang A sind die Parameter, die zum Wachstum dieser Proben benutzt wurden, aufgeführt. Es wurden zehn LCCO-Dünnschichtproben hergestellt, vier auf Tetrakristall-Substraten und sechs auf Bikristall-Substraten, davon zwei mit einem Korngrenzenwinkel  $2\alpha = 30^\circ$  und vier mit  $2\alpha = 24^\circ$  (siehe Abbildung 2.14). Das Substratmaterial war jeweils SrTiO<sub>3</sub> (STO). Dieses wurde gewählt, da zum einen von diesem Material Bikristall- und Tetrakristall-Substrate kommerziell erhältlich waren und zum anderen durch die Verwendung von STO als Substrat die Stabilisierung der T'-Phase unterstützt wurde (siehe Seite 21).

Für die  $24^\circ$ -Bikristall-Proben wurden Substrate von zwei verschiedenen Herstellern verwendet, von der Firma *Shinkosha* (kurz S-Proben) und der Firma *Earth Chemical* (kurz EC-Proben). Um den Einfluss des Kupfergehalts auf die Filmeigenschaften zu prüfen, wurden zwei Bikristall-Proben mit  $\alpha = 24^\circ$  als stark kupferreiche Filme erzeugt, d. h. die Cu-Rate war hier höher als bei den anderen Proben.

Alle Bikristall-Proben und zwei der Tetrakristall-Proben hatten eine optimale Cer-Dotierung von  $x = 0,082$ , während die zwei anderen Tetrakristall-Proben mit höherer Dotierung, also überdotiert, hergestellt wurden. In der Tabelle 3.1 sind die Eigenschaften der bei NTT hergestellten Proben zusammengefasst. Auf allen zehn LCCO-Dünnschichtproben wurde nach Abschluss der Sauerstoffreduktion in der MBE-Kammer noch ein Gold-Film mit einer Dicke von 50 nm aufgebracht.

Name	$d$ (nm)	$2\alpha$	Substrat	Cu	Dotierung	$c$ (Å)	$T_c$ (K)
Bikristalle							
306B	500	30°	EC	l. r.	0,082	12,460	29,3
308B	900	30°	EC	l. r.	0,082	12,457	29,2
313S			S				
313E	900	24°	EC	l. r.	0,082	12,460	29,1
315S			S				
315E	900	24°	EC	r.	0,082	12,460	29,3
Tetrakristalle							
306T	500		EC	l. r.	0,082	12,460	29,3
308T	900		EC	l. r.	0,082	12,457	29,2
498T	900		EC	l. r.	0,090	12,457	29,0
501T	900		EC	l. r.	0,105	12,448	27,1

**Tabelle 3.1:** Bei NTT hergestellte Bikristall- und Tetrakristall-Proben. Die Namen stammen von NTT und wurden beibehalten.  $d$  = Filmdicke,  $2\alpha$  = Korngrenzwinkel, l. r. = leicht kupferreich, r. = kupferreich. Die  $T_c$ -Werte entsprechen denen aus Abbildung 3.2.

### 3.1.2 Strukturierung der LCCO-Dünnsfilm-SQUIDS

#### Mikrostrukturierung

Nach der Herstellung der Proben durch MBE in der zweiten Hälfte des Jahres 2004 wurden die LCCO-Dünnsfilme in Tübingen strukturiert. Die folgenden Ausführungen beziehen sich sowohl auf die Tetra- als auch auf die Bikristall-Proben. Die Bikristall-Proben wurden alle in der ersten Hälfte des Jahres 2005 strukturiert<sup>7</sup>, während die Tetrakristalle Anfang 2006 strukturiert wurden.

Zur Mikrostrukturierung wurde auf den Proben mittels optischer Lithographie eine Struktur in einer Lackmaske erzeugt. Diese wurde dann per Argon-Ionen-Ätzen auf die Proben übertragen.

<sup>7</sup>Es erwies sich allerdings als notwendig, drei der Bikristall-Proben Ende 2005 nachzustrukturieren, siehe Abschnitt 3.1.2.

**Optische Lithographie** Die optische Lithographie wurde in folgenden Schritten durchgeführt<sup>8</sup>:

- Reinigung der Proben im Ultraschallbad mit Aceton für 3 Minuten und anschließendes Spülen mit Iso-Propanol
- Belackung mit fünf Tropfen Positiv-Photolack AR-P 3250 auf der Lackschleuder bei 4000 rpm für 40 Sekunden
- Ausheizen des Lacks für 3 Minuten bei 110°C
- Lackkontrolle im Auflichtmikroskop
- Belichtung mit der jeweiligen Maske für 70 Sekunden (210 W Hg-Dampflampe mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) im Mask-Aligner
- Entwickeln für 30 Sekunden (Entwickler AR 300-26, im Verhältnis 1:1,5 mit entionisiertem Wasser bei 20 ml Entwickler), Stop durch Eintauchen in entionisiertes Wasser und sofortiges Trockenblasen mit Stickstoffgas
- Lackkontrolle im Auflichtmikroskop
- Ausheizen des Lacks für 3 Minuten bei 110°C

Auf diese Weise wurde eine homogene Lackschicht von 3 bis 4  $\mu\text{m}$  Dicke erzeugt. Es wurde ein Lack benutzt, der zu einer verhältnismäßig großen Lackdicke führte, da zum Ätzen des LCCO-Films Ätzzzeiten von länger als eine Stunde nötig waren.

Insgesamt wurden drei verschiedene Masken zur Belackung der Proben verwendet, die im Anhang B in den Abbildungen B.2 (für die Bikristalle) und B.3 (für die Tetrakristalle) gezeigt werden. In der Tabelle B.1 sind die geometrischen Parameter der SQUIDs auf den Bikristall- und den Tetrakristall-Proben aufgeführt.

Mit der ersten Maske wurde ein 0,5 mm breiter Randstreifen auf den Proben definiert. Nachdem diese Struktur geätzt worden war (durch Gold und LCCO, also bis auf das STO-Substrat), war die Probe am Rand transparent. Dadurch was es ermöglichte, im Durchlichtmikroskop des Mask-Aligners die Korngrenze zu lokalisieren. Dies war notwendig, um die beiden anderen Masken exakt auszurichten.

---

<sup>8</sup>Die verwendeten Parameter beruhen zum Teil auf Herstellerangaben und wurden teilweise durch Ausprobieren optimiert.

Mit der zweiten Maske wurde ein freier Bereich ober- und unterhalb der Korngrenze definiert. Nachdem diese Struktur geätzt worden war (nur Gold), war Gold nur noch in dem Bereich vorhanden, der später zur Kontaktierung der Proben diente. Schließlich wurden mit der letzten Maske die eigentlichen SQUID-Strukturen definiert. Nach Ätzen dieser Struktur (Gold und LCCO) war die Mikrostrukturierung der Probe abgeschlossen.

**Ionenstrahlätzen** Um die in der Lackmaske definierten Strukturen auf die Probe zu übertragen, wurde Argon-Ionen-Ätzen eingesetzt. Dabei trafen beschleunigte Argon-Ionen mit einer Energie von 100 eV auf die Probe und trugen durch Impulsübertrag die Bereiche des Films ab, die nicht durch die Lackmaske geschützt waren. Die Ätzraten (Gold  $\approx 1$  nm/s und LCCO  $\approx 0,3$  nm/s) waren von vorherigen Arbeiten aus der Gruppe bekannt.

Strahlstrom	20 mA
Neutralisierstrom	22 mA
Strahlspannung	400 V
Beschleunigungsspannung	300 V
Entladespannung	55 V

**Tabelle 3.2:** Parameter beim Argon-Ionen-Ätzen. Die Werte für den Strom im Kathodenfilament und im Neutralisierfilament (jeweils im Bereich von 2 – 3 A) wurden während der Ätzprozesse so eingestellt und nachgeregelt, dass dauernd die oben genannte Werte erreicht wurden.

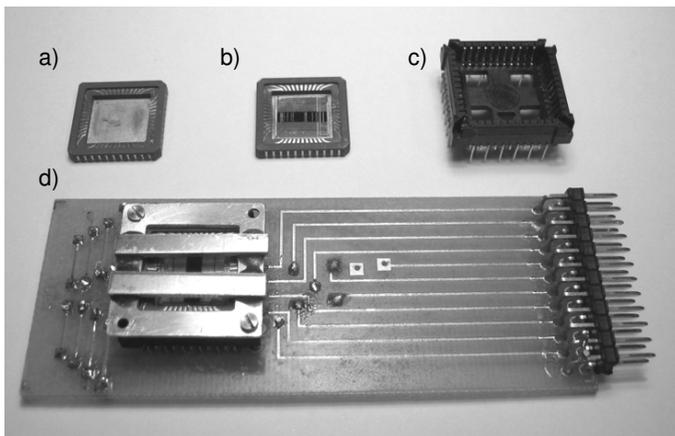
Die Parameter der Ionenquelle richteten sich nach den Angaben des Herstellers und sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst. Während des Ätzens wurden die Proben über einen Kupferblock mit Wasser gekühlt. Um eine effiziente Kühlung zu gewährleisten, wurde jeweils nur für 10 Sekunden geätzt, gefolgt von einer Pause von 20 Sekunden.

**Nachstrukturierung** Ein mögliches Problem bei der Strukturierung der Proben waren Kurzschlüsse zwischen den SQUID-Strukturen. Solche Kurzschlüsse konnten dadurch entstehen, dass in einer dünnen Schicht im Substratmaterial STO durch den Beschuss mit Argon-Ionen während des Ätzens Ladungsträger erzeugt wurden (siehe z. B. [Kan05]). Für alle untersuchten Strukturen wurde deshalb bei Raumtemperatur sowie bei 4,2 K der elektrische Widerstand zu den jeweils benachbarten Strukturen gemessen.

Es stellte sich heraus, dass bei den Proben 306B, 313S und 315S nach der ersten Strukturierung tatsächlich alle SQUID-Strukturen kurzgeschlossen waren (Widerstände zwischen den Strukturen im Ohm-Bereich). Deshalb wurden diese Proben nachgeätzt, um noch tiefer in das Substrat hineinzuätzen und dadurch den leitenden Bereich im STO von den LCCO-Strukturen zu isolieren. Diese Arbeiten wurden von M. Müller als Teil seiner Diplomarbeit durchgeführt [Mül06].

### Kontaktierung, Probenhalter

Die fertig strukturierten Proben wurden in spezielle Keramikhalter, die dem LCC-Standard<sup>9</sup> entsprachen, eingeklebt und per Ultraschallbonden kontaktiert (siehe Abbildung 3.4). Zu den LCC-Haltern gab es spezielle



**Abbildung 3.4:** Zur LCC-Technologie: **a)** LCC-Halter ohne Probe, **b)** LCC-Halter mit eingeklebter und gebondeter Probe, **c)** LCC-Stecksockel und **d)** vollständiger Probenhalter (Ausführung für den 7 T-Kryostaten) mit eingebautem LCC-Halter und Aluminiumdeckel.

Stecksockel, die auf den verwendeten Probenhaltern befestigt und kontaktiert waren. Diese Probenhalter wurden ihrerseits auf Messstäbe zur Verwendung im Badkryostaten gesteckt. Diese verfügten über je 24 Anschlüsse, deren Zuleitungen in jeweils verdrehten Paaren durch den Stab geführt wurden.

<sup>9</sup>LCC = Leadless Chip Carrier.

Um eine Probe zu wechseln, musste am Probenhalter nur der jeweilige LCC-Halter ausgetauscht werden, auf Löten konnte verzichtet werden. Dadurch war ein schneller Wechsel der Proben möglich und die mögliche Beschädigung der Proben durch Lötspritzer wurde verhindert. Um die LCC-Halter zu sichern, wurden sie mit Hilfe einer Aluminiumscheibe und zwei Messingschrauben im LCC-Stecksockel fixiert. Es wurden drei verschiedene Probenhalter benutzt:

- Für die Messungen im 7 T-Magnetkryostaten wurde aufgrund der Feldorientierung des Magneten (senkrecht zur Achse des Messstabs, dabei sollte das Magnetfeld parallel zur c-Achse der Probe anliegen, also senkrecht zur Probenebene) ein Halter verwendet, in dem die Probe parallel zur Achse des Messstabs orientiert war.
- Für die Messungen im 12 T-Magnetkryostaten wurde aufgrund der Feldorientierung des Magneten (parallel zur Achse des Messstabs) ein Halter verwendet, in dem die Probe senkrecht zur Achse des Messstabs orientiert war.
- Für die Messungen im Niederfeld-Kryostaten war die Orientierung der Probe in Bezug auf den Messstab nicht von Bedeutung. Deshalb wurde aufgrund der einfacheren Ausführung ein Halter verwendet, in dem die Probe parallel zur Achse des Messstabs orientiert war. Außerdem befand sich um den LCC-Stecksockel eine Kupferspule (Windungszahl 1000, Durchmesser 3 cm) zur Erzeugung von kleinen Magnetfeldern senkrecht zur Probenebene.

Für die Hoch- und Niederfeldmessungen wurden zwei verschiedene Messstäbe verwendet, um bei den Niederfeldmessungen Probleme durch einen aufmagnetisierten Messstab zu vermeiden.

**Temperatursensor** Auf jedem Probenhalter war ein Temperatursensor (1/8 Watt, 1000 Ohm Allan-Bradley-Kohlewiderstand, kurz CGR<sup>10</sup>) direkt neben dem LCC-Stecksockel so angebracht, dass sich der Sensor ungefähr auf der gleichen horizontalen Höhe befand, wie das Zentrum der Probe. Die Temperatursensoren wurden nach folgender Formel ([RI73], Seite 138) kalibriert:

$$\log_{10} R = a + b \cdot \sqrt{\frac{\log_{10} R}{T}} \Rightarrow T(R) = \frac{\log_{10} R}{\left(\frac{\log_{10} R - a}{b}\right)^2}. \quad (3.2)$$

---

<sup>10</sup>CGR = Carbon Glass Resistor.

Zur Bestimmung der Konstanten  $a$  und  $b$  wurde exemplarisch an einem der verwendeten Sensoren für zwei Temperaturen  $T_1 = 293\text{ K}$  (Raumtemperatur) und  $T_2 = 4,2\text{ K}$  (Temperatur im Heliumbad) über eine Vierpunktmessung (Mess-Strom  $10\ \mu\text{A}$ ) der Widerstand des Kohlewiderstands bestimmt. Aus  $R(T_1) = 1,011\text{ k}\Omega$  und  $R(T_2) = 31,249\text{ k}\Omega$  ergaben sich  $a = 2,843$  und  $b = 1,597$  und damit die Kalibrierungskurve für das  $R(T)$ -Verhalten des Temperatursensors. Nach [RI73] liegen die Konstanten bei  $a = 2,85$  und  $b = 1,60$ .

**Messungen in Garching** Die Probe 315E wurde neben den Messungen in Tübingen auch in einem 16 T-Kryostaten in Garching untersucht. Der in Garching verwendete Messstab war allerdings zu dem in Tübingen verwendeten Probenhaltern nicht kompatibel. Dennoch konnte auch für diese Messungen mit den in Tübingen verwendeten LCC-Trägern gearbeitet werden.

Dazu wurde ein LCC-Stecksockel soweit zurechtgefeilt, dass er in einen in Garching verwendeten Kupferbecher hineinpasste, der auf den Garchinger Messstab aufgeschraubt wurde. Der LCC-Stecksockel mit der Probe auf dem LCC-Halter lag dann auf dem Boden des Kupferbechers, so dass die Probe senkrecht zur Achse des Messstabs orientiert war, so wie es die Geometrie des Magneten erforderte. Die elektrische Kontaktierung erfolgte direkt über die Beinchen des LCC-Stecksockels.

## 3.2 Messtechnik

### 3.2.1 Niederfeldmessungen

Ein Teil dieser Arbeit bestand in der Charakterisierung des Cooper-Paar-Tunnels über die LCCO-Korngrenzenkontakte, d. h. in der Messung der  $I(U)$ - und der  $I_c(B)$ -Kennlinien der SQUID-Strukturen auf den Bikristall- und den Tetrakristall-Proben (siehe Abschnitt 2.2.2). Diese Messungen wurden größtenteils von M. Müller im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [Mül06], auf die für eine genauere Beschreibung der Messtechnik verwiesen wird. Hier soll nur eine kurze Übersicht gegeben werden.

#### Magnetisch abgeschirmter Kryostat

Zur Charakterisierung des Cooper-Paar-Tunnels musste der Einfluss äußerer Magnetfelder so stark wie möglich unterdrückt werden. Deshalb wur-

den diese Messungen in einem Metall-Badkryostaten durchgeführt, der mit einer dreifachen  $\mu$ -Metall-Abschirmung versehen war. Zusätzlich wurde um den Probenhalter herum ein Becher aus Kryoperm als Magnetfeldabschirmung angebracht. Damit konnte das magnetische Restfeld im Kryostaten auf weniger als  $1 \mu\text{T}$  abgesenkt werden.

Um den Einfluss von elektromagnetischen Hochfrequenzfeldern auf die Messungen zu minimieren, befand sich der Kryostat in einer HF-Abschirmkammer. Die Niederfeldmessungen erfolgten alle im Heliumbad bei einer Temperatur von  $4,2 \text{ K}$ .

### Messelektronik

Alle Messungen wurden in Stromsteuerung durchgeführt. Zur Erzeugung des Mess-Stroms über die Kontakte sowie des Stroms für die Magnetspule wurde eine batteriebetriebene Stromquelle (Eigenbau Uni Tübingen) verwendet. Zur Verstärkung der am Kontakt gemessenen Spannungen kam ein ebenfalls batteriebetriebener Verstärker (Eigenbau Uni Tübingen) zum Einsatz.

Die Steuerung der Stromrampe zur Messung der  $I(U)$ -Kennlinien, die Steuerung der Stromrampe für die Magnetspule bei einer  $I_c(B)$ -Messung und die automatisierte Messung von  $I_c(B)$  mit einem zuvor eingestellten Spannungskriterium erfolgte mit dem in der Gruppe gebräuchlichen Programm *GoldExi* [Gol97a].

### 3.2.2 Hochfeldmessungen

Der Hauptteil dieser Arbeit war die Messung der differentiellen Leitfähigkeit des Quasiteilchen-Tunnels über die LCCO-Korngrenzenkontakte auf den Bikristall-Proben in einem weiten Temperatur- und Magnetfeldbereich. Im Folgenden werden die dazu angewandten experimentellen Methoden erläutert.

### Magnetkryostaten

Für die Messungen bei hohen Magnetfeldern kamen drei verschiedene Systeme zum Einsatz:

- Ein  $7 \text{ T}$  Helmholtz-Spulenpaar der Firma Janis
- Eine  $12 \text{ T}$  Zylinderspule der Firma Cryogenics Limited

- Eine 16 T Zylinderspule der Firma Oxford Instruments

Es handelte sich jeweils um supraleitende Magnete, die in Metall-Badkryostaten zur Kühlung mit flüssigem Helium eingebaut waren.

Die beiden Zylinderspulen hatten jeweils eine vertikale Orientierung des Magnetfeldes, während das Helmholtz-Spulenpaar eine horizontale Feldorientierung aufwies. Dadurch waren in diesem System auch Messungen möglich, bei denen der Winkel zwischen dem Magnetfeld und der Probenebene durch unkompliziertes Drehen des Messstabs verändert werden konnte.

Die meisten der hier vorgestellten Hochfeldmessungen wurden am 12 T-System durchgeführt. Aus Gründen der Betriebssicherheit wurde dieser Magnet jedoch nur bis zu einem Feld von maximal 10 T benutzt, da es in der Vergangenheit bei 11 T bereits zu unvorhergesehenem Normalschalten des Magneten kam<sup>11</sup>.

Das 16 T-System in Garching war ähnlich aufgebaut wie das in Tübingen verwendete 12 T-System. Bei 4,2 K konnte dieser Magnet bis zu 14 T erzeugen. Um bis auf 16 T zu kommen, musste über eine so genannte  $\lambda$ -Stufe am Heliumbad des Kryostaten gepumpt werden, um die Temperatur des flüssigen Heliums bis auf 2,1 K abzusenken.

## Temperaturkontrolle

Zur Temperaturkontrolle der Probe wurde bei den Messungen im 7 T- und im 12 T-System ein am Institut angefertigter Kryostateneinsatz (Adiabat, siehe [Nac04]) verwendet, während am 16 T-System ein Kryostateneinsatz der Firma Oxford Instruments benutzt wurde.

Beide Einsätze funktionierten nach einem ähnlichen Prinzip, daher wird hier nur kurz der Tübinger Adiabat beschrieben. Die Probe befand sich in einem mit Heliumgas gefüllten Bereich, der über einen Zwischenraum an das umliegende Heliumbad im Magnetkryostaten angekoppelt war. Der Druck im Zwischenraum konnte durch Fluten mit Heliumgas über ein Nadelventil oder durch Pumpen mit einer externen Vakuumpumpe verändert werden. Dadurch ließ sich die thermische Ankopplung des Probenraums an das Heliumbad und damit die Kühlleistung einstellen.

Zusätzlich konnte der Probenraum über einen Heizwiderstand ( $R \approx 25 \Omega$  bei Raumtemperatur) erwärmt werden, dessen Heizleistung durch einen

---

<sup>11</sup>Ein als *Quench* bezeichnetes, unerwünschtes Ereignis, bei dem es zur schlagartigen Verdampfung von großen Mengen flüssigen Heliums kommt.

PID-Temperaturregler (LakeShore 340) geregelt wurde. Dabei wurde die Temperatur an der Probe durch den Temperatursensor am Probenhalter bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.2).

Auf diese Weise konnten Messungen in einem Temperaturbereich von 5 – 300 K durchgeführt werden, sowohl bei konstanter Temperatur  $T$  für die  $R(B)$ ,  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU$ -Messungen, als auch bei Temperaturrampen für die  $R(T)$ -Messungen.

## Messelektronik

Für die Hochfeldmessungen wurde die gleiche Stromquelle benutzt wie für die Niederfeldmessungen, wobei allerdings nicht das Programm *GoldExi* verwendet wurde. Statt dessen wurde die Stromrampe über einen in die Stromquelle integrierten Frequenzgenerator erzeugt und die Messdaten wurden mit einem *LabView*-Programm ausgelesen. Um das Spannungsrauschen zu minimieren, wurden am Spannungsausgang der Probe jeweils zwei Tiefpassfilter verwendet.

Für die Bestimmung der differentiellen Leitfähigkeit  $dI(U)/dU$  wurde eine im nächsten Absatz genauer beschriebene Lock-In-Technik benutzt. Zwar lässt sich  $dI(U)/dU$  auch aus der numerischen Differentiation der  $I(U)$ -Kennlinie bestimmen, doch dabei können feine Details der  $dI(U)/dU$ -Charakteristik verloren gehen.

**Prinzip der Lock-In-Messung zur Bestimmung von  $dI(U)/dU$**  Zusätzlich zum langsam gerampten DC-Strom  $I_{DC}$  für die  $I(U)$ -Messung wurde an die Probe ein kleiner Wechselstrom mit konstanter Amplitude  $I_{AC}$  und der Frequenz  $f_{AC}$  angelegt<sup>12</sup>. Daraus resultierte ein Wechselspannungssignal  $U_{AC}$  mit der gleichen Frequenz  $f_{AC}$ , das dem Gleichspannungssignal  $U_{DC}$  der  $I(U)$ -Messung überlagert war, so dass für den Spannungsabfall an der Probe  $U_{mess} = U_{DC} + U_{AC}$  galt.

Für die  $I(U)$ -Messung wurde dieses Signal über einen DC-Spannungsverstärker detektiert, der den Anteil  $U_{DC}$  bestimmte. Mit dem Lock-In Verstärker (SR 830) konnte dagegen der Anteil von  $U_{mess}$  detektiert werden, der bei der Frequenz  $f$  oszillierte, der also von der Anregung mit  $I_{AC}$  herrührte, also  $U_{AC}$ . Der Wert von  $U_{AC} = \Delta U$ , geteilt durch  $I_{AC} = \Delta I$ , ergab dann bei einem bestimmten DC-Strom  $I_{DC}$  gerade den Differenzen-

---

<sup>12</sup>Dafür wurde der interne Frequenzgenerator des Lock-In-Verstärkers genutzt. Dieser konnte Wechselspannungen im Bereich von 0,004 bis 1 V ausgeben, die über 10 kOhm-Widerstände als  $I_{AC}$  auf den DC-Strom aufgeprägt wurden.

quotienten  $\Delta U/\Delta I$  an der Stelle  $I_{DC}$ . Sofern  $I_{AC}$  genügend klein gewählt wurde, konnte  $\Delta U(I_{DC})/\Delta I$  mit dem differentiellen Widerstand  $dU(I)/dI$  identifiziert werden.

Durch die numerische Bestimmung von  $(U_{AC}(I_{DC})/I_{AC})^{-1}$  erhielt man dann die differentielle Leitfähigkeit. Wurde diese Kurve gegen  $U_{DC}$  aus der gleichzeitig aufgenommenen  $U_{DC}(I_{DC})$ -Kennlinie aufgetragen, ergab sich schließlich die  $dI(U)/dU$ -Kennlinie.

**Wichtige Parameter einer Lock-In-Messung** Folgende Parameter mussten für die Lock-In-Messung sorgfältig angepasst werden:

- Die AC-Frequenz  $f_{AC}$
- Die Zeitkonstante  $t$  des Lock-In Verstärkers
- Die Sweep-Rate des Biasstroms  $I_{DC}$  und damit die Dauer für eine komplette  $I(U)$ -Messung
- Die AC-Amplitude  $I_{AC}$

Für die bei der Messung der Probe 315E-S09 in Garching verwendeten Parameter soll dies exemplarisch erläutert werden. Als AC-Frequenz wurde  $f_{AC} \approx 2$  kHz gewählt mit einer AC-Amplitude  $I_{AC} = 1 \mu\text{A}$ . Daraus ergab sich eine untere Grenze für die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers, da  $t \gg 1/f_{AC}$  gelten musste. Nach oben war  $t$  durch die Dauer einer kompletten  $I(U)$ -Messung beschränkt. Dieser Wert wurde so gewählt, dass eine vollständige Stromrampe (von  $I_{DC} = -0,5$  mA bis  $I_{DC} = 0,5$  mA, es wurde nur in eine Richtung gemessen) etwa 450 s dauerte. Dadurch ergab sich eine Sweep-Rate von etwa  $0,45$  s/ $\mu\text{A}$ . Dies stellte sicher, dass die Stromrampe für  $I_{DC}$  viel langsamer lief als die Modulation von  $I_{AC}$  mit  $f_{AC}$ . Als Zeitkonstante wurde 10 ms benutzt.

Die AC-Amplitude  $I_{AC} = \Delta I$  sollte so klein wie möglich gewählt werden, um zu gewährleisten, dass  $\Delta U/\Delta I$  tatsächlich den differentiellen Widerstand misst. Dies wurde durch den Vergleich mit den numerisch differenzierten  $I_{DC}(U_{DC})$  überprüft, wobei sich dabei das deutlich bessere Signal-Rausch-Verhältnis der Lock-In-Messung zeigte. Das Lock-In-Signal  $U_{AC} = \Delta U$  sollte allerdings noch groß genug sein, um rauschfrei detektiert werden zu können. Es erwiesen sich Werte für  $I_{AC} = 1 - 10 \mu\text{A}$  als geeignet, wobei die meisten Messungen in Kapitel 4 mit  $I_{AC} = 1 \mu\text{A}$  durchgeführt wurden.

**Auswertung der Daten aus der Lock-In-Messung** Die  $U_{AC}$ -Daten aus der Lock-In-Messung mussten invertiert werden, um die differentielle Leitfähigkeit  $dI(U)/dU$  zu erhalten. Die dazu nötige Auswerte-Prozedur wurde mit einem MAPLE-Programm realisiert. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden erklärt und beziehen sich auf die Abbildung 3.5.

Um sicherzugehen, dass die Lock-In-Messung valide war, wurden aus den simultan aufgenommenen  $U(I)$ -Kennlinien numerisch die jeweilige Ableitung  $dU(I)/dI|_{num}$  bestimmt. Diese wurde mit den  $U_{AC}(I)/I_{AC}$ -Daten verglichen. Dabei zeigte sich, dass die  $U_{AC}(I)/I_{AC}$ -Kurven stets um einige  $\mu V$  gegenüber den  $dU(I)/dI|_{num}$ -Kurven verschoben waren<sup>13</sup>. Die  $U_{AC}(I)/I_{AC}$ -Kurven wurden deshalb um diese Verschiebung  $\Delta U_{LI}$  korrigiert. Die so erhaltenen  $(U_{AC}(I)/I_{AC}) + \Delta U_{LI}$ -Kurven wurden numerisch invertiert und ergaben über  $U$  dargestellt die gewünschten  $dI(U)/dU$ -Kurven.

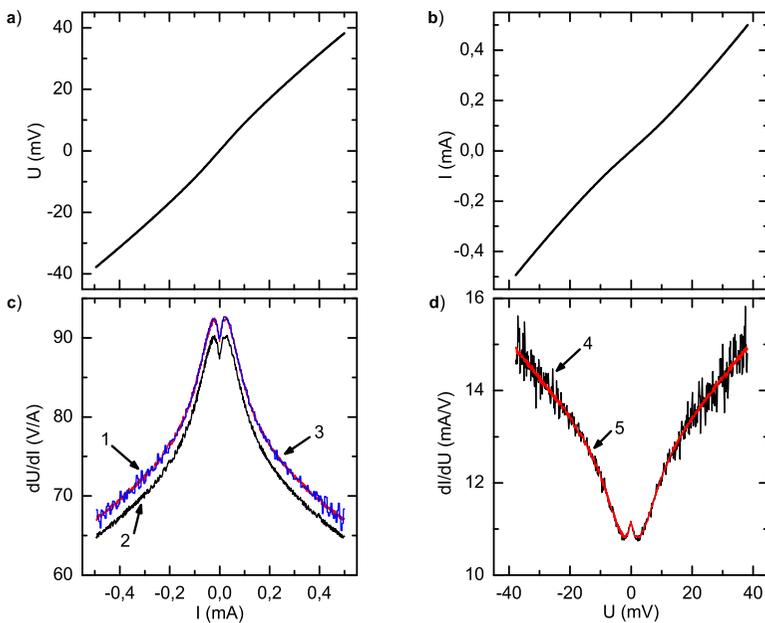
Zur Prüfung dieser Auswerte-Prozedur wurden aus den  $U(I)$ -Daten  $I(U)$ -Kurven gebildet und davon die numerischen Ableitungen  $dI(U)/dU|_{num}$ . Im Vergleich ergaben dann die  $dI(U)/dU$ - und die  $dI(U)/dU|_{num}$ -Kurven eine gute Übereinstimmung, wobei sich die per Lock-In-Technik bestimmten Kurven als deutlich rauschärmer erwiesen.

**Kopplung des DC- und des AC-Stroms** Für die Kopplung der DC- und der AC-Stromquelle wurden zwei Methoden verwandt. Zum einen wurden die beiden Stromquellen über einen Tiefpassfilter verbunden ( $100 \mu H$  und  $1,6 \Omega$  in Reihe und  $220 \mu F$  gegen Masse), zum anderen geschah die Verbindung direkt.

Um sicherzugehen, dass bei der Kopplung mit dem AC-Strom die DC-Messung nicht durch die Lock-In-Messung gestört wurde, wurden bei der Anpassung der Lock-In-Parameter (siehe Seite 72) jeweils einige Messungen bei gleichen Bedingungen zum einen in der geschilderten Lock-In-Technik und zum anderen ohne den Lock-In (also wie bei den Niederfeldmessungen) durchgeführt. Die so erhaltenen  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU|_{num}$ -Kurven wurden verglichen. Bei beiden Methoden zur DC+AC-Kopplung ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten aus der Lock-In-Messung und der Messung ohne Lock-In.

Allerdings war bei Verwendung des Tiefpasses die Phasendifferenz zwischen  $I_{AC}$ - und den  $U_{AC}$ -Werten aufgrund der verwendeten frequenzabhängigen Bauteile (Induktivität und Kapazität) nicht konstant. Da-

<sup>13</sup>Diese Verschiebung  $\Delta U_{LI}$  aufgrund von *offsets* im Lock-In-Verstärker war temperaturunabhängig und wurde bei größeren Magnetfeldern höher.



**Abbildung 3.5:** Zur Auswerte-Prozedur der Lock-In-Messungen (Messdaten bei 10 T, 10 K): **a)**  $U(I)$ -Daten, **b)** daraus bestimmte  $I(U)$ -Kennlinien, **c)**  $1 = dU(I)/dI|_{num}$ ,  $2 = U_{AC}(I)/I_{AC}$ ,  $3 = (U_{AC}(I)/I_{AC}) + \Delta U_{LI}$  und **d)**  $4 = dI(U)/dU|_{num}$ ,  $5 = dI(U)/dU$ . Die  $I$ -Achsen von a) und c) und die  $U$ -Achsen von b) und d) sind jeweils gleich.

durch gaben zwar die invertierten  $U_{AC}(I)/I_{AC}$ -Kurven noch den qualitativen Verlauf von  $dI(U)/dU$  wieder, sie konnten aber nicht mehr auf die  $dI(U)/dU|_{num}$ -Kurven skaliert werden. Dieses Problem ergab sich bei der rein resistiven Kopplung nicht. Daher wurde dieser Methode der Vorzug gegeben und alle in Kapitel 4 vorgestellten  $dI(U)/dU$ -Daten wurden, wenn nicht anders angegeben, damit gewonnen.

### 3.2.3 Fehlerbetrachtung

#### Fehler in der Temperaturmessung

Die Temperatur  $T$  bei allen Messungen wurde mit einem CGR-Temperatur-sensor bestimmt (siehe Seite 67). Es ergaben sich einige Fehlerquellen,

die im Folgenden diskutiert werden. Dabei wird gezeigt, dass der maximale Fehler bei der Temperaturmessung bei etwa 0,5 K lag.

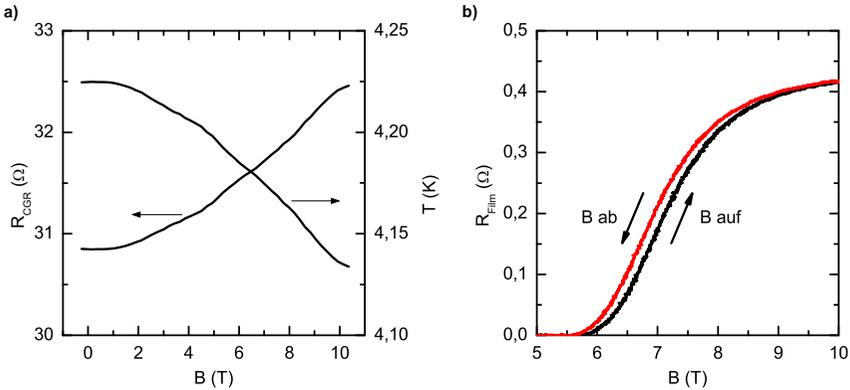
**Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -Sensors** Die Messung der Temperatur mit CGR-Sensoren beruhte auf der definierten Temperaturabhängigkeit ihres elektrischen Widerstands,  $R_{CGR}(B)$ . In starken Magnetfeldern war der Widerstand bei einer gegebenen Temperatur allerdings nicht mehr konstant. Dieser Effekt, der die Temperaturmessung verfälschen kann, ist bei hohen Temperaturen ab etwa 100 K deutlich ausgeprägt [RI73, Sam82]. Bei tieferen Temperaturen sollte der Fehler in der Temperaturmessung aber deutlich unter 1 K liegen<sup>14</sup>.

Dies wurde bei einer Messung im Heliumbad, also bei 4,2 K überprüft (siehe dazu Abbildung 3.6, Diagramm a). Der Widerstand  $R_{CGR}$  wurde am CGR-Sensor direkt ausgelesen und anhand der Kalibration [siehe Gleichung (3.2)] wurde die im Magnetfeld bis zu 10 T gemessene Temperatur bestimmt. Bis zu 1 T zeigte  $R_{CGR}(B)$  keine Änderung, erst ab  $B > 2$  T stieg  $R_{CGR}(B)$  annähernd linear mit einer Steigung von etwa 0,2 k $\Omega$ /T. Dies entspricht einer Temperaturänderung von 12 mK/T, also beträgt der Fehler bei 4,2 K und 10 T etwa 0,1 K. Im Rahmen der in den Experimenten geforderten Genauigkeit ist dieser Fehler vernachlässigbar.

Die  $R(B)$ -Kurven zur Messung von  $\rho(B)$  an den LCCO-Dünnschichten zeigten einen leichten Hystereseeffekt in Abhängigkeit von der Richtung der Magnetfeldrampe [siehe dazu Abbildung 3.6, Diagramm b)]. Dies könnte mit der oben beschriebenen leichten Magnetfeldabhängigkeit des Temperatursensors zusammenhängen. Die qualitative Beurteilung der  $R(B)$ -Charakteristik wurde durch die Hysterese aber nicht erschwert. Bei der Bestimmung der Parameter aus Tabelle 4.3 wurden jeweils die Mittelwerte aus den beim Auf- und Abfahren von  $B$  gemessenen  $R(B)$ -Kurven gebildet, der dabei auftretende Fehler war kleiner als 0,1 T.

**Thermische Ankopplung** Die Ankopplung zwischen dem Temperatursensor und der Probe erfolgte im Adiabaten über Heliumgas, mit dem der Probenraum des Adiabaten geflutet war. Ob dadurch eine hinreichende Ankopplung gewährleistet werden konnte, wurde durch  $R(T)$ -Messungen bestimmt, die sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur durchgeführt wurden. Der dabei gemessene Unterschied  $T_c^{auf} - T_c^{ab}$  stellte ein Maß für die Ankopplung zwischen Sensor und Probe dar. Bei der

<sup>14</sup>Siehe dazu auch die Diskussion in [Gol97b, S. 30-34].



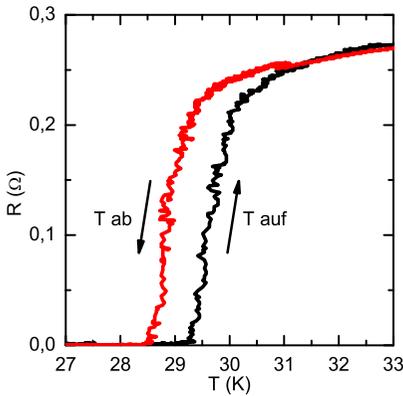
**Abbildung 3.6:** a)  $R(B)$ -Kurve des CGR-Tempersensors im Heliumbad und die daraus nach Gleichung (3.2) bestimmte  $T(B)$ -Kurve. b)  $R(B)$  eines LCCO-Dünnsfilms für verschiedene Richtungen der  $B$ -Feld-Rampe (vgl. Abbildung 4.12).

Messung, die in Abbildung 3.7 gezeigt ist, betrug dieser Unterschied etwa 0,7 K. Diese Kurve stammt aus der in Abbildung 4.11 vorgestellten  $\rho(T)$ -Messreihe, bei der die Temperatur mit einer Rate von 2 K/min verändert wurde. Tests mit noch kleineren Raten (bis zu 0,5 K/min) ergaben, dass  $T_c^{\text{auf}} - T_c^{\text{ab}}$  noch kleiner wurde, so dass dieses  $\Delta T$  vor allem durch die Geschwindigkeit der Temperaturänderung verursacht wurde<sup>15</sup>. Die Ankopplung zwischen Sensor und Probe war dagegen hinreichend gut.

Bei den Messungen in Garching wurde die Temperatur über einen Sensor im Probenraum bestimmt. Die Probe befand sich jedoch in einiger Entfernung von diesem Sensor, so dass davon auszugehen ist, dass sich die Probentemperatur leicht von der gemessenen unterschied. Beim Vergleich der  $dI(U)/dU$ -Kennlinien aus Garching und aus Tübingen zeigte sich, dass zwischen den verschiedenen Datensätzen ein Temperaturunterschied von etwa 2 K bestand.

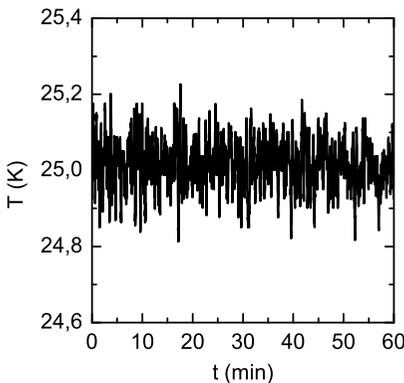
**Temperaturstabilität** Für die  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU$ -Messungen war die Einstellung einer konstanten Temperatur erforderlich. Dies gelang mit

<sup>15</sup>Um die  $\rho(T)$ -Messreihe dennoch in akzeptabler Zeit durchführen zu können, wurde der kleine Temperaturfehler in Kauf genommen und die Messungen bei 2 K/min durchgeführt.



**Abbildung 3.7:** Zur Kopp-  
lung zwischen Temperatursensor  
und Probe:  $R(T)$  für verschie-  
dene Richtungen der  $T$ -Rampe (vgl.  
Abbildung 4.11).

dem verwendeten System aus Adiabaten und PID-Temperaturregler nur innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls, wobei tiefe Temperaturen unterhalb von 10 K generell leichter zu stabilisieren waren. Um den Fehler zu quantifizieren, wurden bei einer fest eingestellten Temperatur die Temperaturschwankungen am Sensor über eine bestimmte Zeitdauer aufgezeichnet. In Abbildung 3.8 ist eine solche Messung über eine Stunde bei  $T = 25$  K gezeigt. Wie zu erkennen ist, lag die Schwankung der Tempera-

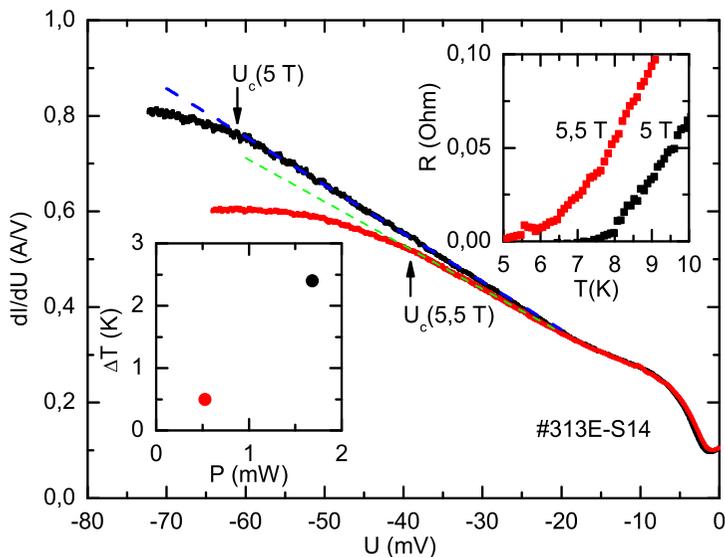


**Abbildung 3.8:** Temperaturschwankung im Adiabaten bei 25 K über eine Stunde.

tur bei maximal 0,2 K, was als obere Grenze für den entsprechenden Fehler zu betrachten ist. Bei anderen Temperaturen lagen die Schwankungen im gleichen Bereich oder darunter.

**Heizeffekte** Die Temperatur der Probe konnte sich durch dissipativen Stromtransport erhöhen und dadurch die Bestimmung der Probentemperatur über den Temperatursensor verfälschen. Solche Heizeffekte spielten bei einem kleinen Spannungsabfall  $U$ , wie er bei Messungen der Leitfähigkeit  $dI(u)/dU$  im Bereich des ZBCP und der Energielücke ( $|U| < 9$  mV) auftrat, noch keine Rolle. Für höhere Spannungen  $U$  können sich Heizeffekte in der  $I(U)$ -Charakteristik bemerkbar machen, insbesondere im Bereich von Magnetfeldern  $B$ , bei denen der supraleitende Film in den resistiven Zustand übergeht.

Um dies zu quantifizieren, wurden für Magnetfelder  $B = 5$  T und  $B = 5,5$  T bei  $T = 5$  K Messungen der differentiellen Leitfähigkeit  $dI(U)/dU$  vorgenommen, die in Abbildung 3.9 für  $U < 0$  dargestellt sind (alle gemessenen  $dI(U)/dU$ -Kennlinien waren symmetrisch). Oberhalb der Kohärenz-



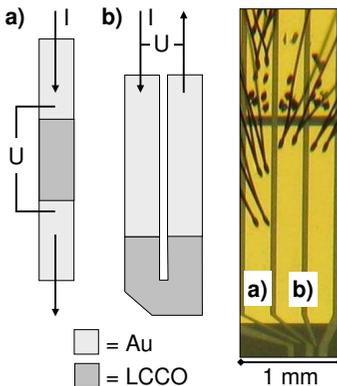
**Abbildung 3.9:**  $dI/dU$ -Kennlinie eines LCCO-Korngrenzenkontakts mit  $B = 5$  T und  $B = 5,5$  T bei  $T = 5$  K. Die gestrichelten Linien sind lineare Fits  $f(U)$  an die Leitfähigkeit für  $|U| > 20$  mV ( $f(U) = 0,15 - 10,1U$  für  $B = 5$  T und  $f(U) = 0,163 - 9,15U$  für  $B = 5,5$  T). Das obere Inset zeigt  $R(T)$  bei konstantem Magnetfeld, das untere Inset zeigt die einer bestimmten Heizleistung  $P$  zugeordnete Temperaturerhöhung  $\Delta T$ .

maxima, ab  $U < -15$  mV, verläuft die Leitfähigkeit linear. Der Film ist noch supraleitend. Bei einer bestimmten Spannung  $U_c(B)$  ( $U_c(5\text{ T}) = -61$  mV,  $U_c(5,5\text{ T}) = -39$  mV) weicht die Leitfähigkeit nach unten von einer linearen Fitgeraden ab. Der Film beginnt dann resistiv zu werden, was auf eine Erhöhung der Proben temperatur von  $5\text{ K}$  auf  $5\text{ K} + \Delta T$  zurückzuführen ist. Diese Temperatur ergibt sich aus der  $R(T)$ -Messung bei jeweils  $B = 5\text{ T}$  und  $B = 5,5\text{ T}$  (siehe oberer Inset in Abbildung 3.9) aus  $R(5\text{ K} + \Delta T) > 0$

Damit ergibt sich also für  $U_c$ , also für eine bestimmte Heizleistung  $P = U_c I$ , eine Erhöhung der Proben temperatur um  $\Delta T$ . Dies ist im unteren Inset von Abbildung 3.9 dargestellt. Man erkennt, dass erst ab einer Heizleistung von  $P = 1\text{ mW}$  die Erhöhung der Temperatur mit  $\Delta T > 1\text{ K}$  signifikant wird.

### Fehler bei der Messung von $\rho$

**Geometrische Fehler** Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die Messungen, die in den Abbildungen 4.10-4.12 gezeigt sind. Der elektrische Widerstand  $R$  wurde mit zwei verschiedenen Kontaktierungen der Probe bestimmt: Zum einen wurde  $R$  an einem Paar Zuleitungen zur Korngrenze gemessen und zum anderen direkt am Film, d. h. an einem einzelnen Zuleitungssteg.



**Abbildung 3.10:** Zur Geometrie der  $\rho(T)$ -Messungen: **a)** zeigt eine Skizze der Vierpunktanordnung bei direkter Messung am Film und **b)** zeigt eine Skizze der Zweipunktanordnung bei Messung an den Zuleitungen. Das Photo zeigt die entsprechende Kontaktierung an der Probe 308B, die beiden rechten Zuleitungen gehören zum SQUID S09.

Die Abbildung 3.10 zeigt ein Schema der beiden Kontaktierungen. Nur die direkte Messung am Film ergab eine Messung von  $R$  in annähernder Vierpunktanordnung, wobei hier ein Teil der Gold-Zuleitungsstege mitgemess-

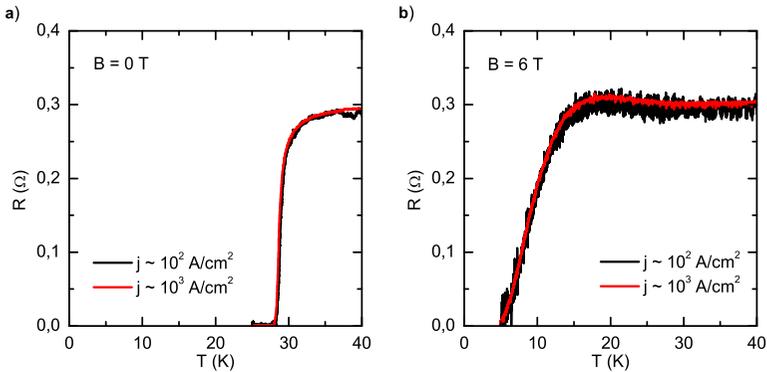
sen wurde. Bei den Messungen an den Zuleitungen wurde  $R$  in Zweipunktanordnung gemessen, wodurch zusätzlich zum Widerstand im LCCO-Film der Widerstand der Zuleitungen gemessen wurde. Dieser lag bei etwa  $3\ \Omega$  und wurde bei den Messungen in Zweipunktanordnung subtrahiert. Alle in Kapitel 4 gezeigten Messungen von  $R$  zeigten die gleichen Ergebnisse, unabhängig von der Art der gewählten Messanordnung. Deshalb wird im Folgenden nur noch die Vierpunkt-Methode diskutiert.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstands  $\rho = R \cdot (A/l)$  (mit  $A$  Fläche und  $l$  Länge des Kontakts) erforderte die Kenntnis der Geometrie des Kontakts. Für die Fläche  $A$  eines Zuleitungssteigs galt im Rahmen der Genauigkeit der Mikrostrukturierung  $A \approx 2,5 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2$ . Schwieriger war die Bestimmung der Länge  $l$ , da bei der gewählten Kontaktierung die Goldzuleitungen oberhalb des LCCO-Films mitgemessen wurden. Der spezifische Widerstand von Gold bei Raumtemperatur liegt bei etwa  $2,2\ \mu\Omega\ \text{cm}$  und verringert sich mit fallender Temperatur deutlich.

Nach den Messungen bei NTT (hier wurden Testproben mit definierter Geometrie zur Bestimmung von  $\rho$  benutzt, siehe Abbildung 3.2) lag der spezifische Widerstand der LCCO-Proben knapp oberhalb von  $T_c$  im Bereich von etwa  $35\ \mu\Omega\ \text{cm}$ , also deutlich über dem Wert für Gold. Bei  $R(T)$ -Messungen für  $T > T_c$  trägt also nur der Teil des LCCO-Films signifikant zum Widerstand bei, der nicht mit Gold bedeckt ist.

Nach Abbildung 3.10 ergab sich  $l \approx 0,1\ \text{mm}$  und damit für  $A/l = 2,5 \times 10^{-4}\ \text{cm}$ . Das auf diese Weise aus den in Tübingen gemessenen  $R(T)$ -Kennlinien bestimmte  $\rho(T)$  war im Vergleich zu den Messungen bei NTT etwa doppelt so groß. Um die Tübinger Daten mit den NTT-Daten vergleichen zu können, wurden die nach  $\rho = R \cdot (A/l)$  bestimmten Werte aus den Tübinger  $R(T)$ - und  $R(B)$ -Messungen noch mit dem Faktor  $0,52$  multipliziert. Die Schlussfolgerungen, die aus den  $\rho(T)$ - und  $\rho(B)$ -Daten gezogen wurden, bleiben aber von dieser Manipulation unberührt.

**Effekte des kritischen Stroms** Bei stromgesteuerten Messungen im supraleitenden Zustand musste gewährleistet sein, dass durch die Stromdichte  $j = I/A$  des Mess-Strom  $I$  nicht die kritische Stromdichte  $j_c$  des Films erreicht wird, bei der die Supraleitung durch das Eigenfeld von  $I$  unterdrückt wird. Zu LCCO liegen keine Angabe für  $j_c$  vor, deshalb wurden Werte für PCCO- und NCCO-Filme als Vergleich herangezogen [Kle00]. Für diese  $n$ -dotierten Kuprate wurde im Nullfeld bei  $4,2\ \text{K}$  ein  $j_c \geq 5 \times 10^6\ \text{Acm}^{-2}$  gefunden. Allerdings wird  $j_c$  im Magnetfeld und mit steigender Temperatur kleiner.



**Abbildung 3.11:** a)  $R(T)$  an einem LCCO-Dünnsfilm im Nullfeld mit einem Mess-Strom von 1 mA ( $j \approx 10^3 \text{ A/cm}^2$ ) und 0,1 mA ( $j \approx 10^2 \text{ A/cm}^2$ ). b) Die gleichen Messungen wie in a) bei 6 T.

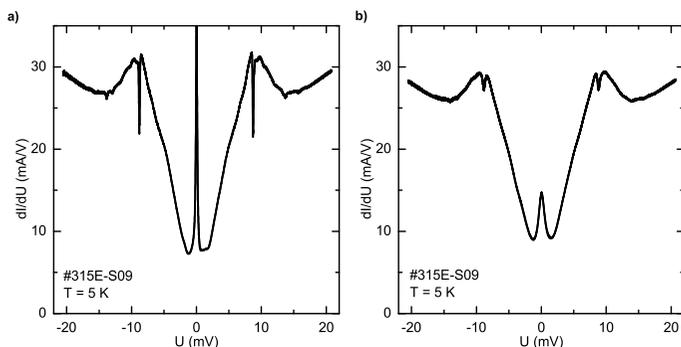
Um sicherzugehen, dass die Mess-Ströme bei den  $R(T, B)$ -Messungen nicht zu hoch gewählt wurden, wurde  $R(T)$  an einer Filmbrücke im Nullfeld und in verschiedenen Magnetfeldern bis zu 6 T bei  $I = 1 \text{ mA}$  ( $j \approx 10^3 \text{ A/cm}^2$ ) und  $I = 0,1 \text{ mA}$  ( $j \approx 10^2 \text{ A/cm}^2$ ) gemessen. Dies ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Wie zu erkennen ist, führt ein zehnmal kleinerer Mess-Strom nicht zu einer Veränderung der  $R(T)$ -Kennlinie. Ein höherer Mess-Strom verursachte aber weniger Rauschen auf den Kurven, daher wurden die meisten  $R$ -Messungen aus Kapitel 4 mit 1 mA gemessen.

### Fehler bei der Messung im Magnetkryostaten

Bei den Messungen in den Hochfeld-Magnetkryostaten ergaben sich zwei mögliche Fehlerquellen. Zum einen konnte das Magnetfeld am Ort der Probe geringfügig von dem Feld, das aufgrund des Spulenstroms zu erwarten war, abweichen, zum anderen war bei diesen Messungen der Zustand  $B = 0 \text{ T}$  nicht klar bestimmt.

Bei den Messungen in Tübingen konnte die Probe mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5 \text{ cm}$  im Zentrum der Spule platziert werden. Nach Angaben des Herstellers lag die Änderung des Magnetfelds bei einem vertikalen Abstand von  $\pm 1 \text{ cm}$  vom Zentrum der Spule bei weniger als 1%, so dass der Fehler im Magnetfeld durch eine ungenaue vertikale Positionierung der Probe vernachlässigbar klein war.

Die Positionierung der Probe bei den Messungen in Garching erfolgte so, dass sich die Probe etwa 3 cm unterhalb des Spulenzentrums befand (siehe Seite 68). Dadurch ist hier ein kleiner Fehler im Magnetfeld im Bereich einiger Prozent möglich. Ein Vergleich der Hochfeld-Messungen in Tübingen und in Garching zeigte jedoch, dass dieser Fehler nicht signifikant war.



**Abbildung 3.12:** Zwei verschiedene Messungen der differentiellen Leitfähigkeit  $dI(U)/dU$  eines LCCO-Korngrenzenkontakts bei  $T = 5\text{ K}$  im Nullfeld. Zwischen den Messungen in **a)** und **b)** wurde der Magnet mehrmals von  $0\text{ T}$  auf  $10\text{ T}$  gerampt.

Eine weitere Fehlerquelle ergab sich dadurch, dass der Magnet nach einer Feldrampe stets ein undefiniertes Restmagnetfeld in der Größenordnung von einigen Gauß aufwies. Dies äußerte sich darin, dass der eigentlich zu erwartende Cooper-Paar-Strom über die Bikristall-Korngrenzen nicht zu beobachten war, da er schon in Feldern von wenigen  $10\ \mu\text{T}$  unterdrückt wurde. Bisweilen ergab sich zufällig eine solche Restmagnetisierung, dass das Feld am Ort des untersuchten Korngrenzenkontakts nicht ausreichte, um den Cooper-Paar-Strom zu unterdrücken.

Dies ist in Abbildung 3.12 illustriert. Die  $dI(U)/dU$ -Kennlinie in **a)** zeigt eine  $\delta$ -Peak-artige Leitfähigkeit bei  $U = 0$ , die von einem nicht vollständig unterdrückten Cooper-Paar-Strom herrührt. Dieser Effekt ist dem ZBCP überlagert<sup>16</sup>. In **b)** ist nur der ZBCP sichtbar. Beide Messungen wurden in einem nominellen Feld  $B = 0\text{ T}$  durchgeführt. Wie gezeigt wurde, ist diese Angabe jedoch nicht eindeutig. Dies ist bei allen folgenden Hochfeld-Messungen, die im Nullfeld durchgeführt wurden, zu bedenken.

<sup>16</sup>Das gleichzeitige Auftreten eines ZBCP und eines Cooper-Paar-Stroms wurde auch in YBCO SIS-Kontakten beobachtet [Cuc00].

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse, die an den Bikristall- und den Tetrakristall-Proben gewonnen wurden, dargestellt werden, getrennt nach den Messungen im Niederfeld (Teil 4.1) und den Messungen im Hochfeld (Teil 4.2). In Teil 4.3 erfolgt eine Diskussion der gewonnenen Daten.

Die Niederfeldmessungen werden zunächst anhand eines LCCO-Korngrenzenkontakts exemplarisch beschrieben (Abschnitt 4.1.1). Danach werden die an einer Vielzahl von Kontakten gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst (Abschnitt 4.1.2).

Die Hochfeldmessungen wurden zum größten Teil an den *EC*-Proben (Substrathersteller *Earth Chemical*) durchgeführt. In Abschnitt 4.2.1 werden die Messungen des spezifischen Widerstands der LCCO-Dünnschichten gezeigt und in Abschnitt 4.2.2 die Messungen der differentiellen Leitfähigkeit der LCCO-Korngrenzenkontakte<sup>1</sup>.

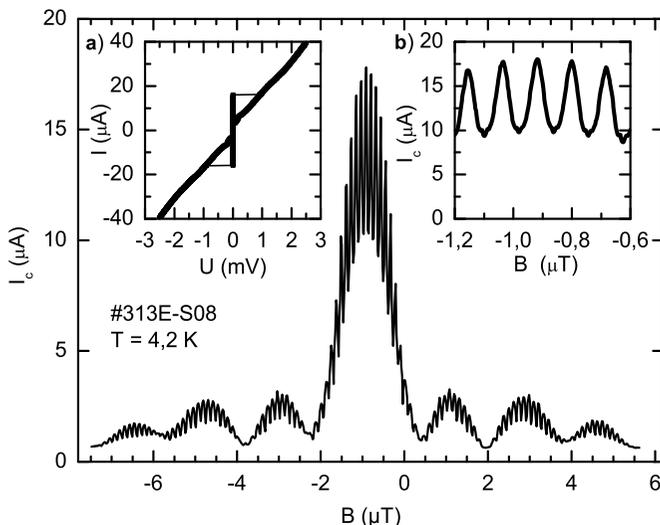
### 4.1 Niederfeldmessungen

#### 4.1.1 Charakterisierung des Cooper-Paar-Tunnels

In Abbildung 4.1 sind exemplarisch für alle untersuchten LCCO-Korngrenzenkontakte die  $I(U)$ - und die  $I_c(B)$ -Kurve des Kontakts 313E-S08

---

<sup>1</sup>Einige dieser Ergebnisse wurden in [Wag08] veröffentlicht.



**Abbildung 4.1:**  $I_c(B)$  über einen LCCO-Korngrenzenkontakt, strukturiert als SQUID. Inset a):  $I(U)$  bei maximalem  $I_c$ . Inset b): Vergrößerte Darstellung der  $I_c(B)$ -Modulation im Bereich des maximalen  $I_c$ . Adaptiert aus [Mül06].

bei 4,2 K dargestellt. Dabei handelte es sich um einen DC-SQUID mit  $24^\circ$ -Korngrenzenkontakten auf einem  $EC$ -Bikristall-Substrat. Die Kontaktbreite der beiden Josephson-Kontakte betrug jeweils  $50 \mu\text{m}$  und die SQUID-Lochfläche lag bei  $20 \mu\text{m} \times 76 \mu\text{m} = 15,2 \times 10^{-6} \text{cm}^2$  (siehe Tabelle B.1). Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse waren charakteristisch für alle untersuchten  $EC$ -Proben.

### $I(U)$ -Kennlinie

Die symmetrische und hysteretische  $I(U)$ -Kurve im Maximum des kritischen Stroms  $I_c$  (siehe linkes Inset von Abbildung 4.1) zeigte die RCSJ-artige Form eines unterdämpften Kontakts.

Der maximale kritischen Strom lag bei  $I_c = 18 \mu\text{A}$  (damit war die kritische Stromdichte  $j_c = 20 \text{A/cm}^2$ ) und der Rücksprungstrom bei  $I_r = 3 \mu\text{A}$ . Nach Gleichung (2.27) ergab sich somit für  $\beta_c \approx 60$ . Der Normalwiderstand wurde zu  $R_n \approx 64 \Omega$  bestimmt, was einem  $I_c R_n$ -Produkt von etwa 1,2 mV

entsprach. Mit den Werten für  $R_n$  und  $\beta_c$  konnte aus Gleichung (2.26) die Kapazität  $C$  des Kontaktes, normiert auf die Kontaktfläche  $A$  als  $c = C/A$ , zu  $c \approx 0,2 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$  bestimmt werden.

Der Rauschparameter  $\Gamma$  aus Gleichung (2.30) lag bei  $\Gamma \approx 0,01$ . Das gemessene  $I_c$  weicht also durch thermische Fluktuationen nur geringfügig vom theoretischen Wert  $I_{c0}$  ab.

Mit  $\lambda_L = 250 \text{ nm}$  (Wert aus [Ski02a]) und der Annahme, dass der Korngrenzenkontakt eine atomar dünne Barriere darstellt (also  $t_{eff} = 2\lambda_L$ ) ergab sich für die Josephson-Eindringtiefe  $\lambda_J$  nach Gleichung (2.33) der Wert  $\lambda_J \approx 50 \mu\text{m}$ . Damit gilt mit der Kontaktbreite eines einzelnen Josephson-Kontaktes des SQUIDS von  $b = 50 \mu\text{m}$  die Bedingung  $b \lesssim \lambda_J$ . Der Kontakt befand sich also im Limit eines kurzen Kontakts.

### $I_c(B)$ -Kennlinie

Die  $I_c(B)$ -Kennlinie in Abbildung 4.1 zeigt eine Charakteristik ähnlich der  $I_c(B)$ -Modulation über einen SDJ-SQUID (siehe Abbildung 2.13). Die Symmetrie der Kurve hinsichtlich der  $B$ -Achse macht deutlich, dass gefangener Fluss bei dieser Messung die  $I_c(B)$ -Kennlinie nicht verfälscht hat. Im Folgenden werden die Einflüsse der Kopplung des äußeren Magnetfeldes auf das SQUID und auf die Einzelkontakte getrennt besprochen.

**$I_c(B)$ -Modulation: Einfluss der einzelnen Kontakte** Die Rolle der einzelnen Josephson-Kontakte zeigt sich in der Fraunhofer-artigen Einhüllenden der  $I_c(B)$ -Kurve. Das Maximum des kritischen Stroms ist um etwa  $-0,9 \mu\text{T}$  gegenüber dem nominellen Nullfeld verschoben. Dies entsprach dem magnetischen Restfeld am Ort der Probe.

Das erste Minimum in  $I_c(B)$  trat bei  $|\Delta B| \approx 1,3 \mu\text{T}$  auf. Bei einer idealen Fraunhofer-Modulation nach Gleichung (2.32) (und  $\beta_L \ll 1$ , so dass die beiden Josephson-Kontakte wie ein Kontakt mit doppelter Breite betrachtet werden können) wäre das Minimum bei etwa  $40 \mu\text{T}$  zu erwarten. Durch Flussfokussierungseffekte<sup>2</sup> erscheint die Fläche, auf der das Magnetfeld an den Josephson-Kontakt in den Supraleiter eindringt, größer als die geometrische Fläche.

Die Periode in  $B$ , bei der die Minima in  $I_c(B)$  auftraten, vergrößerte sich mit steigendem Magnetfeld. Die Beschreibung von  $I_c(B)$  durch Gleichung (2.32) ist also nur annähernd möglich. Die Abweichungen können

---

<sup>2</sup>Das heißt durch eine Verstärkung des Magnetfeldes aufgrund der supraleitenden Abschirmströme.

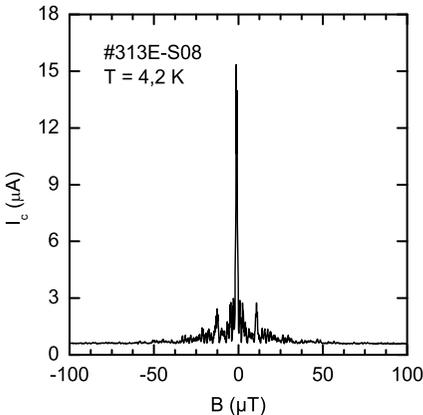
zum einen durch eine nichthomogene Verteilung der Stromdichte an den Josephson-Kontakten erklärt werden, und zum anderen durch den Einfluss des SQUIDs

**$I_c(B)$ -Modulation: Einfluss des SQUID** Die Kopplung des äußeren Magnetfelds an das SQUID macht sich durch eine periodische Änderung von  $I_c(B)$  bemerkbar, die der soeben besprochenen Fraunhofer-artigen Modulation überlagert ist. Dies ist im rechten Inset von Abbildung 4.1 dargestellt. Die Modulation ist annähernd  $\cos$ -förmig.

Die geometrische Induktivität  $L_g$  des SQUIDs lässt sich nach Gleichung (2.35) zu  $L \approx 80$  pH abschätzen. Damit ergibt sich mit Gleichung (2.36) für  $\beta_L \approx 1,3$ . Die Modulationstiefe  $\Delta I_c/I_c$  des kritischen Stroms lag bei  $\Delta I_c/I_c \approx 0,45$ , was nach der Kurve aus [Cla04, Abbildung 2.7]  $\beta_L \approx 1,1$  entsprach, in Übereinstimmung mit dem aus der geometrischen Induktivität bestimmten Wert. Wegen  $\beta_L \approx 1$  ist eine Beschreibung der  $I_c(B)$ -Modulation durch den SQUID nach Gleichung (2.34) nicht möglich.

### Verhalten von $I_c$ für hohe Magnetfelder

Mit zunehmendem Magnetfeld wird der Cooper-Paar-Strom immer weiter unterdrückt. Dies ist in Abbildung 4.2 für den Kontakt aus Abbildung 4.1 dargestellt. Bereits bei einem Feld von  $50 \mu\text{T}$  ist das  $I_c$  vollständig unterdrückt. Der magnetfeldunabhängige konstante Hintergrund der  $I_c(B)$ -Kurve ist durch das verwendete endliche Spannungskriterium bedingt (siehe [Mül06, S. 62]).

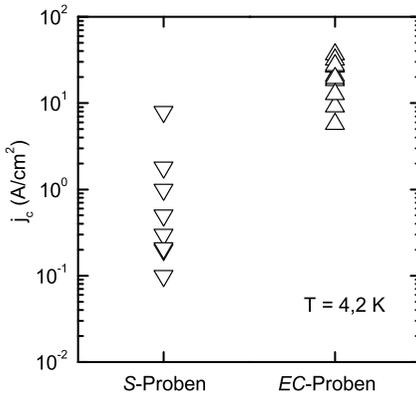


**Abbildung 4.2:**  $I_c(B)$ -Modulation der Probe aus Abbildung 4.1 bei Magnetfeldern bis zu  $100 \mu\text{T}$  (adaptiert aus [Mül06]).

### 4.1.2 Spezielle Ergebnisse

Im Folgenden werden einige Ergebnisse vorgestellt, die sich aus dem Vergleich der oben vorgestellten, charakteristischen Werte für alle untersuchten Korngrenzenkontakte ergaben. Insgesamt wurden dazu 26 Kontakte auf fünf Bikristall-Proben untersucht (siehe Tabelle 3.1). Die Probe 306B erwies sich als problematisch und wurde deshalb nicht weiter betrachtet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind ausführlich in [Mül06] dargestellt.

#### Kritische Stromdichte $j_c$ : Substratabhängigkeit



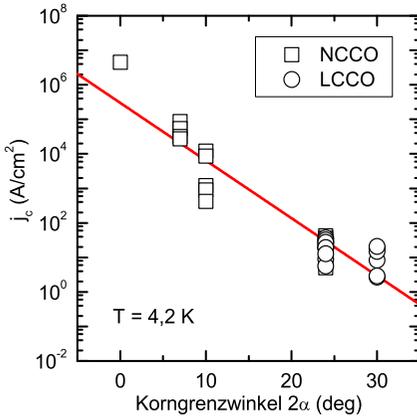
**Abbildung 4.3:** Kritischer Strom  $j_c$  von LCCO-Korngrenzenkontakten mit dem Korngrenzenwinkel  $2\alpha = 24^\circ$  auf Substraten von zwei verschiedenen Herstellern (adaptiert aus [Mül06]).

Die Messung von  $j_c$  an Korngrenzenkontakten mit  $2\alpha = 24^\circ$  zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom Substrathersteller. Dies ist in Abbildung 4.3 in halblogarithmischer Auftragung gezeigt. Die  $j_c$ -Werte der S-Proben (Substrathersteller *Shinkosha*) liegen fast durchgängig eine Größenordnung unter denen der EC-Proben (Substrathersteller *Earth Chemical*). Zudem streuen die  $j_c$ -Werte der S-Proben über ein größeres Intervall als die  $j_c$ -Werte der EC-Proben

Auf diese Substratabhängigkeit der Korngrenzenkontakte wird auf Seite 131 unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den Hochfeldmessungen noch näher eingegangen.

#### Kritische Stromdichte $j_c$ : Abhängigkeit von $\alpha$

Die in Abschnitt 2.2.4 erläuterte exponentielle Abhängigkeit der kritischen Stromdichte  $j_c$  vom Korngrenzenwinkel  $2\alpha$  konnte an den LCCO-Korn-



**Abbildung 4.4:** Kritischer Strom  $j_c$  über die Korngrenze von Bikristall-Kontakten in NCCO- und LCCO-Dünnschichten in Abhängigkeit vom Korngrenzenwinkel  $2\alpha$ . (adaptiert aus [Mül06]). Die Werte für NCCO stammen aus [Sch99] (siehe [Hil02, Abb. 32]). Die Linie zeigt einen Fit der Form  $j_c = j_{c0} \cdot e^{-2\alpha/\alpha_0}$  mit  $j_{c0} = 0,3 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> und  $\alpha_0 = 2,6^\circ$ .

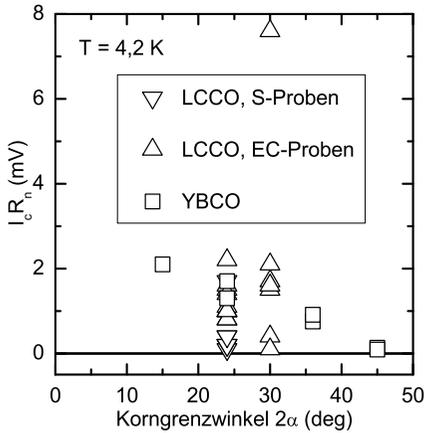
grenzenkontakten bestätigt werden. Dazu sind in Abbildung 4.4 die gemessenen  $j_c(2\alpha)$ -Werte, zusammen mit aus [Sch99] übernommenen Werten für NCCO-Korngrenzenkontakte mit verschiedenen Korngrenzenwinkeln halblogarithmisch aufgetragen.

Da die  $j_c$ -Werte der *S*-Proben deutlich unter denen der *EC*-Proben lagen, wurden für einen Fit von  $j_c = j_{c0} \cdot e^{-2\alpha/\alpha_0}$  neben den NCCO-Daten nur die LCCO-Daten der *EC*-Proben in Betracht gezogen. Die Fitwerte  $j_{c0} = 0,285 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> und  $\alpha_0 = 2,6^\circ$  liegen im Bereich der Angaben aus der Literatur<sup>3</sup>.

### $I_c R_n$ -Produkt: Abhängigkeit von $\alpha$ und $j_c$

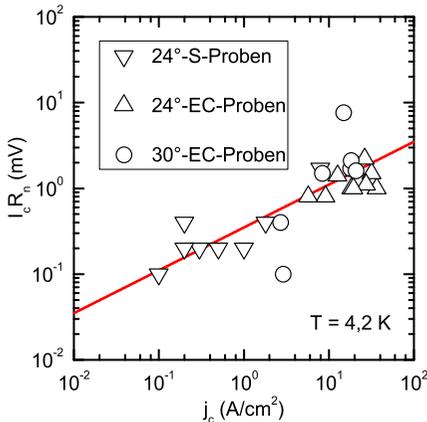
Das  $I_c R_n$ -Produkt gilt als wichtiger Indikator für die Physik von Korngrenzenkontakten. In der Abbildung 4.5 ist das für die LCCO-Proben bestimmte  $I_c R_n$ -Produkt über den Korngrenzenwinkel aufgetragen, zusammen mit Werten für YBCO-Korngrenzenkontakte aus [Hil98]. Die Werte für die LCCO-Proben sind vergleichbar mit den Werten für YBCO-Filme. Bis auf einen Kontakt (308B-S06) liegen die  $I_c R_n$ -Werte aller unter dem Ambegaokar-Baratoff-Limit für  $T \rightarrow 0$  von  $\pi\Delta/2e \approx 7$  mV aus Gleichung (2.29) (unter Annahme von  $\Delta/e \approx 4,4$  mV, siehe Seite 110). Im Gegensatz zu den  $j_c$ -Werten hängen die  $I_c R_n$ -Produkte der LCCO-Proben nicht vom Substrathersteller ab, da eine kleine kritische Stromdichte der *S*-Proben mit einem großen Normalwiderstand  $R_n$  korrespondiert.

<sup>3</sup>Siehe z. B. [Tsu00b], hier wurde  $j_{c0} \approx 1,8 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> und  $\alpha_0 \approx 2^\circ$  angegeben.



**Abbildung 4.5:**  $I_c R_n$  Produkt von Korngrenzenkontakten in LCCO und YBCO-Dünnschichten in Abhängigkeit vom Korngrenzenwinkel  $2\alpha$ . Die Werte für YBCO wurden aus [Hil98] entnommen.

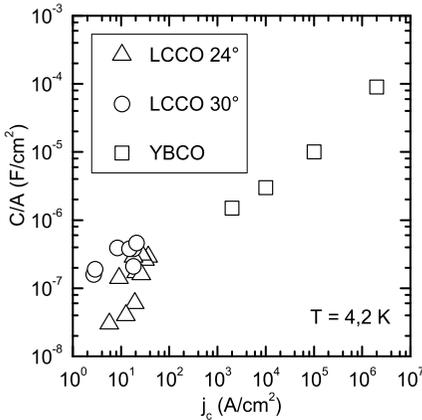
Für die Abhängigkeit des  $I_c R_n$ -Produktes von  $j_c$  konnte die von R. Gross (siehe Abschnitt 2.2.4) vorgeschlagene Skalierung der Form  $I_c R_n = p \cdot j_c^q$  bestätigt werden. Dazu wurden in Abbildung 4.6 die gemessenen  $I_c R_n$ -Werte über dem entsprechenden  $j_c$  in doppellogarithmischer Darstellung aufgetragen. Ein Fit liefert  $I_c R_n \propto j_c^{0,5}$ , was dem in [Gro90] erwarteten Wert von  $q$  entspricht.



**Abbildung 4.6:**  $I_c R_n$ -Produkt in Abhängigkeit von  $j_c$  über die Korngrenze von LCCO-Korngrenzenkontakten auf Substraten von zwei verschiedenen Herstellern (adaptiert aus [Mül06]). Die Linie zeigt einen Fit der Form  $I_c R_n = p \cdot j_c^q$  mit  $p = 0,35 \frac{\text{mV}}{\text{cm}^{-1} \sqrt{\text{A}}}$  und  $q = 0,5$ .

## Kapazität des Kontakts

Für Korngrenzenkontakte aus  $p$ -dotierten Filmen wurde beobachtet, dass die Kapazität  $C$  des Kontakts (genauer  $c = C/A$ , die Kapazität pro Kontaktfläche  $A$ ) mit der kritischen Stromdichte  $j_c$  über den Kontakt anwächst. In [Hil02, Abb. 43] sind dazu  $(j_c, c)$ -Werte für verschiedene Korngrenzenkontakte aus YBCO-Filmen angegeben. Diese wurden in Ab-

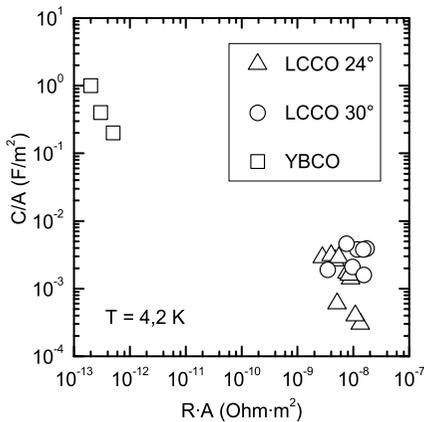


**Abbildung 4.7:** Kapazität pro Kontaktfläche  $c = C/A$  in Abhängigkeit von  $j_c$  über LCCO- und YBCO-Korngrenzenkontakte, die Werte für YBCO stammen aus [Hil02].

bildung 4.7 zusammen mit den aus  $\beta_c$  bestimmten Werten für  $c$  der LCCO-Filme<sup>4</sup> doppellogarithmisch dargestellt. Die für die LCCO-Korngrenzenkontakte bestimmten Werte liegen in dem Bereich, der aus einer Extrapolation der Werte für die YBCO-Korngrenzenkontakte auf die für die  $n$ -dotierten Kuprate typischerweise um einige Größenordnung kleineren kritischen Stromdichten zu erwarten wäre.

In [Ran04] wurde gezeigt, dass  $c$  proportional ist zum Inversen des Kontaktwiderstands  $R \cdot A$  des Kontakts. Einige Werte aus [Ran04] sind in Abbildung 4.8 doppellogarithmisch gezeigt, zusammen mit den entsprechenden Werten für die LCCO-Filme. Zwar streuen die Daten der LCCO-Filme auf eine Weise, die kein echtes Skalierungsverhalten erkennen lässt, doch lässt sich zumindest ablesen, dass die im Vergleich zu den YBCO-Korngrenzenkontakten aus [Ran04] deutlich höheren Widerstände der LCCO-Korngrenzenkontakte zu entsprechend kleineren Werten für  $c$  führten.

<sup>4</sup>Hier wurden allerdings nur die  $EC$ -Proben in Betracht gezogen (insgesamt 18 Kontakte auf 3 Proben), da für die  $S$ -Proben eine Bestimmung von  $\beta_c$  aufgrund der viel kleineren kritischen Ströme  $I_c$  nicht möglich war.



**Abbildung 4.8:** Kapazität pro Kontaktfläche  $c = C/A$  in Abhängigkeit vom Kontaktwiderstand  $R \cdot A$  von LCCO- und YBCO-Korngrenzenkontakten, die Werte für YBCO stammen aus [Hil02].

### 4.1.3 Messung an den Tetrakristallen

Die Messung des  $I_c(H)$ -Verhaltens der auf den Tetrakristall-Proben strukturierten 0-0- und 0- $\pi$ -SQUIDs sollte phasensensitive und dotierabhängige Informationen über die Symmetrie des Ordnungsparameters in LCCO liefern. Allerdings stellte sich heraus, dass auf keiner der Tetrakristall-Proben eine in diesem Sinne interpretierbare  $I_c(H)$ -Modulation der SQUIDs zu beobachten war.

Bei einigen SQUIDs war überhaupt kein messbares  $I_c$  über die Korngrenze festzustellen. Die Daten von den vier Tetrakristall-Proben sind in Tabelle 4.1 und in Abbildung 4.9 zusammengestellt und werden im Folgenden kurz diskutiert.

**Probe 306T** Die  $I(U)$ -Kennlinien aller drei SQUIDs auf diesem Tetrakristall zeigten kein Anzeichen von Cooper-Paar-Tunneln. Dagegen ließ sich das Tunneln der Quasiteilchen hier gut beobachten. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.9 (Diagramm a) die numerisch differenzierten  $dI/dU$ -Kennlinien des 0-0-SQUIDs gezeigt. Bis auf das Fehlen eines ZBCP zeigten alle drei SQUIDs die typischen Eigenschaften eines Tunnelkontakts, die im Abschnitt 4.2.2 für die  $dI/dU$ -Kennlinien der Bikristalle besprochen werden.

**Probe 308T** Der 0- $\pi$ -SQUID zeigte keine messbaren Anzeichen eines Cooper-Paar-Tunnelstroms, der  $\pi$ - $\pi$ -SQUID lediglich ein stark rauschver-

Probe	SQUID	$I_c$ ( $\mu\text{A}$ )	$R_n$ ( $\text{k}\Omega$ )	Probe	SQUID	$I_c$ ( $\mu\text{A}$ )	$R_n$ k( $\Omega$ )
306T				498T			
	0-0	-	2,4		0-0	0,3*	0,8
	0- $\pi$	-	5,0		0- $\pi$	0,3*	0,7
	$\pi$ - $\pi$	-	1,4		$\pi$ - $\pi$	0,15*	1,6
308T				501T			
	0-0	1,2	1,1		0-0	-	2,8**
	0- $\pi$	-	3,3		0- $\pi$	-	1,0
	$\pi$ - $\pi$	0,03*	3,6		$\pi$ - $\pi$	-	2,8**

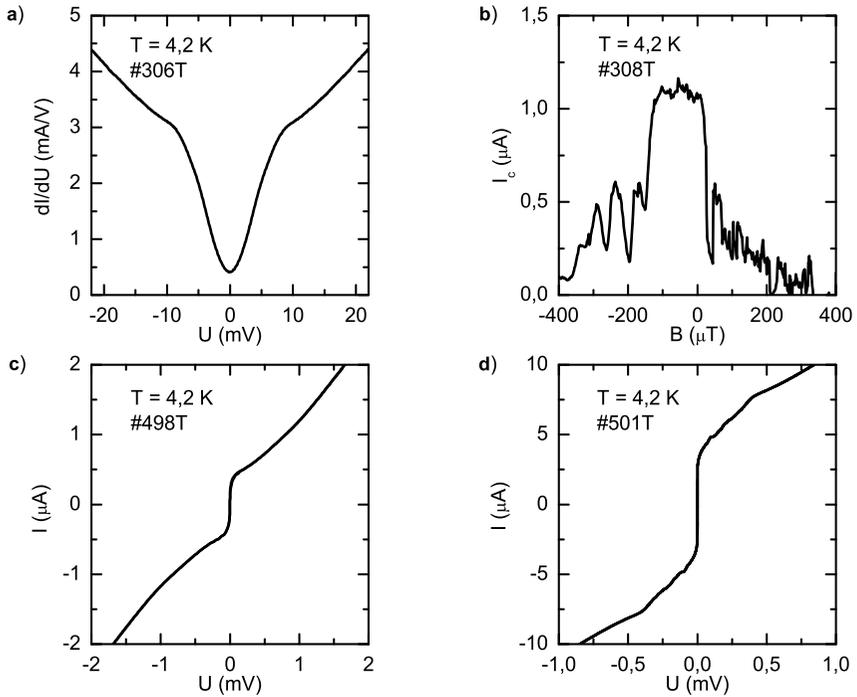
**Tabelle 4.1:** Messdaten von den Tetrakristall-Proben.  $I_c$ -Werte mit der Markierung \* zeigen stark rauschverrundete  $I(U)$ -Kennlinien an und solche mit \*\* eine unregelmäßige  $I(U)$ -Kurve. Werte mit - konnten nicht bestimmt werden.

rundetes  $I_c$ . Die  $I(U)$ -Kennlinie des 0-0-SQUIDs zeigt die Charakteristik eines schwach unterdämpften RCSJ-Kontakts, vergleichbar der Messung aus Abbildung 4.1.  $I_c$  lag bei etwa  $1,2\mu\text{A}$  und  $I_r$  bei etwa  $0,8\mu\text{A}$ , also  $\beta_c \approx 2$ . Die  $I_c(B)$ -Modulation ist in Abbildung 4.9 (Diagramm b) gezeigt. Der kritische Strom reagierte auf ein Magnetfeld, allerdings war die  $I_c(B)$ -Modulation weit entfernt vom idealen *sinc*-Verhalten.

**Probe 498T** Alle drei SQUIDs auf dieser Probe zeigten die Charakteristik von überdämpften RCSJ-Kontakten. Allerdings war für den 0- $\pi$ - und den  $\pi$ - $\pi$ -SQUID der kritische Strom so stark rauschverrundet, dass eine  $I_c(B)$ -Messung nicht möglich war. Die  $I(U)$ -Kennlinie des 0-0-SQUIDs ist in Abbildung 4.9 (Diagramm c) gezeigt.

**Probe 501T** Dies war die einzige Probe, bei welcher der 0- $\pi$ -SQUID ein messbares  $I_c$  zeigte. Die  $I(U)$ -Kennlinien der beiden anderen SQUIDs zeigen zwar ein  $I_c$ , allerdings deutet die Form der Kennlinien eher auf ein Konglomerat von schwach gekoppelten *weak links* entlang der Korngrenze hin (siehe Abbildung 4.9 (Diagramm d)).

**Mögliche Ursachen** Es ist davon auszugehen, dass die LCCO-Dünnschichten auf den Tetrakristall-Substraten eine ähnlich hohe Qualität hatten, wie die Filme auf den Bikristall-Substraten. Der nur schwach oder gar nicht



**Abbildung 4.9:** Exemplarische Daten zu den 0-0-SQUIDs auf den Tetrakristallen: a)  $dI/dU$  (numerisch differenziert), b)  $I_c(B)$ , c) und d)  $I(U)$ .

ausgeprägte Cooper-Paar-Tunnelstrom könnte daher auf die Qualität der Korngrenze zurückzuführen sein. Es war bekannt, dass die Tetrakristall-Substrate schon einmal mit Dünnschichten beschichtet und später poliert worden waren. Möglicherweise wurde bei diesem Vorgang die Substratoberfläche geschädigt, oder der alte Film wurde nicht vollständig entfernt. Dadurch könnte der Film im Bereich der Korngrenzen nicht epitaktisch aufgewachsen sein.

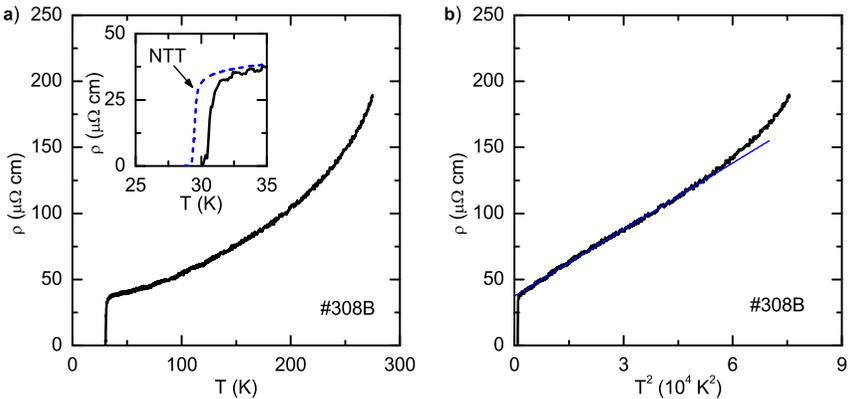
## 4.2 Hochfeldmessungen

### 4.2.1 Spezifischer Widerstand der LCCO-Dünnsfilme

Zur ersten Charakterisierung des  $B-T$ -Phasendiagramms von LCCO wurden für den in Tübingen zugänglichen Bereich des Phasendiagramms Messungen des spezifischen Widerstands  $\rho$  des LCCO-Dünnsfilms durchgeführt. Dazu wurde an der Probe 308B das  $\rho(T, B)$ -Verhalten eines LCCO-Filmstücks untersucht, das nicht über die Bikristall-Korngrenze lief. Ähnliche Ergebnisse, wie die im Folgenden vorgestellten, wurden auch bei Messungen an den LCCO-Dünnsfilmen auf den anderen Bikristall-Proben erhalten.

#### $\rho$ im Normalzustand und $T_c$

Zunächst wurde durch  $\rho(T)$ -Messungen im Nullfeld<sup>5</sup> über einen weiten Temperaturbereich der Übergang in die supraleitende Phase sowie die normalleitende Phase von LCCO untersucht. In Abbildung 4.10 ist der



**Abbildung 4.10:** Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  eines LCCO-Dünnsfilms im Nullfeld. **a)** Im  $\rho(T)$ -Diagramm. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung im Bereich von  $T_c$ , die gestrichelte Kurve gibt die  $\rho(T)$ -Messung an einer Testprobe bei NTT wieder (siehe Abbildung 3.2). **b)** Im  $\rho(T^2)$ -Diagramm. Die Gerade ist ein linearer Fit im Bereich von 40 K bis 200 K.

<sup>5</sup>Siehe dazu die Diskussion auf Seite 81.

Messung	$\rho_0$ ( $\mu\Omega$ cm)	A ( $10^{-2}\mu\Omega$ cm K $^{-2}$ )
306*	30,52	0,34
308*	33,62	0,38
313*	42,58	0,43
315*	49,45	0,48
308B-S08	37,34	0,168
308B-S09	36,58	0,194
315E-S09	42,09	0,257

**Tabelle 4.2:** Parameter für die  $\rho(T)$ -Fits der Form  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ . Die mit \* bezeichneten Werte beziehen sich auf die Kurven aus Abbildung 3.2.

Verlauf des spezifischen Widerstand  $\rho(T)$  exemplarisch für einen LCCO-Dünnsfilm gezeigt. Diese Messung erfolgte bei steigender Temperatur mit einer Aufwärmrate von 2 K/min in Vier-Punkt-Anordnung (Mess-Strom 10  $\mu$ A).

Der Übergang in den resistiven Zustand erfolgte bei  $T_c \approx 30$  K über einen Bereich von etwa 2 K. Zum Vergleich ist im Inset von Abbildung 4.10 auch die  $\rho(T)$ -Kurve der entsprechenden NTT-Testprobe aus Abbildung 3.2 gezeigt. Dort lag  $T_c$  bei etwa 29 K mit einer ähnlichen Übergangsbreite von ungefähr 2 K.

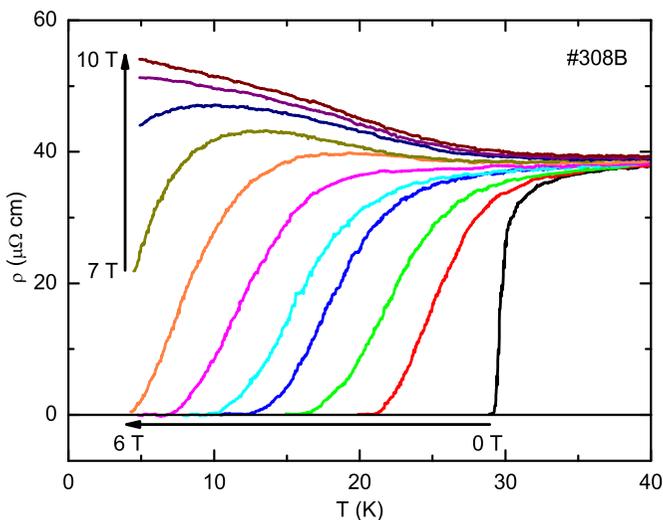
Oberhalb von  $T_c$  steigt  $\rho(T)$  monoton an und folgt einer quadratischen Temperaturabhängigkeit. Um den Zusammenhang  $\rho(T) \propto T^2$  zu quantifizieren, ist in Abbildung 4.10 auch  $\rho(T^2)$  dargestellt, zusammen mit einem linearen Fit der Form  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$  im Bereich von 40 K bis 200 K. In Tabelle 4.2 sind die entsprechenden Fitwerte gegeben (auch für andere untersuchte Proben, deren  $\rho(T)$ -Graphen hier nicht gezeigt sind). Im  $\rho(T^2)$ -Diagramm ist zu erkennen, dass der spezifische Widerstand sehr genau einer  $T^2$ -Abhängigkeit folgt. Erst oberhalb von etwa 220 K weicht  $\rho(T)$  davon ab und steigt stärker als quadratisch mit der Temperatur.

Durch die Extrapolation des Parabelfits auf  $T = 0$  K ergab sich für den Restwiderstand  $\rho_N$  im Normalzustand je nach Probe ein Wert von 30 – 40  $\mu$ Ohm cm. Der Widerstand bei Raumtemperatur ( $T = 280$  K) lag bei 200 – 250  $\mu$ Ohm, so dass sich für das Restwiderstandsverhältnis Werte von  $\rho(280 \text{ K})/\rho(0 \text{ K}) \approx 6 - 7$  ergaben. Dies ist konsistent mit  $\rho(T)$ -Messungen an NCCO-Einkristallen [Hid89].

**Diskussion** Die quadratische Temperaturabhängigkeit von  $\rho(T)$  wurde schon 1989 bei Messungen an optimal dotierten NCCO-Einkristallen beobachtet und mit starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in der normalleitenden Phase erklärt [Tsu89]. Bei Messungen an LCCO-Dünnschichten wurde eine ähnliche Abhängigkeit gefunden [Wu06].

### $\rho$ im $B - T$ -Phasendiagramm

**Messung von  $\rho(T)$**  In Abbildung 4.11 ist der Verlauf des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  eines LCCO-Dünnschichtes zwischen 5 und 40 K für verschiedene Magnetfelder zwischen 0 und 10 T dargestellt. Diese Messungen wurden in Vier-Punkt-Anordnung durchgeführt (Mess-Strom 1 mA)<sup>6</sup> bei einer Aufwärmrate von 2 K/min.



**Abbildung 4.11:** Temperaturabhängigkeit des spezifischer Widerstands  $\rho(T)$  eines LCCO-Dünnschichtes bei jeweils konstantem Magnetfeld  $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$  ( $\Delta B = 1 \text{ T}$ ), gemessen bei steigender Temperatur  $T$ .

Oberhalb von etwa 35 K war  $\rho(T)$  für alle Magnetfelder annähernd konstant. Unterhalb von  $T_c$  hatte das Magnetfeld einen beträchtlichen Einfluss auf die Form der  $\rho(T)$ -Kurven. So verschiebt sich der Übergang in den wi-

<sup>6</sup>Siehe dazu die Diskussion auf Seite 79.

derstandslosen Zustand mit steigendem Magnetfeld zu tieferen Temperaturen hin. Für Felder größer als 6 T wurde für Temperaturen bis hinunter zu 5 K überhaupt kein Zustand mit  $\rho = 0$  erreicht.

Neben der  $T_c$ -Verschiebung kommt es auch zu einer Verbreiterung des Übergangs im Magnetfeld. Diese Verbreiterung ist für alle Felder ungefähr gleich und liegt bei  $8 \pm 1$  K. Innerhalb des Übergangsbereichs fällt  $\rho(T)$  linear, wobei die Steigung  $d\rho/dT$  für alle Magnetfelder annähernd gleich ist mit  $d\rho/dT = 4,8 \pm 0,5 \mu\Omega \text{ cm/K}$ . Durch eine Extrapolation der  $\rho(T)$ -Kurve bei 7 T mit dieser Steigung ergibt sich, dass der Übergang in den widerstandslosen Zustand bei diesem Magnetfeld etwa bei 0 K liegt.

Für  $B > 5$  T steigt  $\rho(T)$  unterhalb von 30 K leicht an. Bis zu  $B = 8$  T konnte für tiefere Temperaturen noch ein Abknicken von  $\rho(T)$  beobachtet werden, während für  $B = 9$  T und  $B = 10$  T die  $\rho(T)$ -Kurve bis zur kleinsten gemessenen Temperatur von 5 K monoton steigt. Allerdings verringert sich die Steigung  $d\rho/dT$  mit fallender Temperatur.

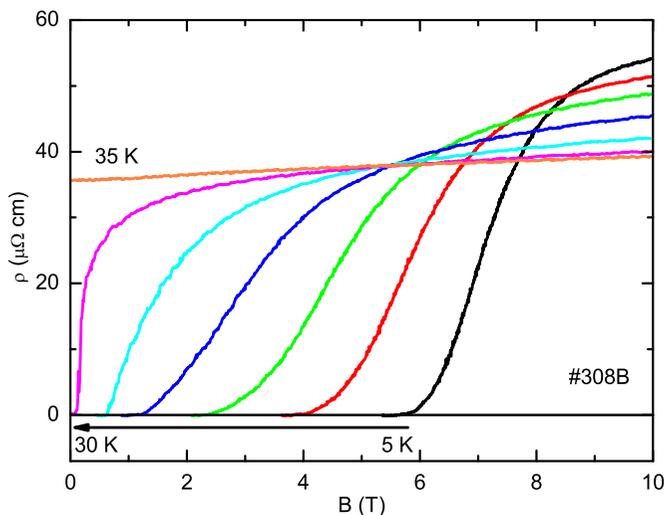
**Messung von  $\rho(B)$**  In Abbildung 4.12 ist der Verlauf des spezifischen Widerstands  $\rho(B)$  des gleichen LCCO-Dünnsfilms zwischen 0 und 10 T für verschiedene Temperaturen von 5 bis 35 K dargestellt. Diese Messungen wurden wieder in Vier-Punkt-Anordnung (Mess-Strom 1 mA) durchgeführt bei einer Ramprate von 0,5 T/min.

Bei  $T = 5$  K erfolgte der Übergang in den resistiven Zustand bei etwa 5,5 T, woraufhin  $\rho(B)$  monoton ansteigt. Zunächst steigt  $\rho(B)$  linear mit  $d\rho/dB \approx 30 \mu\Omega \text{ cm/T}$ , ab etwa 7,5 T verringert sich die Steigung. Oberhalb von 9 T steigt  $\rho(B)$  wieder linear mit  $d\rho/dB \approx 3 \mu\Omega \text{ cm/T}$ . Bis zum höchsten erreichbaren Feld von 10 T konnte keine Sättigung von  $\rho(B)$  beobachtet werden<sup>7</sup>.

Mit zunehmender Temperatur bis 25 K verschiebt sich der Übergang in den resistiven Zustand hin zu kleineren Feldern und die Steigung von  $\rho(T)$  wird kleiner. Zwischen 5 und 25 K nimmt der Widerstand bei 10 T linear ab und für 30 und 35 K sättigt  $\rho(10 \text{ T})$  auf etwa  $40 \mu\Omega \text{ cm}$ , so wie aus der  $\rho(T)$ -Messung zu erwarten. Bei 30 K erfolgt der Übergang schon bei 0,1 T (bei der  $\rho(B)$ -Messung mit kleiner werdendem Magnetfeld bei 30 K wurde überhaupt kein Zustand mit  $\rho = 0$  gemessen) und  $\rho(B)$  steigt zunächst deutlich schneller als bei tieferen Temperaturen. Bei 35 K ist  $\rho(B)$  ungefähr konstant, was der  $\rho(T)$ -Messung entspricht.

---

<sup>7</sup>In Abschnitt 4.2.2 wird gezeigt, dass  $\rho(B)$  auch für  $B > 10$  T bis mindestens  $B = 16$  T weiter linear steigt.



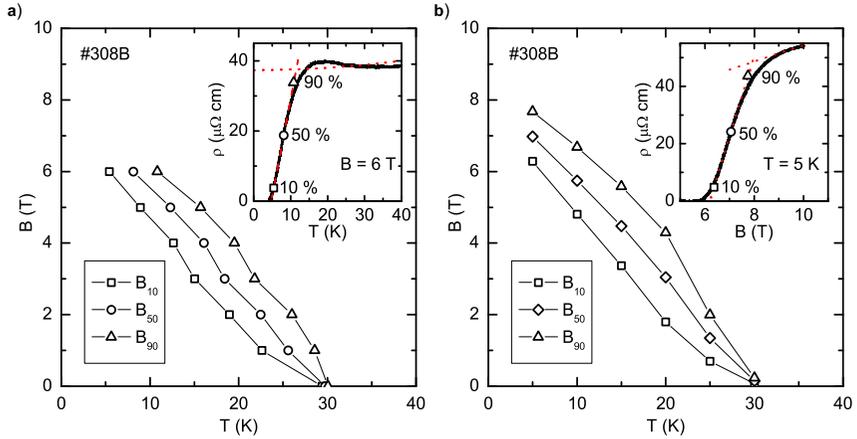
**Abbildung 4.12:** Magnetfeldabhängigkeit des spezifischer Widerstands  $\rho(B)$  eines LCCO-Dünnsfilms bei jeweils konstanter Temperatur  $5 \text{ K} \leq T \leq 35 \text{ K}$  ( $\Delta T = 5 \text{ K}$ ), gemessen bei steigendem Magnetfeld  $B$ .

**Diskussion** Die  $\rho(T)$ - und  $\rho(B)$ -Kurven für LCCO zeigen ein ähnliches Verhalten von  $\rho$  in  $B - T$ -Phasendiagramm, wie es auch für die anderen Vertreter der  $n$ -dotierten Kuprate beobachtet wurde (siehe z. B. [Dal90, Sum92] für SCCO, [Hid89, Gol98] für NCCO und [Kle01, Bal03] für PCCO).

Aus der Verschiebung des Übergangs von  $\rho = 0$  zu  $\rho > 0$  im Magnetfeld lassen sich Informationen über das  $B - T$ -Phasendiagramm von LCCO gewinnen. Dazu wurden im linearen Teil des Übergangsbereichs der  $\rho(T)$ - und  $\rho(B)$ -Kurven die Werte von  $T$  und  $B$  bestimmt, bei denen sich  $\rho$  auf

	$\rho(T)$ -S08	$\rho(T)$ -S09	$\rho(B)$ -S08	$\rho(B)$ -S09
$B_{10}(T = 0 \text{ K})$	7, 20 T	7, 41 T	7, 33 T	7, 51 T
$B_{50}(T = 0 \text{ K})$	8, 41 T	8, 60 T	8, 50 T	8, 61 T
$B_{90}(T = 0 \text{ K})$	9, 65 T	9, 84 T	9, 66 T	9, 71 T

**Tabelle 4.3:** Die aus den  $\rho(T)$  und  $\rho(B)$  bestimmten kritischen Felder des resistiven Übergangs eines LCCO-Dünnsfilms (siehe Abbildung 4.13).



**Abbildung 4.13:**  $B(T)$ -Phasendiagramm mit resistiv bestimmten Werten für  $B_{10}$ ,  $B_{50}$  und  $B_{90}$ : **a)** aus  $\rho(T)$  (Abbildung 4.11) und **b)** aus  $\rho(B)$  (Abbildung 4.12). Die Insets zeigen jeweils, wie die Punkte  $B_{10}$ ,  $B_{50}$  und  $B_{90}$  gewonnen wurden. Inset in **a)**:  $\rho(T)$  bei  $B = 6$  T. Die gepunktete Linie im Inset ist ein parabolischer Fit an  $\rho(T)$  im Bereich von  $40 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$  (siehe Abbildung 4.10), die gestrichelte Linie ist ein linearer Fit an  $\rho(T)$  im Übergangsbereich in die widerstandslose Phase. Inset in **b)**:  $\rho(B)$  bei  $T = 5$  K. Die gepunktete Linie im Inset ist ein linearer Fit an  $\rho(B)$  im Bereich von  $9 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ , die gestrichelte Linie ist ein linearer Fit an  $\rho(B)$  im Übergangsbereich in die widerstandslose Phase.

90%, 50% und 10% des Normalwiderstands  $\rho_n$  verringert hatte. Die dabei verwendete Methode ist in Abbildung 4.13 dargestellt, zusammen mit dem so erhaltenen  $B_x(T)$ -Kurven ( $x = 90\%$ ,  $50\%$  und  $10\%$ ) im  $B - T$ -Phasendiagramm. Diese  $B_x(T)$ -Kurven wurden linear auf  $T = 0$  extrapoliert. Die entsprechenden Werte für  $B_x(0)$  sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

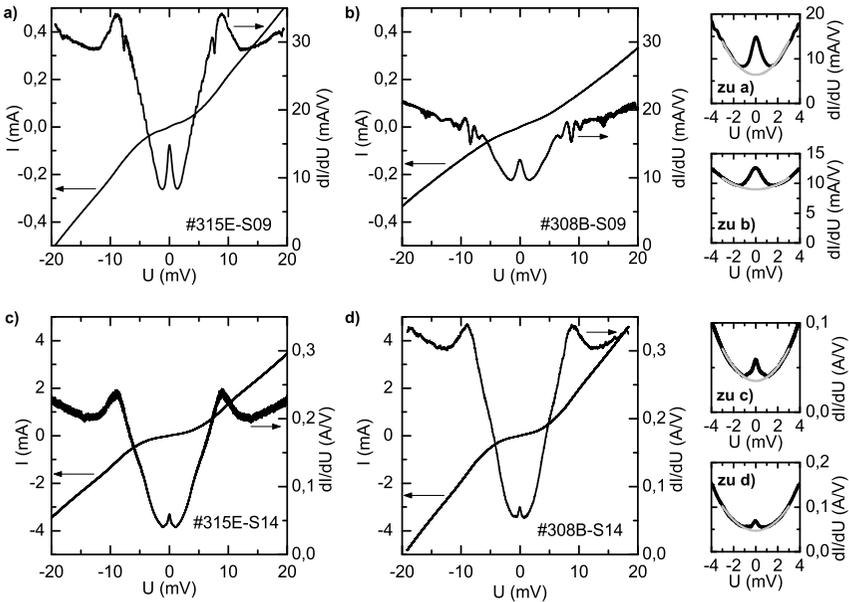
## 4.2.2 Differentielle Leitfähigkeit der LCCO-Korngrenzenkontakte

Bei der Messung der  $dI(U)/dU$ -Kurven der LCCO-Korngrenzenkontakte auf den Bikristall-Proben zeigte sich, dass es ebenso wie bei den Niederfeldmessungen einen deutlichen Einfluss des Substrat-Herstellers auf die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik der Kontakte gab. Daher werden im Folgenden

zunächst die Ergebnisse vorgestellt, die an den *EC*-Proben gewonnen wurden. Auf die Messungen an den *S*-Proben wird in Abschnitt 4.2.5 eingegangen.

### Eigenschaften im Nullfeld bei $T \ll T_c$

In Abbildung 4.14 sind die  $I(U)$ - und die  $dI(U)/dU$ -Kennlinien von vier verschiedenen LCCO-Korngrenzenkontakten für Spannungen im Bereich von  $-20$  mV bis  $20$  mV dargestellt, die im Nullfeld bei  $5$  K gemessen wurden. Diese Leitfähigkeits-Kennlinien ( $dI(U)/dU$ -Kurven) stehen exemplarisch für alle untersuchten Korngrenzenkontakte an den *EC*-Proben. Ins-



**Abbildung 4.14:**  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU$ -Charakteristik von LCCO-Korngrenzenkontakten (*EC*-Proben) bei  $5$  K im Nullfeld. **a)** und **b)** sind Kontakte mit einer Breite von  $2 \times 20 \mu\text{m}$  auf einem  $24^\circ$ -Bikristall [a]) und auf einem  $30^\circ$ -Bikristall [b]), **c)** und **d)** sind Kontakte mit einer Breite von  $2 \times 200 \mu\text{m}$  auf einem  $24^\circ$ -Bikristall [c]) und auf einem  $30^\circ$ -Bikristall [d]). Die Graphen rechts zeigen den Bereich für kleine Spannungen mit einem parabolischen Fit an die Hintergrundleitfähigkeit für  $|U| < 3$  mV.

gesamt konnten 18 Kontakte auf den drei *EC*-Proben untersucht werden. Die Leitfähigkeit zeigte jeweils die folgende Eigenschaften:

- Eine Symmetrie in Bezug auf das Vorzeichen der Spannung  $U$
- Einen monotonen Anstieg für  $|U| \gtrsim 15 \text{ mV}$
- Jeweils lokale Maxima bei  $|U| \approx 9 \text{ mV}$
- Für  $|U| \lesssim 9 \text{ mV}$  ergab sich eine starke Unterdrückung der Leitfähigkeit und eine V-förmige Struktur.
- Unterhalb von  $|U| \approx 3 \text{ mV}$  verlief die Leitfähigkeit annähernd quadratisch, wobei die daraus extrapolierte Leitfähigkeit für  $U = 0$  sich nicht bis auf Null verringerte.
- Im Bereich von  $|U| < 1 \text{ mV}$  wies die Leitfähigkeit ein lokales Maximum auf, d. h. einen ZBCP (*zero bias conductance peak*)
- Bei verschiedenen Spannungen zeigte die  $dI(U)/dU$ -Kennlinie Unstetigkeiten, die stets symmetrisch in Bezug auf das Vorzeichen der Spannung auftraten.

Bis auf den ZBCP wurden diese Eigenschaften reproduzierbar bei allen untersuchten *EC*-Proben gemessen. Ein ZBCP wurde bei 14 Kontakten beobachtet. Dagegen waren die lineare Leitfähigkeit oberhalb von 15 mV sowie die lokalen Maxima bei 9 mV robuste Eigenschaften aller untersuchten Kontakte. Aufgrund der unterschiedlichen Breite der Korngrenzenkontakte ergaben sich jedoch Unterschiede in der absoluten Leitfähigkeit. Dies ist in Abbildung 4.14 zu erkennen: Die  $400 \mu\text{m}$  breiten Kontakte [Graphen c) und d)] haben etwa eine zehnmal so große Leitfähigkeit wie die  $40 \mu\text{m}$  breiten Kontakte [Graphen a) und b)].

Für den Flächenwiderstand  $R_A = R \cdot A$  (dabei ist  $R$  der Widerstand oberhalb der Kohärenzmaxima bei  $U = \pm 15 \text{ mV}$  und  $A$  die Fläche des Kontakts) ergibt sich für die Kontakte aus Abbildung 4.14 ein Wert von  $R_A = 14 \pm 3 \mu\Omega \text{ cm}^2$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Widerstand, der sich bei Leitfähigkeitsmessungen an ähnlichen Proben mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop ergibt, bei dem der Quasiteilchen-Transport durch Vakuum-Tunneln erfolgt [Alf97, Kas98]. Typische Widerstände liegen hier im Bereich von  $10^8 \Omega$ . Unter der Annahme einer Tunnelfläche mit dem Radius  $r \approx 1 \text{ nm}$  ergibt dies einen Flächenwiderstand in der Größenordnung der Korngrenzenkontakte.

Der ZBCP ist für die Kontakte unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies zeigen die Graphen rechts in der Abbildung 4.14. Hier wurde zusätzlich die Hintergrundleitfähigkeit für  $|U| < 3$  mV manuell durch eine Parabel der Form  $G(U) = G_0 + g \cdot U^2$  angenähert. Dies gibt ein Maß für die Leitfähigkeit  $G_0$  bei  $U = 0$ , wie sie ohne den ZBCP zu erwarten wäre<sup>8</sup>. Die Parameter  $G_0$  und  $g$  der Parabelfits, ebenso wie die oben erwähnten Werte für den Flächenwiderstand  $R_A$ , sind für alle untersuchten Kontakte in den Tabellen C.1–C.3 im Anhang C aufgeführt.

Da die Untersuchung des ZBCP eine zentrale Aufgabe dieser Arbeit war, werden im Folgenden vor allem Ergebnisse des Kontakts 315E-S09 (Kontaktbreite  $2 \times 20 \mu\text{m}$  auf  $24^\circ$ -Bikristall) gezeigt, da dieser einen besonders deutlich ausgeprägten ZBCP aufwies. Ein ähnliches Verhalten wie das im Folgende beschriebene konnte aber auch an den anderen Korngrenzenkontakten beobachtet werden.

**Diskussion** Die  $dI(U)/dU$ -Kurven der Korngrenzenkontakte lassen den Schluss zu, dass der Stromtransport über die Korngrenze hauptsächlich durch das elastische Tunneln von Quasiteilchen getragen wird. Darauf deuten die lokalen Maxima bei  $|U| \approx 9$  mV ebenso hin wie die Unterdrückung der Leitfähigkeit für kleinere Spannungen. Diese Eigenschaften lassen sich als Kohärenzmaxima und Energielücke der Quasiteilchen-Zustandsdichte interpretieren, die proportional zur Tunnel-Leitfähigkeit ist.

Allerdings wäre zu erwarten, dass die Leitfähigkeit sich für kleine Spannungen bis auf Null verringert. Dass dies nicht der Fall ist zeigt, dass ein kleiner Anteil des Stroms über die Korngrenze von anderen Prozessen als dem elastischen Tunneln getragen wird. Dies kann z. B. ein Leckstrom durch nichtsupraleitende Kurzschlüsse an der Korngrenze sein.

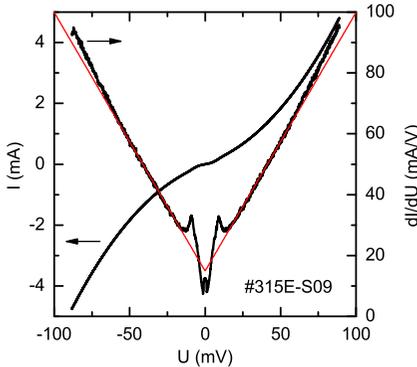
Ähnliche  $dI(U)/dU$ -Kurven, die als Tunnelkennlinien interpretiert wurden, konnten auch bei anderen Untersuchungen an LCCO-Korngrenzenkontakten beobachtet werden [Alf03, Che05]. Ob die  $dI(U)/dU$ -Kurven tatsächlich ein Maß für die Quasiteilchen-Zustandsdichte darstellen, lässt sich durch Untersuchungen im  $B - T$ -Phasendiagramm überprüfen. Mit diesen Messungen kann auch geklärt werden, ob die bei einigen Kennlinien beobachteten Unstetigkeiten sowie der ZBCP ein Effekt der Quasiteilchen-Zustandsdichte sind.

---

<sup>8</sup>Diese Parabelnäherung wird in Abschnitt 4.2.3 noch ausführlich besprochen.

### Lineare Leitfähigkeit für hohe Spannungen

Zunächst sollte aber bestimmt werden, wie sich die Leitfähigkeit für noch größere Spannungen, also oberhalb von  $|U| = 20$  mV, verhält. Dazu wurde am Kontakt 315E-S09 eine  $dI(U)/dU$ -Kennlinie bis  $U = 100$  mV gemessen. Dies ist in Abbildung 4.15 gezeigt, zusammen mit einem linearen Fit im Bereich von  $15 \text{ mV} < |U| < 50 \text{ mV}$ .



**Abbildung 4.15:**  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 5 K im Nullfeld. Die V-förmige Kurve ist ein linearer Fit an  $dI(U)/dU$  für  $|U| > 15$  mV mit  $f(U) = 14,9 \text{ mV/A} + 0,85 \text{ A/V}^{-2}|U|$ .

Die Leitfähigkeit erhöhte sich mit steigender Spannung weiter monoton und ließ sich im Bereich  $20 \text{ V} \leq |U| \leq 60 \text{ V}$  gut durch den linearen Fit beschreiben. Für  $|U| > 60$  mV stieg  $dI(U)/dU$  stärker als linear. Auf Messungen für  $|U| > 100$  mV wurde verzichtet, um eine Schädigung des Korngrenzenkontakts durch zu hohen Strom zu vermeiden.

**Diskussion** Eine lineare Leitfähigkeit bei Spannungen oberhalb der Kohärenzmaxima wurde bei einer Vielzahl von SIN- und SIS-Tunnelkontakten mit HTSL-Kupraten beobachtet, auch bei Korngrenzenkontakten [Bec96, Fro96]. Einen Überblick über die Vielzahl der dafür vorgeschlagenen Erklärungen geben z. B. [Cuc96, Gra97].

Die lineare Leitfähigkeit kann entweder ein Effekt der Zustandsdichte sein, oder mit den Eigenschaften der Tunnelbarriere zusammenhängen. So kann es z. B. während des Tunnelns in der Barriere zu einer inelastischen Streuung der Quasiteilchen kommen, die zu einem linearen Anstieg der Leitfähigkeit führt [Kir90]. Eine weitere Effekt der Barriere, der eine lineare Leitfähigkeit verursachen, sind mögliche Aufladungen zwischen mikroskopisch kleinen, supraleitenden Körnern in der Barriere. Wenn ein Quasiteilchen über solche Bereiche tunnelt, kann es zum Phänomen einer Coulomb-

Blockade kommen (siehe dazu z. B. [Buc04, S. 355]), die zu einer linearen Leitfähigkeit führt [Kir87].

Mögliche Zustandsdichte-Effekte, die eine lineare Leitfähigkeit hervorrufen können, beruhen meist auf einer ungewöhnlichen elektronischen Zustandsdichte im Normalzustand des Supraleiters. Dies zeigt sich darin, dass oberhalb der Kohärenzmaxima die Leitfähigkeit von SIN- und SIS-Kontakten häufig temperaturunabhängig ist und sich insbesondere oberhalb von  $T_c$  nicht ändert. Dann kann davon ausgegangen werden, dass die lineare Leitfähigkeit eine Eigenschaft des Normalzustands ist.

Mögliche Modelle einer solchen anormalen (d. h. nicht im Rahmen der Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeit<sup>9</sup> zu beschreibenden) elektronischen Zustandsdichte des Normalzustands sind z. B. das *Resonant Valence Bond*-Modell von P. W. Anderson [And88] und das *Marginal Fermi Liquid*-Modell von C. M. Varma [Var89, Lit92]. Diese Theorien sollen hier aber nicht weiter diskutiert werden. Die Frage, ob die lineare Leitfähigkeit ein Barriere- oder ein Zustandsdichteeffekt ist, wird bei der Diskussion der  $dI(U)/dU$ -Messungen im  $B - T$ -Phasendiagramm wieder aufgegriffen.

Es ist auch denkbar, dass die lineare Leitfähigkeit durch eine allmähliche Degradation der Barriere zustande kommt [Tul95]. Dem widerspricht allerdings die reproduzierbare Beobachtung einer linearen Leitfähigkeit oberhalb der Kohärenzmaxima bei allen untersuchten Kontakten.

Die Abweichung vom linearen Anstieg der Leitfähigkeit für  $|U| > 60$  mV könnte durch einen Heizeffekt verursacht worden sein. Zwar wurde in Abbildung 3.9 gezeigt, dass solch ein Effekt erst bei Leistungen ab 1 mW eine Rolle spielt, doch hatte der dort untersuchte Kontakt eine zehn Mal so große Fläche wie der Kontakt aus Abbildung 4.15. Die dissipierte Leistung  $P \approx 0,5$  mW könnte also durchaus zu einer Erhöhung der Temperatur führen. Allerdings würde ein solcher Heizeffekt eher zu einer Verringerung der Leitfähigkeit durch den Beitrag des resistiven Films führen, im Gegensatz zur Beobachtung. Zudem müsste die Temperaturerhöhung bei einer eingestellten Temperatur von 5 K bei mehr als 25 K liegen, um den Film in den resistiv Zustand zu bringen.

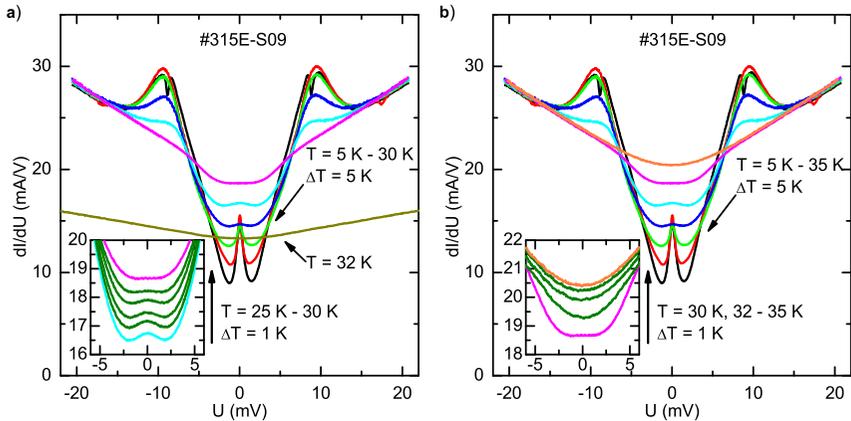
Der zunehmende Anstieg der Leitfähigkeit bei 60 mV könnte auch durch einen Effekt der Zustandsdichte verursacht worden sein. Darüber soll hier aber nicht weiter spekuliert werden, da bei Spannungen oberhalb von 100 mV keine weiteren Messreihen durchgeführt wurden.

---

<sup>9</sup>Siehe dazu z. B. [Czy04, S. 170].

## Die differentielle Leitfähigkeit im $B - T$ -Phasendiagramm

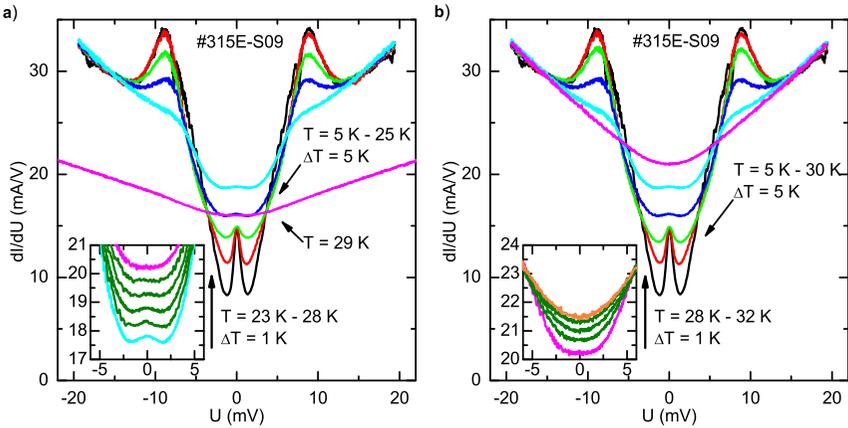
**Messung von  $dI(U)/dU[T]$**  Es wurde untersucht, wie sich die differentielle Leitfähigkeit im Nullfeld bei steigender Temperatur verhält. Diese Messungen wurden am Kontakt 315E-S09 sowohl am Aufbau in Tübingen, als auch in Garching durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit dieser Messungen zu zeigen, werden hier die Ergebnisse aus beiden Systemen präsentiert: Abbildung 4.16 zeigt die Messungen aus Tübingen und Abbildung 4.17 zeigt die Messungen aus Garching.



**Abbildung 4.16:**  $dI(U)/dU$ -Charakteristik des LCCO-Korngranzkontakts 315E-S09 bei verschiedenen Temperaturen  $5\text{ K} \leq T \leq 35\text{ K}$  im Nullfeld, gemessen in Tübingen. **a):** Unkorrigierte Messdaten. **b):** Um den resistiven Beitrag  $R_F$  des Films korrigierte Kurven (für  $T > 30\text{ K}$ ). Die Insets zeigen  $dI(U)/dU$ -Kurven bei kleinerem Spannungsbereich für kleinere Temperaturschritte.

Beide Male konnte der gleiche Verlauf der  $dI(U)/dU$ -Kurven mit steigender Temperatur beobachtet werden, mit geringfügigen Unterschieden in der absoluten Temperatur. Außerdem ergaben sich leicht unterschiedliche Absolutwerte für die Leitfähigkeit. Die Eigenschaften der  $dI(U)/dU$ -Kennlinien waren jedoch die gleichen. Im Einzelnen wurde mit steigender Temperatur für die Leitfähigkeit Folgendes beobachtet:

- Die Leitfähigkeit für  $|U| \gtrsim 15\text{ mV}$  war temperaturunabhängig und stieg linear an.



**Abbildung 4.17:**  $dI(U)/dU$ -Charakteristik des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei verschiedenen Temperaturen  $5\text{ K} \leq T \leq 32\text{ K}$  im Nullfeld, gemessen in Garching. **a):** Unkorrigierte Messdaten. **b):** Um den resistiven Beitrag  $R_F$  des Films korrigierte Kurven (für  $T > 28\text{ K}$ ). Die Insets zeigen  $dI(U)/dU$ -Kurven bei kleinerem Spannungsbereich für kleinere Temperaturschritte.

- Die Unstetigkeiten wurden verringert und zu kleineren Spannungen verschoben, für  $T > 10\text{ K}$  waren sie auf den  $dI(U)/dU$ -Kurven nicht mehr nachzuweisen<sup>10</sup>.
- Die lokalen Maxima bei  $|U| \approx 9\text{ mV}$  wurden verringert und leicht zu kleineren Spannungen verschoben.
- Die Unterdrückung der Leitfähigkeit für  $|U| \lesssim 9\text{ mV}$  war weniger ausgeprägt.
- Der ZBCP im Bereich  $|U| < 1\text{ mV}$  wurde kleiner.

Für  $T > 30\text{ K}$  (Tübinger Messung) bzw.  $T > 28\text{ K}$  (Garchinger Messung) waren die  $dI(U)/dU$ -Kurven V-förmig mit einer annähernd parabolischen Verrundung für kleine Spannungen  $|U| < 5\text{ mV}$ . Weder der ZBCP, noch die lokalen Maxima bei  $|U| \approx 9\text{ mV}$  und die Unterdrückung der Leitfähigkeit für kleine Spannungen waren oberhalb dieser Temperaturen auf den

<sup>10</sup>Diese Beobachtung wird im Zusammenhang mit den  $dI(U)/dU$ -Messungen im Magnetfeld diskutiert, siehe Seite 119.

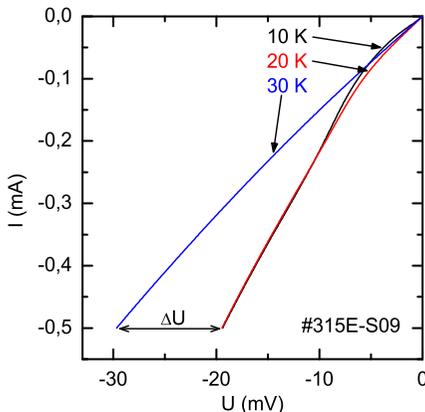
$dI(U)/dU$ -Kennlinien zu beobachten. Diese Temperaturen sind vergleichbar mit der aus den  $\rho(T)$ -Messungen bestimmten kritischen Temperatur  $T_c \approx 29$  K des LCCO-Dünnsfilms. Dass der Film resistiv ist, zeigt sich an einer deutlichen Verringerung der Leitfähigkeit über die gesamte Spannung. Für  $T > T_c$  trägt der Film aufgrund der Kontaktgeometrie zusätzlich in Serie zum gemessenen Spannungsabfall am Kontakt bei. Solange der Film noch supraleitend ist, also  $T < T_c$ , wird der gemessene Spannungsabfall und die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik ausschließlich von der Korngrenze verursacht.

Um auch bei resistivem Film die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik der Korngrenze zu erhalten, wurde für die Daten, die bei  $T > T_c$  bestimmt worden waren, von den gemessenen  $dU/dI$ -Werten der Filmwiderstand  $R_F(T)$  abgezogen. Außerdem wurde die Spannung  $U$  um den Faktor  $\Delta U$  reduziert:

$$U = U_{mess} - \Delta U \text{ mit } \Delta U = I_{mess} \cdot R_F. \quad (4.1)$$

Die für  $T > T_c$  auf diese Weise modifizierten  $dI(U)/dU$ -Kurven sind jeweils im rechten Diagramm der Abbildungen 4.16 und 4.17 gezeigt, zusammen mit den  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $T < T_c$ , bei denen die beschriebene Korrektur nicht nötig war.

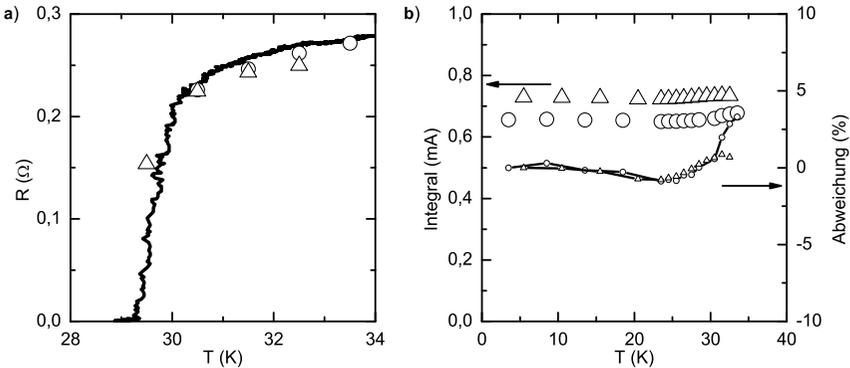
Die korrigierten  $dI(U)/dU$ -Kurven zeigen eine V-förmige Struktur mit einer leichten Verrundung für kleine Spannungen und einem Minimum bei  $U = 0$  ohne Anzeichen eines ZBCP. Diese Beobachtung gilt auch für die unkorrigierten Kurven, durch die Abziehprozedur werden also keine Eigenschaften der  $dI(U)/dU$ -Kennlinien unterdrückt.



**Abbildung 4.18:**  $I(U)$ -Kurven des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 10 K, 20 K und 30 K im Nullfeld, gemessen in Garching (simultan mit den Messungen aus Abbildung 4.17).

Der Wert von  $R_F(T)$  wurde über  $\Delta U$  aus Gleichung (4.1) bestimmt. Dazu wurde  $\Delta U$  so gewählt, dass sich für  $T > T_c$  bei maximalem Mess-Strom (beim Kontakt 315E-S09 etwa 0,5 mA) der gleiche Spannungsabfall  $U$  ergab, wie für  $T < T_c$ , wenn die Spannung allein an der Korngrenze abfiel. Dies ist in Abbildung 4.18 exemplarisch anhand der  $I(U)$ -Kurven aus Garching ( $T_c \approx 28$  K) bei 30 K für  $U < 0$  dargestellt. Während unterhalb von  $T_c$  die  $I(U)$ -Kurven für  $U < 15$  mV temperaturunabhängig waren, ergab sich bei 30 K eine Abweichung von  $\Delta U \approx 10,3$  mV bei  $I_{mess} = 0,5$  mA, also ein Filmwiderstand  $R_F(30\text{ K}) \approx 20,6$  Ohm.

Um die Validität dieser Korrektur zu testen, wurde für alle Temperaturen das Integral der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie im Bereich von  $-15$  mV bis 15 mV bestimmt, wobei für  $T > T_c$  die korrigierten Kurven benutzt wurden. Die Integralwerte sind im Graph b) von Abbildung 4.19 gezeigt, zusammen mit der relativen Abweichung vom Wert bei 5 K. Die Abweichung betrug

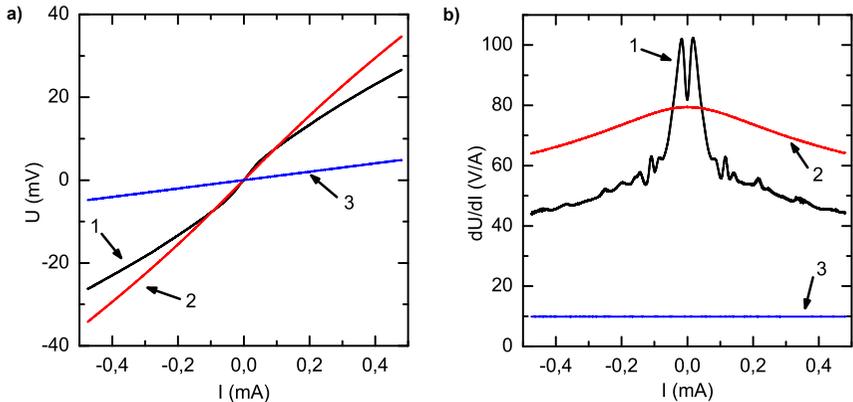


**Abbildung 4.19:** a) Filmwiderstand  $R_F(T)$ :  $\circ$  für die Kurven aus Abbildung 4.16 und  $\triangle$  für die Kurven aus Abbildung 4.17. Die  $R_F$ -Werte wurden für  $\circ$  mit dem Faktor  $9,7 \times 10^{-3}$  und für  $\triangle$  mit dem Faktor  $10,9 \times 10^{-3}$  multipliziert. Zusätzlich wurden die  $T$ -Werte für  $\circ$  um  $-1,5$  K und die  $T$ -Werte für  $\triangle$  um  $+0,5$  K verschoben. Die durchgezogene Linie entspricht der  $R(T)$ -Messung bei  $B = 0$  T aus Abbildung 4.11. b) Integral von  $dI(U)/dU$  für  $|U| < 15$  mV mit den gleichen Bezeichnungen wie in a), die rechte Achse zeigt die Abweichung der Integralwerte vom Wert bei 5 K.

weniger als 5 %, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit der Integralwert temperaturunabhängig war.

Die gewählten Werte für den Filmwiderstand  $R_F$  wurden zusätzlich ge-

rechtfertigt durch den Vergleich von  $R_F(T)$  mit der  $\rho(T)$ -Messung am LCCO-Dünnschicht bei 0 T aus Abbildung 4.11. Dies ist in Abbildung 4.19 im Graph a) gezeigt, wobei statt der  $\rho(T)$ -Kurve die  $R(T)$ -Kurve der Messung aus Abbildung 4.11 dargestellt ist. Aufgrund der Geometrie der Zuleitungen ist es schwierig, aus dem Wert von  $R_F$  einen spezifischen Widerstand  $\rho_F$  zu bestimmen. Allerdings sollte sich  $R_F(T)$  auf die gemessene  $R(T)$ -Kurve skalieren lassen. Dies gelang mit einem Skalierungsfaktor von  $9,7 \times 10^{-3}$  (Tübinger Messungen) bzw.  $10,9 \times 10^{-3}$  (Garching Messung). Außerdem musste die Temperaturachse geringfügig angepasst werden (siehe die Diskussion auf Seite 75). Der Widerstand der Zuleitungen entsprach also etwa dem 100-fachen des für die Abbildung 4.11 gemessenen Widerstands über das LCCO-Filmstück (siehe Abbildung 3.10).

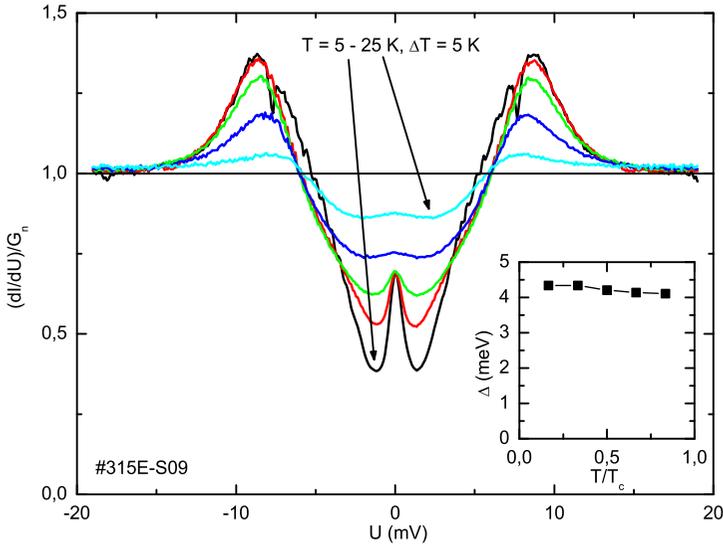


**Abbildung 4.20:** a)  $U(I)$ -Kennlinien und b)  $dU(I)/dI$ -Kennlinien (differenzieller Widerstand) des LCCO-Korngrenzenkontakts 308B-S09, jeweils im Nullfeld. 1 = Korngrenzenkontakt bei 5 K, 2 = Korngrenzenkontakt bei 40 K und 3 = Zuleitungen (Film) bei 40 K.

Die beschriebenen Korrekturen sind nur dann sinnvoll, wenn der Filmwiderstand  $R_F(T)$  für eine bestimmte Temperatur konstant ist. Um dies zu überprüfen, wurde an der Probe 308B bei 35 K und 40 K die  $I(U)$ - und die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik im Nullfeld sowohl des Films an den Zuleitungen zum Kontakt 308B-S09 als auch der Korngrenzenkontakt selbst gemessen. In Abbildung 4.20 sind die  $U(I)$ - und die  $dU(I)/dI$ -Kennlinie dieser Messung für  $T = 40$  K dargestellt. Es ergab sich ein ohmsches Ver-

halten für den Filmwiderstand mit  $R_F = 9,9 \Omega$  für die Zuleitungen zum Korngrenzenkontakt. Um die Messung von  $dU(I)/dI$  am Korngrenzenkontakt bei 40 K an die  $dU(I)/dI$ -Charakteristik bei 5 K anzupassen, musste der Wert  $20,5 \Omega$  abgezogen werden, wie zu erwarten war, da bei der Messung von  $dU(I)/dI$  am Korngrenzenkontakt die Zuleitungen zweimal in Serie zum Widerstand des Korngrenzenkontakts dazukommen. Die oben beschriebene Abziehprozedur ist also gerechtfertigt.

**Diskussion** Das Verhalten der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie bei steigender Temperatur und beim Übergang durch  $T_c$  gibt starke Indizien dafür, dass die gemessene Leitfähigkeit tatsächlich auf die Quasiteilchen-Zustandsdichte zurückzuführen ist. Der scharfe Übergang von  $\rho(T)$  bei  $T_c$  zeigt sich in der



**Abbildung 4.21:**  $dI(U)/dU$ -Kurven aus Abbildung 4.17, normiert auf  $G_n = dI(U)/dU$  bei 32 K. Das Inset zeigt die aus  $U_{KM} = 2\Delta/e$  bestimmte Energielücke ( $U_{KM}$  ist die Spannung der Kohärenzmaxima).

beschriebenen Verringerung von  $dI(U)/dU$  aufgrund des resistiven Films. Die Energielücke verschwindet bei  $T_c$ , ebenso die Kohärenzmaxima. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Kohärenzmaxima leicht zu kleineren Spannungen hin, allerdings weitaus weniger, als dies im Rah-

men der BCS-Theorie für die Verringerung der Energielücke zu erwarten ist. Dies ist im Inset der Abbildung 4.21 gezeigt. Hier wurden die  $dI(U)/dU$ -Kennlinien aus Abbildung 4.17 auf die 32 K-Kurve normiert, die als Maß für die Leitfähigkeit im Normalzustand,  $G_n$ , herangezogen wurde. Wenn man annimmt, dass die Kohärenzmaxima bei einer Spannung von  $U_{KM} = 2\Delta/e$  liegen, dann ergibt sich für  $\Delta(0) \approx 4,4$  meV (dieses  $\Delta(0)$  wurde der Messung bei 5 K entnommen). Daraus ergibt sich mit  $T_c = 30$  K ein Wert von  $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 3,4$ .

Die Gesamtzahl der Quasiteilchen-Zustände ist unterhalb von  $T_c$  konstant (siehe Abbildung 4.19), da sich die Zustände, die im Bereich der Energielücke unterdrückt waren, mit steigender Temperatur von den Kohärenzmaxima zu kleineren Spannungen hin verlagern. Auch oberhalb von  $T_c$  ist die Zustandsdichte noch annähernd konstant. Dies zeigt, dass die Quasiteilchen-Zustandsdichte im Normal- und im supraleitenden Zustand gleich ist. Diese Beobachtung ist ein wesentliches Indiz dafür, dass der Quasiteilchen-Transport über die Korngrenze durch elastisches Tunneln erfolgt (in Verbindung mit einem kleinen, temperaturunabhängigem Leckstrom, wie bereit angesprochen) und dass die Zustandsdichte nicht durch Effekte in der Barriere beeinflusst wird.

Zudem ist die lineare Leitfähigkeit oberhalb der Kohärenzmaxima für alle untersuchten Temperaturen temperaturunabhängig und zeigt für  $T > T_c$  eine V-förmige Struktur mit einer Verrundung für kleine Spannungen<sup>11</sup>. Die lineare Leitfähigkeit ist also ein Effekt der Zustandsdichte im normalleitenden Zustand.

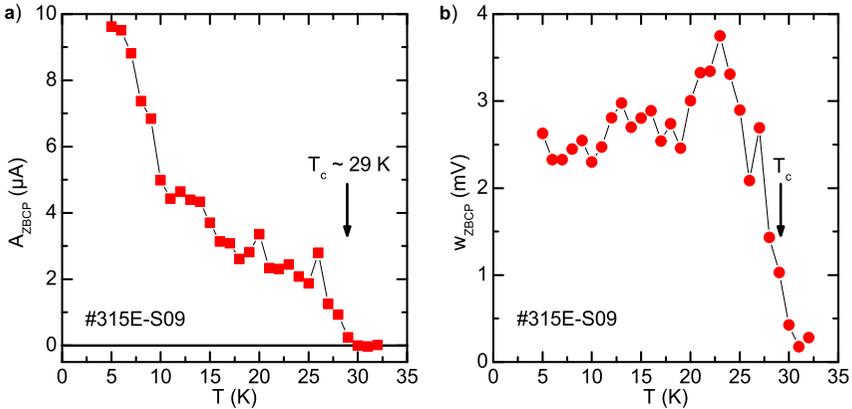
Der ZBCP verschwindet ebenfalls bei  $T_c$ . Um dies zu verdeutlichen, ist in den Insets der Abbildungen 4.16 und 4.17 ein vergrößerter Bereich der  $dI(U)/dU$ -Kurven um  $T_c$  herum gezeigt. Das lokale Maximum der Leitfähigkeit bei  $U = 0$  ist für alle Temperaturen  $T < T_c$  zu beobachten (siehe jeweils die Insets im linken Graph), während für  $T > T_c$  die  $dI(U)/dU$ -Kurven bei  $U = 0$  ein Minimum haben (siehe jeweils die Insets im rechten Graph).

Um die Unterdrückung des ZBCP mit steigender Temperatur zu zeigen, ist in Abbildung 4.22 für die Garchinger Daten dargestellt, wie sich die Fläche  $A_{ZBCP}$  und die Breite  $w_{ZBCP}$  des ZBCP mit der Temperatur ändern<sup>12</sup>.

<sup>11</sup>Auf die Ursache dieser Verrundung wird in Abschnitt 4.2.4 genauer eingegangen.

<sup>12</sup>Zur Definition dieser Größen siehe die Abbildung 4.31 auf Seite 122. Die Breite  $w_{ZBCP}$  wurde als der Abstand der globalen Minima von  $dI(U)/dU$  für  $U < 0$  und  $U > 0$  definiert, die Fläche  $A_{ZBCP}$  als Differenz der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie mit einer Näherungsparabel. Dies wird in Abschnitt 4.2.3 genauer erklärt.

Bis etwa 10 K verringert sich die Fläche des ZBCP mit steigender Temperatur stark, bei höheren Temperaturen fällt  $A_{ZBCP}(T)$  etwas weniger und für  $T \geq T_c$  ist  $A_{ZBCP} \approx 0$ . Die Breite  $w_{ZBCP}$  des ZBCP ändert sich mit steigender Temperatur bis 20 K nur geringfügig, steigt dann etwas an und fällt schließlich  $T \rightarrow T_c$  stark ab. Dass für  $T > T_c$  der Wert von  $w_{ZBCP}$  nicht bis auf Null geht, liegt an der Bestimmungsweise von  $w_{ZBCP}$ . Die Abbildung 4.17 zeigt aber deutlich, dass oberhalb von  $T_c$  kein ZBCP mehr auf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie zu beobachten ist.



**Abbildung 4.22:** Entwicklung des ZBCP im Nullfeld mit steigender Temperatur: a) ZBCP-Fläche  $A_{ZBCP}$  und b) ZBCP-Breite  $w_{ZBCP}$ . Die Linien sollen der Orientierung dienen.

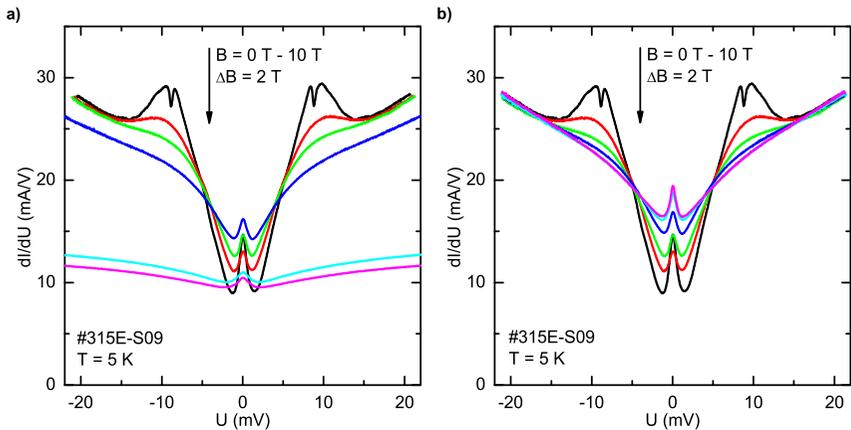
Das Verschwinden des ZBCP bei  $T_c$  ist ein klares Zeichen dafür, dass es sich bei der ZBCP um eine Eigenschaft des supraleitenden Zustands handelt. Offen ist bisher noch die Frage, ob es sich dabei um einen Effekt der Korngrenze (damit ist die Streuung von Quasiteilchen an magnetischen Verunreinigungen gemeint), um ein Indiz eines DC-Cooper-Paar-Stroms oder um einen Effekt der Quasiteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters handelt (damit ist Bildung von ABS an der Fermi-Energie aufgrund einer  $d$ -Wellen-Symmetrie von LCCO gemeint).

Die ersten beiden Möglichkeiten können bereits durch das Verhalten des ZBCP im Nullfeld nahezu ausgeschlossen werden. Ein DC-Cooper-Paar-Strom äußert sich bei tiefen Temperaturen auf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie durch eine  $\delta$ -Peak-artige Leitfähigkeit bei  $U = 0$ , während der beobachtete

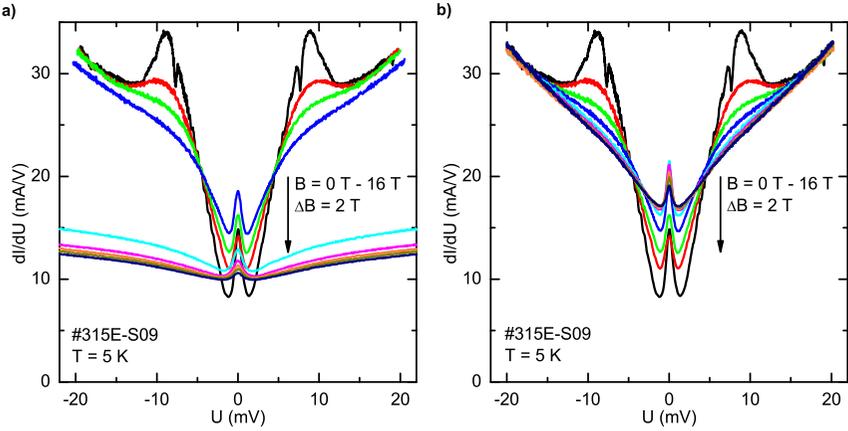
ZBCP bei 5 K eine Breite von etwa 2,6 mV hatte. Mit steigender Temperatur ist aufgrund thermischer Fluktuationen eine deutliche Verbreiterung eines durch einen DC-Cooper-Paar-Strom verursachten ZBCP zu erwarten [Che05, Abb. 6]. Die Breite des auf den  $dI(U)/dU$ -Kennlinien beobachteten ZBCP ändert sich jedoch nur geringfügig. Außerdem ist durch das bei den Hochfeldmessungen auch bei  $B = 0$  T vorhandene Restfeld damit zu rechnen, dass der DC-Cooper-Paar-Strom auch im nominellen Nullfeld stark unterdrückt ist (siehe dazu die Diskussion auf Seite 81 und die Abbildung 4.2).

Sollte der ZBCP durch magnetische Verunreinigungen an der Korngrenze verursacht worden sein, ist es verwunderlich, warum der ZBCP oberhalb von  $T_c$  nicht mehr zu beobachten ist. Bei allen Proben, die im Nullfeld unterhalb von  $T_c$  einen ZBCP zeigten, verschwand dieser bei  $T_c$ . Um eine magnetische Ursache für den ZBCP eindeutig ausschließen zu können, muss die Entwicklung des ZBCP im Magnetfeld betrachtet werden.

**Messung von  $dI(U)/dU[B]$**  Es wurde untersucht, wie sich die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur (hier  $T = 5$  K, die kleinste in Tübingen zugängliche Temperatur) in steigendem Magnetfelder verändert.



**Abbildung 4.23:**  $dI(U)/dU$ -Charakteristik des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 5 K mit verschiedenen Magnetfeldern  $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ , gemessen in Tübingen. **a)**: Unkorrigierte Messdaten. **b)**: Um den resistiven Beitrag  $R_F$  des Films korrigierte Kurven (für  $B \geq 6 \text{ T}$ ).



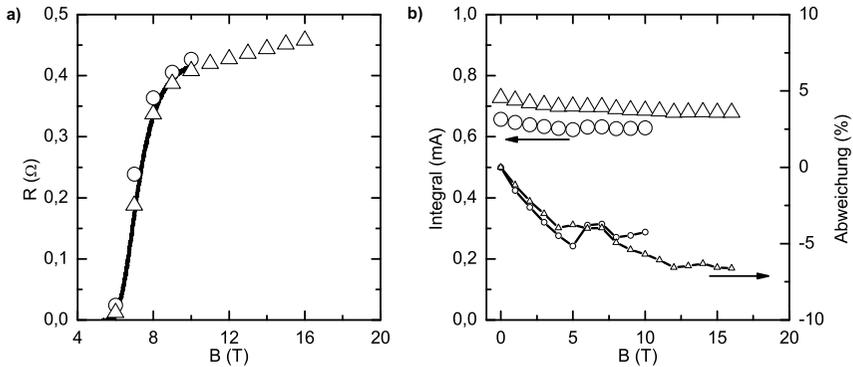
**Abbildung 4.24:**  $dI(U)/dU$ -Charakteristik des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 5 K mit verschiedenen Magnetfeldern  $0 \text{ T} \leq B \leq 16 \text{ T}$ , gemessen in Garching. **a)**: Unkorrigierte Messdaten. **b)**: Um den resistiven Beitrag  $R_F$  des Films korrigierte Kurven (für  $B \geq 6 \text{ T}$ ).

Ebenso wie die Messungen für  $dI(U)/dU[T]$  wurden auch diese Messungen sowohl im Tübinger als auch im Garchinger Aufbau durchgeführt und es werden wieder die Ergebnisse aus beiden Systemen präsentiert: Abbildung 4.23 zeigt die Daten aus Tübingen (bis 10 T) und Abbildung 4.24 zeigt die Daten aus Garching (bis 16 T).

Bis auf die schon erwähnten kleinen Unterschiede im Absolutwert der Leitfähigkeit wurde in beiden Aufbauten ähnliche  $dI(U)/dU$ -Kurven gemessen. Im Einzelnen wurde mit steigendem Magnetfeld für die Leitfähigkeit Folgendes beobachtet:

- Die Leitfähigkeit für  $|U| \gtrsim 15 \text{ mV}$  war unabhängig vom Magnetfeld.
- Das lokale Maximum bei  $|U| \approx 9 \text{ mV}$  wurde verringert und leicht zu größeren Spannungen verschoben.
- Die Unterdrückung der Leitfähigkeit für  $|U| \lesssim 9 \text{ mV}$  verringerte sich.
- Der ZBCP im Bereich  $|U| < 1 \text{ mV}$  wurde kleiner, war allerdings beim höchsten Feld von 16 T noch deutlich sichtbar.
- Die Unstetigkeiten auf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie im Nullfeld waren für  $B > 0$  nicht mehr nachzuweisen.

Auch hier war zu beobachten, dass sich bei Einsetzen des Filmwiderstands die Leitfähigkeit über die gesamte Spannung verringerte. Dies passierte für Felder  $B > 5$  T, wie aus dem  $\rho(B)$ -Diagramm (siehe Abbildung 4.11) zu erwarten war. Wie schon bei den  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $T > T_c$  wurde auch bei diesen Messungen ein Filmwiderstand  $R_F(B)$  für  $B > 5$  T bestimmt und die  $dI(U)/dU$ -Kurven entsprechend korrigiert. Die  $R_F(B)$ -Werte wurden wieder mit der  $R(T)$ -Messung aus Abbildung 4.25 verglichen, was in Abbildung 4.25 gezeigt ist. Auch in diesem Fall war

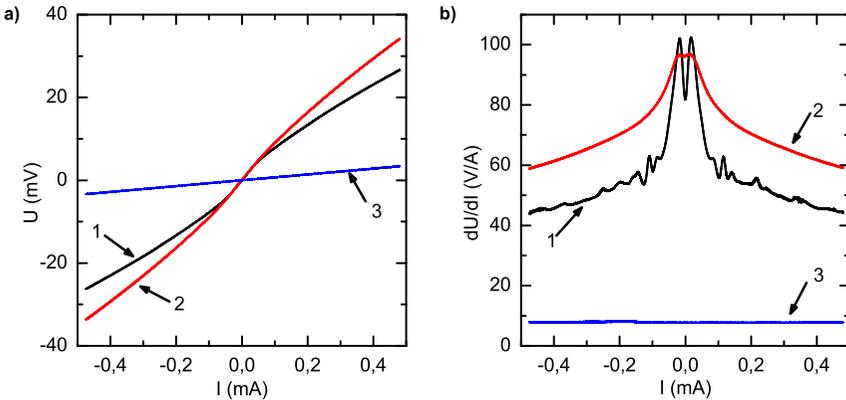


**Abbildung 4.25:** a) Filmwiderstand  $R_F(T)$ :  $\circ$  für die Kurven aus Abbildung 4.23 und  $\triangle$  für die Kurven aus Abbildung 4.24. Die  $R_F$ -Werte wurden für  $\circ$  mit dem Faktor  $9,7 \times 10^{-3}$  und für  $\triangle$  mit dem Faktor  $10,9 \times 10^{-3}$  multipliziert. Die durchgezogene Linie entspricht der  $R(B)$ -Messung bei  $T = 5$  K aus Abbildung 4.12. b) Integral von  $dI(U)/dU$  für  $|U| < 15$  mV mit den gleichen Bezeichnungen wie im linken Graph, die rechte Achse zeigt die Abweichung der Integralwerte vom Wert bei  $B = 0$  T.

eine Skalierung von  $R_F(B)$  auf  $R(B)$  mit den gleichen Faktoren wie bei den  $R_F(T)$ -Werten möglich. Außerdem zeigten die Werte von  $R_F(B)$  für  $B > 10$  T, dass  $\rho(B)$  weiter linear bis mindestens 16 T steigt.

Es wurde wieder überprüft, ob sich der Film oberhalb von 5 T ohmsch verhält. Dazu wurde an der Probe 308B bei 5 K und 7 T sowie 8 T die  $I(U)$ - und die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik sowohl des Films an den Zuleitungen zum Kontakt 308B-S09 als auch der Korngrenzenkontakt selbst gemessen.

In Abbildung 4.26 sind die  $U(I)$ - und die  $dU(I)/dI$ -Kennlinie dieser Messung für  $B = 7$  T dargestellt. Es ergab sich ein ohmsches Verhalten für den



**Abbildung 4.26:** a)  $U(I)$ -Kennlinien und b)  $dU(I)/dI$ -Kennlinien (differentieller Widerstand) des LCCO-Korngranzkontakts 308B-S09, jeweils bei 5 K: 1 = Korngranzkontakt bei 0 T, 2 = Korngranzkontakt bei 7 T und 3 = Zuleitungen (Film) bei 7 T.

Filmwiderstand mit  $R_F = 7,8 \Omega$  für die Zuleitungen zum Korngranzkontakt. Um die Messung von  $dU(I)/dI$  am Korngranzkontakt bei 7 T an die  $dU(I)/dI$ -Charakteristik bei 0 T anzupassen, musste der Wert  $15 \Omega$  abgezogen werden, wie zu erwarten war, da bei der Messung von  $dU(I)/dI$  am Korngranzkontakt die Zuleitungen zweimal in Serie zum Widerstand des Korngranzkontakts dazukommen. Die oben beschriebene Abziehprozedur ist also wieder gerechtfertigt.

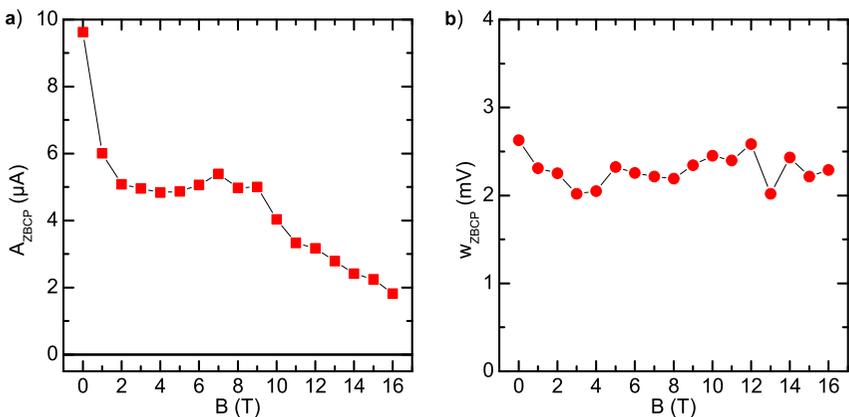
Schließlich wurde auch hier für alle gemessenen Magnetfelder das Integral der  $dI(U)/dU$ -Kurven im Bereich von  $-15 \text{ mV}$  bis  $15 \text{ mV}$  bestimmt, wobei für  $B > 5 \text{ T}$  die korrigierten Kurven benutzt wurden. Die Integralwerte sind im rechten Graph von Abbildung 4.25 gezeigt, zusammen mit der relativen Abweichung vom Wert bei 0 T. Die Abweichung beträgt weniger als 7%, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit der Integralwert nur schwach vom Magnetfeld abhängt. Man kann also davon ausgehen, dass auch im Magnetfeld die Zustandsdichte erhalten bleibt.

**Diskussion** Ähnlich wie die Erhöhung der Temperatur beeinflusst auch die Erhöhung des Magnetfeldes die Eigenschaften der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie, die durch die Quasiteilchen-Zustandsdichte des supraleitenden Zustands verursacht werden. Die Energielücke und die Kohärenzmaxima werden in

steigendem Feld verringert, ebenso der ZBCP. Oberhalb von 6 T, wenn der einsetzende Filmwiderstand die Leitfähigkeit über die gesamte Spannung verringert, sind die Kohärenzmaxima nahezu vollständig unterdrückt. Desgleichen ist die Energielücke, wenn überhaupt noch vorhanden, oberhalb von 6 T in den Abbildungen 4.23 und 4.24 nicht mehr zu erkennen.

Dagegen bleibt der ZBCP bei 5 K bis zum höchsten erreichbaren Magnetfeld von 16 T auf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie sichtbar. Um dies zu zeigen, ist in Abbildung 4.27 dargestellt, wie sich die Fläche  $A_{ZBCP}$  und die Breite  $w_{ZBCP}$  des ZBCP mit steigendem Magnetfeld verändern<sup>13</sup>.

Während die Breite des ZBCP durch das Magnetfeld kaum beeinflusst wird, ändert sich die Fläche  $A_{ZBCP}(B)$  deutlich.



**Abbildung 4.27:** Entwicklung des ZBCP bei 5 K mit steigendem Magnetfeld: **a)** ZBCP-Fläche  $A_{ZBCP}$  und **b)** ZBCP-Breite  $w_{ZBCP}$ . Die Linien sollen der Orientierung dienen.

Bis 2 T wird die Fläche des ZBCP im Feld stark verringert und für höhere Felder bis etwa 5 T ändert sich  $A_{ZBCP}$  kaum mit  $B$ . Bis 7 T erhöht sich  $A_{ZBCP}$  wieder und fällt anschließend bis 16 T linear ab.

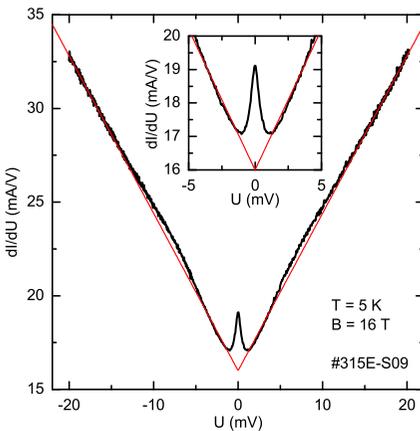
Aus dem beschriebenen Verhalten des ZBCP im Magnetfeld folgt, dass eine Streuung von Quasiteilchen an magnetischen Verunreinigungen nicht für den ZBCP verantwortlich sein kann. Wäre dies der Fall, müsste der ZBCP linear mit  $B$  kleiner werden, im Gegensatz zum beobachteten Verhalten von  $A_{ZBCP}(B)$ .

<sup>13</sup>Siehe die Fußnote auf Seite 111.

Die Breite des ZBCP im Magnetfeld ändert sich kaum. Dies ist ein Indiz gegen die Möglichkeit eines DC-Cooper-Paar-Stroms als Ursache des ZBCP. Ein ZBCP, der durch einen DC-Cooper-Paar-Strom verursacht wird, würde sich mit steigendem Feld deutlich verbreitern [Che05]. Ohnehin ist bei Feldern im Tesla-Bereich nicht damit zu rechnen, einen DC-Cooper-Paar-Strom zu beobachten, da die  $I_c(B)$ -Kennlinien eine deutliche Unterdrückung von  $I_c$  bereits im Bereich einiger  $10 \mu\text{T}$  zeigen.

Als letzte Möglichkeit bleibt noch, den ZBCP als Effekt von ABS an der Fermi-Energie zu erklären, die aufgrund einer möglichen  $d$ -Wellen-Symmetrie von LCCO an der Korngrenze entstehen. In diesem Fall wäre der ZBCP ein Effekt der Quasiteilchen-Zustandsdichte und müsste beim Eintritt in die normalleitende Phase verschwinden. Die nahezu vollständige Unterdrückung von Kohärenzmaxima und Energielücke oberhalb von 6 T können suggerieren, dass oberhalb dieses Feldes, das auch mit dem Einsetzen des Filmwiderstandes einhergeht, bei 5 K die normalleitende Phase erreicht ist.

Eine genaue Analyse der  $dI(U)/dU$ -Kennlinien ergibt jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Um dies zu zeigen, ist in Abbildung 4.28 die  $dI(U)/dU$ -



**Abbildung 4.28:**  $dI(U)/dU$ -Kennlinie des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 5 K und 16 T. Die V-förmige Kurve ist ein linearer Fit an die Leitfähigkeit für  $|U| > 15 \text{ mV}$  mit  $f(U) = 16 \text{ mV/A} + 0,84 \text{ A/V}^{-2}|U|$ . Das Inset zeigt einen vergrößerten Bereich für kleine Spannungen.

Kurve bei 5 K und 16 T gezeigt. Oberhalb von  $|U| \approx 15 \text{ mV}$  lässt sich die Leitfähigkeit gut durch eine lineare Funktion annähern, wie bereits im Nullfeld demonstriert wurde (siehe Abbildung 4.15). Nun weicht die  $dI(U)/dU$ -Kurve im Bereich von  $5 \text{ mV} \leq |U| \leq 15 \text{ mV}$  nach oben von einer linearen Extrapolation des Fits bis auf  $0 \text{ V}$  ab. Dieser Bereich lässt sich als stark verbreitertes Kohärenzmaxima deuten. Dagegen weicht die

$dI(U)/dU$ -Kennlinie für kleine Spannungen  $1 \text{ mV} \leq |U| \leq 5 \text{ mV}$  nach unten von der durch den linearen Fit vorgegebenen Linie ab, bis sie für kleinere Spannungen vom ZBCP dominiert wird. Diese Unterdrückung der Leitfähigkeit zeigt die Anzeichen einer Energielücke.

Diese Beobachtung machen klar, dass die  $dI(U)/dU$ -Kurve bei 5 K und 16 T noch alle Anzeichen dafür zeigt, dass sich die Probe in der supraleitenden Phase befindet. Damit ist die Interpretation des ZBCP als ABS-Effekt gerechtfertigt, so dass von einer  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters in LCCO ausgegangen werden kann. Diese Schlussfolgerung wird im Teil 4.3 noch genauer diskutiert.

Die im Nullfeld beobachteten Unstetigkeiten auf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie können als Effekt eines im Restfeld des Magnetkryostaten nicht vollständig unterdrückten AC-Cooper-Paar-Stroms interpretiert werden. Dieser kann zu kapazitiven Resonanzen in der Barriere führen, die bei Magnetfeldern im Tesla-Bereich allerdings nicht mehr erwartet werden. Dass für  $B > 0$  diese Unstetigkeiten verschwinden, kann also als weiteres Indiz dafür gewertet werden, dass das Josephson-Tunneln die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik im Magnetfeld nicht beeinflusst.

### 4.2.3 Verschwinden des ZBCP

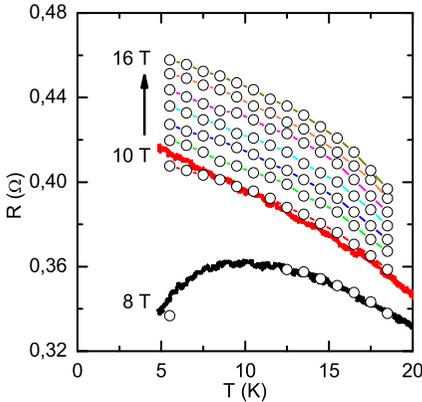
Die bisher vorgestellten Messungen haben gezeigt, dass der ZBCP im Nullfeld oberhalb von  $T_c$  auf den  $dI(U)/dU$ -Kurven nicht mehr zu beobachten war, während er weit unterhalb von  $T_c$  bei 5 K durch ein Magnetfeld von bis zu 16 T nicht unterdrückt werden konnte. Daher stellte sich die Frage, ob der ZBCP im Magnetfeld bei höheren Temperaturen verschwinden und der supraleitende Zustand dabei zerstört werden würde.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde in Garching am Kontakt 315E-S09 die  $dI(U)/dU$ -Charakteristik für Felder von 10 T bis 16 T ( $\Delta B = 1 \text{ T}$ ) bei Temperaturen  $5 \text{ K} \leq T \leq 18 \text{ K}$  ( $\Delta T = 1 \text{ K}$ ) gemessen<sup>14</sup>. Mit dem selben Ziel wurden in Tübingen die gleichen Messungen mit variabler Temperatur für Magnetfelder bis zu 10 T durchgeführt.

Da bei allen Messungen in hohen Magnetfeldern der Film im resistiven Zustand war, wurden die  $dI(U)/dU$ -Kennlinien auf die bereits beschriebene Weise um den Filmwiderstand  $R_F(B, T)$  korrigiert. Die entsprechenden  $R_F$ -Werte aus den Messreihen in Garching sind in den Tabellen D.1–D.7 aufgeführt, die sich im Anhang D befinden.

<sup>14</sup>Um die Vergleichbarkeit mit den Daten aus Tübingen zu sichern, wurde außerdem bei 8 T der Temperaturbereich von 12 K bis 18 K untersucht.

Für die Messungen bei 8 T und 10 T konnte wieder eine gute Übereinstimmung der  $R_F$ -Werte mit den  $\rho(T)$ -Kennlinien aus Abbildung 4.11 gezeigt werden. Dies ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Hier sind zudem die



**Abbildung 4.29:**  $R_F(T)$  aus der Korrektur der  $dI(U)/dU$ -Messungen am LCCO-Korngrenzenkontakt 315E-S09 in Garching ( $\circ$ -Symbole) für  $0 \text{ T} \leq B \leq 16 \text{ T}$ , mit dem Faktor  $10,9 \times 10^{-3}$  multipliziert (vgl. Abbildung 4.19). Die  $R(T)$ -Kurven bei 8 T und 10 T entsprechen den  $\rho(T)$ -Messungen des LCCO-Dünnsfilms aus Abbildung 4.11.

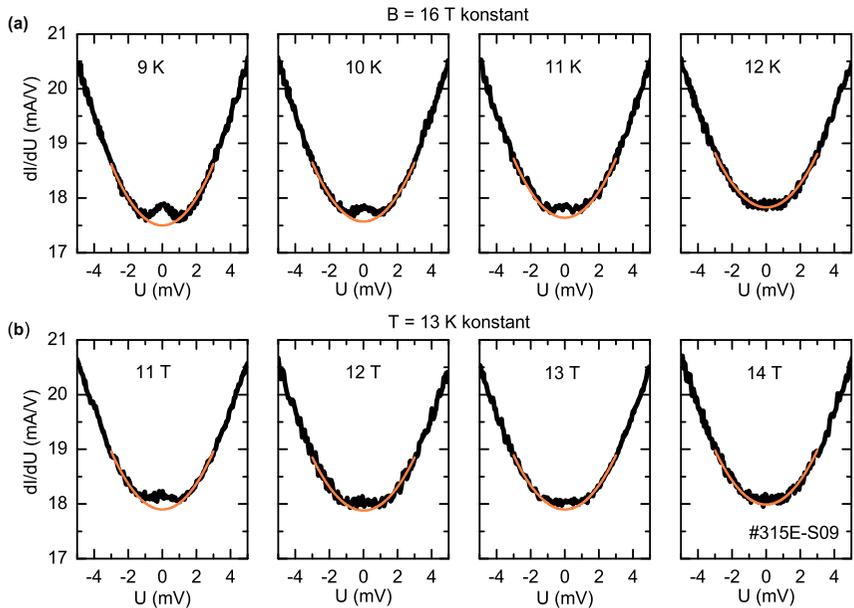
aus der Korrektur der  $dI(U)/dU$ -Kennlinien bestimmten  $R_F(T)$ -Werte für  $B \geq 10 \text{ T}$  aufgetragen.

Dadurch konnte das  $\rho(B, T)$ -Diagramm für  $5 \text{ K} \leq T \leq 18 \text{ K}$  bis auf 16 T erweitert werden, ohne dass hierzu  $\rho(T)$ -Messungen am LCCO-Dünnsfilm durchgeführt werden mussten. Es zeigte sich, dass die Form der  $\rho(T)$ -Kurven für hohe Felder bis 16 T nur noch schwach vom Magnetfeld abhing. Wie aus den  $\rho(B)$ -Messungen zu erwarten war, erhöhte sich  $\rho(T)$  mit steigendem Feld leicht (siehe Abbildung 4.25).

Die Ergebnisse der  $dI(U)/dU$ -Messungen aus Garching sind aus Platzgründen im Anhang D gezeigt, während hier einige Kurven exemplarisch besprochen werden. Dazu sind in der Abbildung 4.30 einige  $dI(U)/dU$ -Kurven bei konstantem Magnetfeld ( $B = 16 \text{ T}$ ) und variabler Temperatur, sowie bei konstanter Temperatur ( $T = 13 \text{ K}$ ) und variablem Magnetfeld gezeigt. Da zunächst das Verhalten des ZBCP demonstriert werden soll, ist jeweils nur der Spannungsbereich  $|U| < 5 \text{ mV}$  dargestellt.

In der Abbildung 4.30 a) ist zu erkennen, dass der ZBCP bei 16 T mit steigender Temperatur unterdrückt wurde. Während bei 9 K noch ein deutlicher ZBCP auf der  $dI(U)/dU$ -Kurve sitzt, lässt sich bei 12 K keine erhöhte Leitfähigkeit bei  $U = 0$  mehr erkennen.

Eine ähnliche Beobachtung ergab sich bei konstanter Temperatur mit steigendem Magnetfeld [siehe Abbildung 4.30 b)] Bei 13 K zeigt die  $dI(U)/dU$ -



**Abbildung 4.30:** a)  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 16 T und verschiedenen Temperaturen und b)  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des selben Kontakts bei 13 K und verschiedenen Magnetfeldern. Die dünnen Linien zeigen jeweils eine Näherungsparabel für  $|U| < 3$  mV.

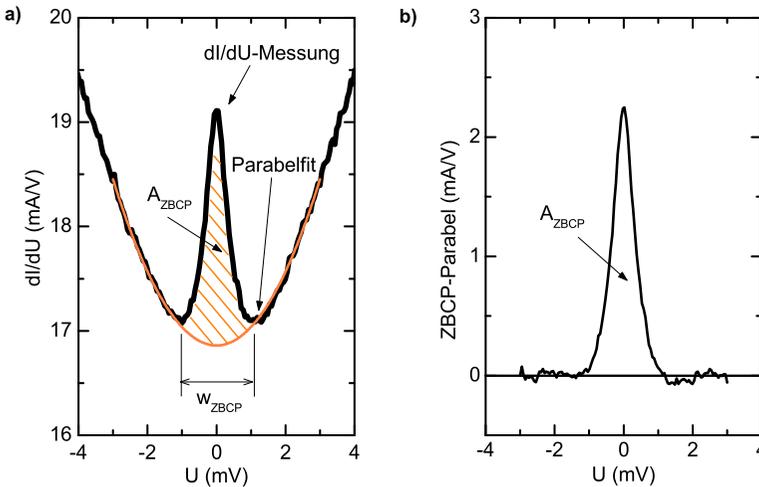
Kurve bei 11 T noch einen kleinen ZBCP, der bei 14 T nicht mehr zu beobachten ist.

Die  $dI(U)/dU$ -Kurven, auf denen kein ZBCP mehr zu beobachten war, lassen sich für kleine Spannungen  $|U| < 3$  mV durch Parabeln der Form  $G(U) = G_0 + g \cdot U^2$  annähern. Auch für die  $dI(U)/dU$ -Kurven, die einen ZBCP zeigen, gibt diese Parabelnäherung den Verlauf der Leitfähigkeit außerhalb des ZBCP gut wieder<sup>15</sup>. Die Näherungsparabeln wurden für alle  $dI(U)/dU$ -Kurven durch manuelle Anpassung der Parameter  $G_0$  und  $g$  bestimmt. Diese Parameter sind in den Tabellen D.1–D.7 im Anhang D aufgelistet. In den Graphen aus Abbildung 4.30 sind die Parabeln zusätzlich zu den  $dI(U)/dI$ -Messdaten eingezeichnet.

<sup>15</sup>Dies wurde bereits für die Messungen im Nullfeld gezeigt, siehe Abbildung 4.14.

Die beschriebenen Beobachtungen konnten bei allen Magnetfeldern von 10 bis 16 T gemacht werden: Mit steigender Temperatur wurde der ZBCP unterdrückt und verschwand schließlich von der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie. Dies ist im Anhang D in den Abbildungen D.8–D.14 jeweils im Graph a) gezeigt. Bei 18 K zeigt die Leitfähigkeit für allen Magnetfeldern ein parabelförmiges Verhalten für kleine Spannungen mit einem Minimum bei  $U = 0$ , ohne Anzeichen eines ZBCP.

Es stellte sich nun die Frage, ob der ZBCP in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei einer bestimmten Temperatur  $T_{ZBCP}(B)$  verschwindet. Wenn man annimmt, dass die Näherungsparabel den Verlauf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie ohne den ZBCP wiedergibt, lässt sich aus der Differenz der Näherungsparabel und der gemessenen  $dI(U)/dU$ -Kennlinie eine dem ZBCP zugeordnete Fläche  $A_{ZBCP}$  bestimmen. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.31 a) gezeigt.



**Abbildung 4.31:** Zur Bestimmung der Fläche  $A_{ZBCP}$  und der Breite  $w_{ZBCP}$  des ZBCP: **a)**  $dI(U)/dU$ -Kennlinie des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 5 K und 16 T, zusammen mit einem Parabelfit. **b)** Differenz aus der  $dI(U)/dU$ -Messung und der Parabel für  $|U| \leq 3$  mV.

Aus der Differenz der gemessenen  $dI(U)/dU$ -Kennlinie und der Parabel ergibt sich eine Kurve, deren Fläche gerade  $A_{ZBCP}$  entspricht [siehe Abbil-

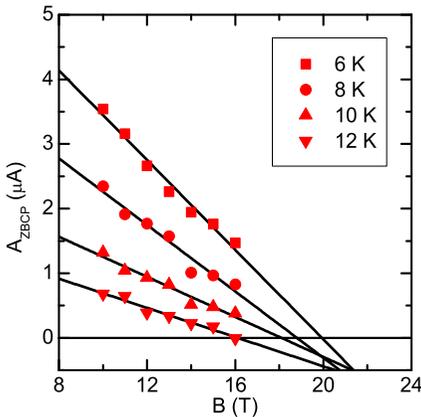
$B$ (T)	$T_{ZBCP}$ (K)	$B$ (T)	$T_{ZBCP}$ (K)
10	$15,8 \pm 1,1$	14	$13,0 \pm 1,0$
11	$15,4 \pm 1,1$	15	$12,9 \pm 1,1$
12	$14,3 \pm 1,1$	16	$11,7 \pm 1,0$
13	$14,0 \pm 0,9$		

**Tabelle 4.4:** Werte für  $T_{ZBCP}$  mit  $A_{ZBCP}(T) = 0$ , bestimmt aus Messungen am Kontakt 315E-S09 (siehe Anhang D).

dung 4.31 b)]. Die auf diese Weise korrigierten  $dI(U)/dU$ -Kurven sind für  $|U| < 3$  mV im Anhang D in den Abbildungen D.8–D.14 jeweils in Graph b gezeigt. Die daraus durch Integration bestimmten Werte für  $A_{ZBCP}$  sind in den Tabellen D.1–D.7 gegeben.

Trägt man nun bei einem gegebenem Magnetfeld  $B$  die Fläche  $A_{ZBCP}$  über der Temperatur auf, lässt sich herausfinden, bei welcher Temperatur  $T_{ZBCP}(B)$  der ZBCP von der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie verschwindet.

Um diese Temperatur zu bestimmen, wurde an die  $A_{ZBCP}(T)$ -Kurven ein linearer Fit durch alle Punkte mit  $A_{ZBCP} > 0$  gelegt [siehe Graph d) in den Abbildungen D.8–D.14]. Der Wert des linearen Fits für  $A_{ZBCP} = 0$  ergibt die jeweilige Temperatur  $T_{ZBCP}$ . Die so gewonnenen Werte für  $T_{ZBCP}$  sind in Tabelle 4.4 gegeben.



**Abbildung 4.32:** Fläche  $A_{ZBCP}$  des ZBCP in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B$  bei verschiedenen Temperaturen.

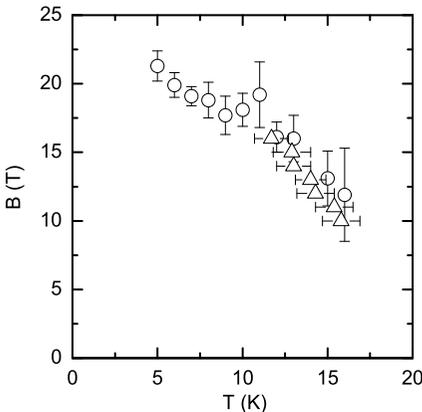
Der Verlauf von  $A_{ZBCP}$  lässt sich bei konstanter Temperatur auch mit steigendem Magnetfeld verfolgen. Für Temperaturen  $5 \text{ K} \leq T \leq 11 \text{ K}$  reichten

$T$ (K)	$B_{ZBCP}$ (T)	$T$ (K)	$B_{ZBCP}$ (T)
5	$21,3 \pm 1,1$	11	$19,2 \pm 2,4$
6	$19,9 \pm 0,9$	12	$16,1 \pm 1,1$
7	$19,1 \pm 0,7$	13	$16,0 \pm 1,7$
8	$18,8 \pm 1,3$	14	$15,9 \pm 1,2$
9	$17,7 \pm 1,4$	15	$13,1 \pm 2,0$
10	$18,1 \pm 1,2$	16	$11,9 \pm 3,4$

**Tabelle 4.5:** Werte für  $B_{ZBCP}$  mit  $A_{ZBCP}(B) = 0$ , bestimmt aus Messungen am Kontakt 315E-S09 (siehe Anhang D).

jedoch Magnetfelder bis zu 16 T nicht aus, den ZBCP vollständig zu unterdrücken. Dies war für 5 K schon in Abbildung 4.27 zu erkennen. Daher wurden in diesem Temperaturbereich die Felder  $B = B_{ZBCP}$ , bei denen der ZBCP verschwand (also  $A_{ZBCP} = 0$ ), durch lineare Extrapolation bestimmt. Dies ist in Abbildung 4.32 für einige Temperaturen dargestellt. Bei 12 K wird  $A_{ZBCP} = 0$  bei 16 T erreicht, so wie aus der  $A_{ZBCP}(T)$ -Kurve für 16 T [siehe Abbildung D.14, Graph c)] zu erwarten ist. Die so bestimmten Werte für  $B_{ZBCP}$  sind in Tabelle 4.5 gezeigt.

**Diskussion** Wie bei den Messungen im Nullfeld gezeigt wurde, kann der ZBCP als eine Art Sonde für die supraleitende Phase betrachtet werden. Die Unterdrückung des ZBCP im Magnetfeld bei einer feldabhängigen

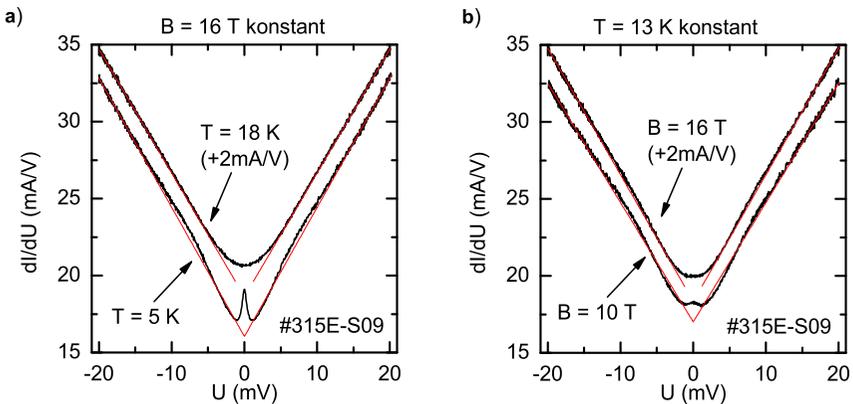


**Abbildung 4.33:** Die Punkte  $(T_{ZBCP}, B_{ZBCP})$ , bei denen der ZBCP von der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie verschwindet, im  $B - T$ -Phasendiagramm:  $\triangle$  aus Tabelle 4.4 und  $\circ$  aus Tabelle 4.5.

Temperatur legt den Schluss nahe, dass die Punkte  $(T_{ZBCP}, B_{ZBCP})$ , bei denen der ZBCP verschwindet, im  $B - T$ -Phasendiagramm eine Phasengrenze anzeigen. Dies ist mit den bisher vorgestellten Ergebnissen in Abbildung 4.33 gezeigt. Es stellt sich die Frage, ob sich oberhalb dieser Grenze die Probe noch in der supraleitenden Phase befindet. Aufschluss darüber gibt die Untersuchung der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie für größere Spannungen  $|U| > 5$  mV.

#### 4.2.4 Übergang in die normaleleitende Phase

Wie schon diskutiert wurde, wies die  $dI(U)/dU$ -Kurve bei 5 K und 16 T neben dem ZBCP noch zwei weitere Anzeichen auf, die auf Supraleitung hindeuteten: Kohärenzmaxima bei etwa 9 mV und eine Art Energielücke (siehe Abbildung 4.28). In der Abbildung 4.34 a), ist noch einmal die entsprechende Messung dargestellt, zusammen mit der  $dI(U)/dU$ -Kurve bei 18 K und 16 T.



**Abbildung 4.34:** a)  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 16 T,  $T = 5$  K und  $T = 18$  K (um 2 mV/A nach oben verschoben), zusammen mit linearen Fits für Spannungen  $|U| > 5$  mV. b)  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des selben Kontakts bei 13 K,  $B = 10$  T und  $B = 16$  T (um 2 mV/A nach oben verschoben), zusammen mit linearen Fits für Spannungen  $|U| > 5$  mV.

Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit bei 18 K eine V-Form aufweist, die sich durch einen linearen Fit der Form  $f(U) = a + b \cdot |U|$  beschreiben lässt

(die Parameter  $a$  und  $b$  der linearen Fits sind in den Tabellen D.1–D.7 aufgelistet). Für  $|U| < 5$  mV weicht die  $dI(U)/dU$ -Kurve von der V-Form ab und geht parabelförmig durch ein Minimum bei  $U = 0$ . Bei 18 K zeigt die  $dI(U)/dU$ -Kurve weder Anzeichen für Kohärenzmaxima, noch für eine Energielücke, sondern bleibt linear bis zur Spannung  $|U| > 5$  mV.

Aus der Diskussion im Abschnitt 4.2.3 ergab sich, dass der ZBCP bei 16 T bei etwa 12 K verschwand. Bei dieser Temperatur und darüber zeigt die  $dI(U)/dU$ -Kennlinie aber immer noch Anzeichen von Kohärenzmaxima, d. h. eine Abweichung nach oben der  $dI(U)/dU$ -Kurve vom linearen Fit im Bereich von  $U = 9$  mV. Dies ist in Abbildung 4.34 b) für die Messung bei 13 K und 16 T gezeigt. In dieser Abbildung ist auch gut zu erkennen, dass bei konstanter Temperatur (hier 13 K) mit steigendem Feld der ZBCP unterdrückt wird. Während er auf der  $dI(U)/dU$ -Kurve bei 10 T noch deutlich präsent ist, zeigt die Kurve bei 16 T keinen ZBCP mehr [vgl. Abbildung 4.30, Graph b)].

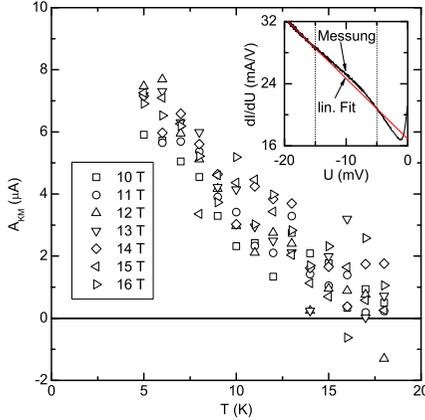
Die beschriebenen Beobachtung konnten für alle Magnetfelder von 10 T bis 18 T gemacht werden und werden hier noch einmal zusammengefasst (siehe dazu die Abbildungen D.1–D.7 im Anhang D):

- Bei 18 K ist die  $dI(U)/dU$ -Kennlinie V-förmig bis auf eine parabolische Verrundung für  $|U| < 5$  mV mit einem Minimum bei  $U = 0$ .
- Bei 5 K zeigen die  $dI(U)/dU$ -Kennlinien für alle Magnetfelder einen ZBCP sowie Anzeichen für Kohärenzmaxima und eine Energielücke.
- Mit steigender Temperatur verschwindet der ZBCP bei einer bestimmten Temperatur  $T_{ZBCP}$ , einige Kelvin darüber verschwinden auch die Energielücke und die Kohärenzmaxima von der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie

Allerdings ist es schwierig, anhand der  $dI(U)/dU$ -Kurven die Temperatur zu bestimmen, bei der die Kohärenzmaxima und die Energielücke verschwinden. In Abbildung 4.35 ist zur Veranschaulichung die Fläche  $A_{KM}$  der Kohärenzmaxima in Abhängigkeit von  $B$  und  $T$  gezeigt. Für alle Felder wird die Fläche der Kohärenzmaxima auf der  $dI(U)/dU$ -Kurve, also ihr spektrales Gewicht in der Quasiteilchen-Zustandsdichte, mit steigender Temperatur verringert.

Im Gegensatz zur Auswertung für der Fläche  $A_{ZBCP}$  des ZBCP ergeben sich jedoch bei der Bestimmung von  $A_{KM}$  auch dann noch Werte mit  $A_{KM} > 0$ , wenn auf den  $dI(U)/dU$ -Kennlinien keine Anzeichen für die Kohärenzmaxima zu erkennen sind (siehe z. B. die  $A_{KM}$ -Werte bei 16 T

für 17 K und 18 K). Daher ist es nicht möglich, aus den  $A_{KM}(T)$ -Kurven die Temperatur zu bestimmen, bei der die Kohärenzmaxima verschwinden.



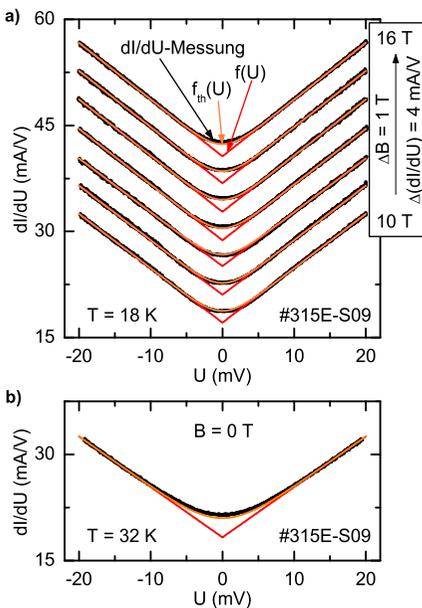
**Abbildung 4.35:** Fläche  $A_{KM}$  der Kohärenzmaxima. Das Inset zeigt für  $U < 0$  an der Kurve für 5 K und 10 T, wie die  $A_{KM}$ -Werte aus den  $dI(U)/dU$ -Messungen gewonnen wurden: Die gestrichelten Linien markieren das Intervall  $-15 \text{ mV} < U < -5 \text{ mV}$ . Hier wurde die Fläche der Differenzkurve aus der  $dI(U)/dU$ -Kurve und linearem Fit bestimmt. Ebenso wurde für  $U > 0$  vorgegangen und beide Flächen addiert ergaben den Wert für  $A_{KM}$ .

**Diskussion** Zunächst soll die Verrundung der  $dI(U)/dU$ -Kennlinien bei 18 K, die für Spannungen  $|U| < 5 \text{ mV}$  von einer V-Form abweichen, geklärt werden. Dazu wird angenommen, dass sich die Probe bei dieser Temperatur unabhängig vom Magnetfeld im Normalzustand befindet und dass die Leitfähigkeit über die Korngrenze für alle Spannungen durch die oben eingeführten linearen Fits beschrieben werden kann. Die Verrundung für Spannungen  $|U| < 5 \text{ mV}$  kann dann durch eine thermische Verschmierung der Funktion  $f(U) = a + b \cdot |U|$  erklärt werden, die oberhalb von  $|U| = 5 \text{ mV}$  die Leitfähigkeit beschreibt. Die thermische Verschmierung  $f_{th}(U)$  der Leitfähigkeit ergibt sich aus der Faltung von  $f$  mit der Ableitung der Fermi-Funktion  $F$  bei 18 K [Wol85]:

$$f_{th}(U) = \int_{U_1}^{U_2} f(E) \left. \frac{-\partial}{\partial E} F(E - U, T) \right|_{18 \text{ K}} dE. \quad (4.2)$$

Das Integral läuft formal von  $-\infty$  bis  $+\infty$ , für die numerische Berechnung wurden  $U_1 = -200 \text{ mV}$  und  $U_2 = 200 \text{ mV}$  als Integrationsgrenzen gewählt. In der Abbildung 4.36 a) sind die so korrigierten linearen Fits

für alle Magnetfelder dargestellt. Offensichtlich lassen sich die  $dI(U)/dU$ -Kurven bei 18 K unabhängig vom Magnetfeld tatsächlich annähernd durch eine thermisch verschmierte, V-förmige Leitfähigkeit beschreiben, die keine Anzeichen einer Energielücke zeigt. Man kann daher davon ausgehen, dass sich die Probe im Normalzustand befindet, da bei den Messungen im Nullfeld die Leitfähigkeit ebenfalls eine solche V-Form zeigte. Dies ist in Abbildung 4.36, Graph b), anhand der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie bei 32 K im Nullfeld gezeigt. Auch hier wurde die thermische Verschmierung der oberhalb von 5 mV linear verlaufenden Leitfähigkeit bestimmt.



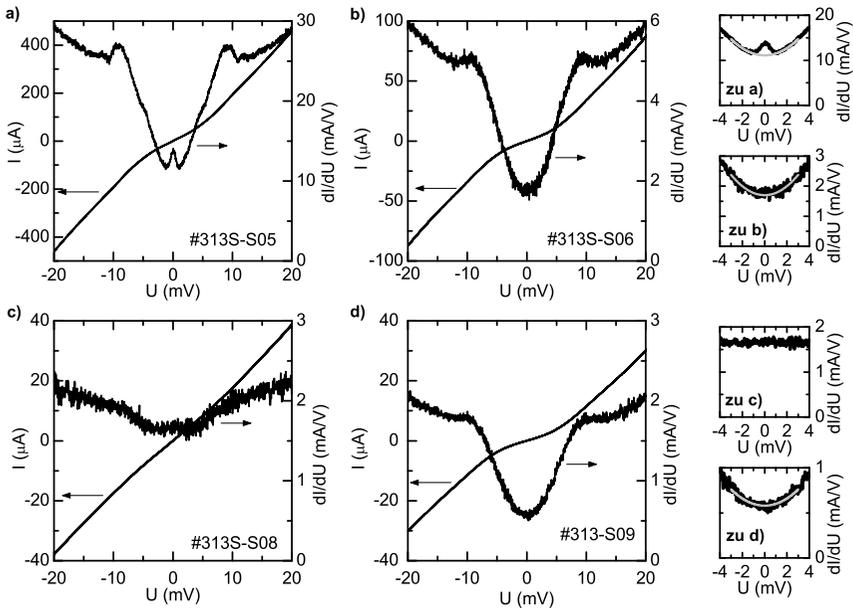
**Abbildung 4.36:** a)  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 18 K und verschiedenen Magnetfeldern, zur besseren Anschauung um je 4 mA/V nach oben verschoben. Die Kurve  $f(U)$  zeigt jeweils einen linearen Fit an  $dI(U)/dU$  für  $|U| > 15\text{ mV}$  und  $f_{th}(U)$  die nach Gleichung (4.2) bestimmte thermische Verschmierung von  $f(U)$ . b) Die entsprechenden Kurven bei 32 K im Nullfeld.

Es wurde also gezeigt, dass sich die Probe für alle untersuchte Magnetfelder bei 18 K im Normalzustand befindet. Der Verlauf der Phasengrenzlinie im  $B - T$ -Phasendiagramm lässt sich aus den Messungen allerdings nicht exakt konstruieren. Jedoch wurde durch die vorangegangene Analyse klar, dass die Linie, bei welcher der ZBCP verschwindet (siehe Abbildung 4.33) nur knapp unterhalb dieser Phasengrenzlinie verläuft. Der ZBCP kann also im Sinne einer Sonde für das obere kritische Feld  $B_{c2}$  interpretiert werden. Diese Interpretation wird im Teil 4.3 noch weiter ausgebaut.

### 4.2.5 Shinkosha-Proben

Alle bisher vorgestellten Ergebnisse im Hochfeld wurden an den *EC*-Proben gewonnen. Hier sollen nun die  $dI(U)/dU$ -Kennlinien der Kontakte auf den *S*-Proben vorgestellt werden. Insgesamt konnten je vier Kontakte auf den beiden Shinkosha 24°-Bikristall-Proben 313S und 315S untersucht werden<sup>16</sup>.

In der Abbildung 4.37 sind die  $dI(U)/dU$ -Kurven von Kontakten mit verschiedener Breite auf der Probe 313S gezeigt, die bei 5 K im Nullfeld des Hochfeldkryostaten gemessen wurden. Die Kontakte zeigten ei-

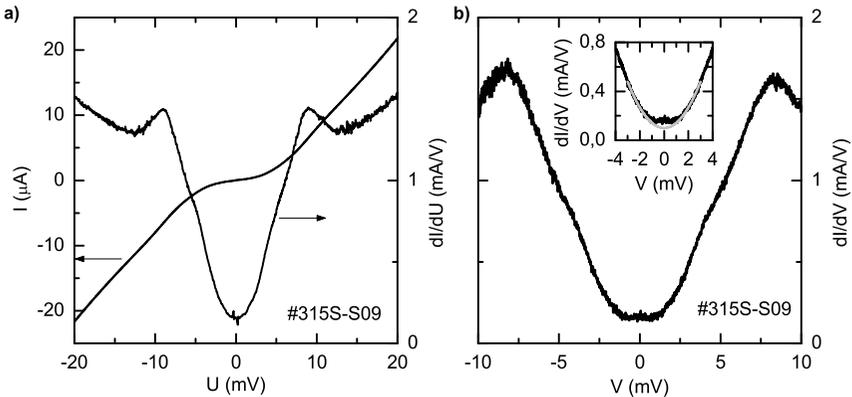


**Abbildung 4.37:**  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU$ -Charakteristik von LCCO-Korngrenzenkontakten auf der Probe 313S (*S*-Proben, 24°-Bikristall) bei 5 K im Nullfeld. **a)** Kontaktbreite  $2 \times 275 \mu\text{m}$ , **b)** Kontaktbreite  $2 \times 100 \mu\text{m}$ , **c)** Kontaktbreite  $2 \times 50 \mu\text{m}$  und **d)** Kontaktbreite  $2 \times 20 \mu\text{m}$ . Die Graphen rechts zeigen den Bereich für kleine Spannungen mit einem parabolischen Fit an die Hintergrundleitfähigkeit für  $|U| < 3 \text{ mV}$ , sofern die möglich war.

<sup>16</sup>Alle anderen Kontakte (außer die untersuchten, nämlich S05, S06, S08 und S09) waren auf beiden *S*-Proben kurzgeschlossen.

ne ähnliche Charakteristik wie die  $dI(U)/dU$ -Kennlinien der Kontakte auf den *EC*-Proben, d. h. eine monoton steigende Leitfähigkeit für große Spannungen, Kohärenzmaxima bei etwa 9 mV und eine Unterdrückung der Leitfähigkeit für kleinere Spannungen. Beim Kontakt 313S-S08 waren diese Eigenschaften allerdings nur sehr schwach ausgeprägt [siehe Abbildung 4.37 c)]. Zudem gelang es für diesen Kontakt nicht, die  $dI(U)/dU$ -Kurven für Spannungen  $|U| < 3$  mV durch eine Parabel zu nähern. Für die anderen Kontakte war dies möglich (siehe die kleinen Graphen in Abbildung 4.37). Alle Kontakte auf den *S*-Proben zeigten einen etwa zehnmal höheren Flächenwiderstand  $R_A$  im Vergleich zu den *EC*-Proben. Die Parameter der Parabelfits und die Werte für den Flächenwiderstand  $R_A$  sind für alle untersuchten Kontakte in den Tabellen im Anhang C aufgelistet.

Am auffälligsten war, dass ein deutlicher ZBCP nur auf der  $dI(U)/dU$ -Kurve des Kontakts 313S-S05 zu beobachten war [siehe Abbildung 4.37 a)]. Bei den anderen Kontakten, auch auf der Probe 315S, war ein ZBCP entweder gar nicht zu beobachten, oder nur sehr schwach vorhanden. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.38 für den Kontakt 315S-S09 gezeigt. Dieser Kontakt hatte ebenso wie der Kontakt 315E-S09, an dem die mei-



**Abbildung 4.38:**  $I(U)$ - und  $dI(U)/dU$ -Charakteristik des LCCO-Korngrenzenkontakten 315S-S09 (*S*-Probe 24°-Bikristall) bei 4,2 K im Nullfeld. Der Kontakt hatte eine Breite von  $2 \times 20 \mu\text{m}$ . **a)** Messung im Niederfeldkryostaten und **b)** Messung im Hochfeldkryostaten. Das Inset zeigt den Bereich für kleine Spannungen mit einem parabolischen Fit an die Hintergrundleitfähigkeit für  $|U| < 3$  mV.

sten der bisher vorgestellten Ergebnisse gewonnen wurden, eine Breite von  $2 \times 20 \mu\text{m}$ . Während die Kohärenz-Maxima bei  $|U| \approx 9 \text{ mV}$  und die Energielücke deutlich ausgeprägt sind, zeigt sich im Bereich kleiner Spannungen  $|U| < 1 \text{ mV}$  kein ZBCP.

Auf der  $dI(U)/dU$ -Kurve in Abbildung 4.38 b) ist bei  $U = 0$  noch ein Effekt des DC-Cooper-Paar-Stroms in der Ableitung zu erkennen, da diese Messung im magnetisch abgeschirmten Niederfeldkryostaten erfolgte. Um sicherzugehen, dass die  $dI(U)/dU$ -Kurve tatsächlich keinen ZBCP zeigte, wurde die Messung für einen kleineren Spannungsbereich im Nullfeld des Hochfeldkryostaten wiederholt [siehe Abbildung 4.38 b)]. Dabei wurde eine kleine Abweichung der Leitfähigkeit von einem parabolischen Hintergrund beobachtet [siehe das Inset in Abbildung 4.38 b)], die als schwach ausgeprägte ZBCP interpretiert wurde.

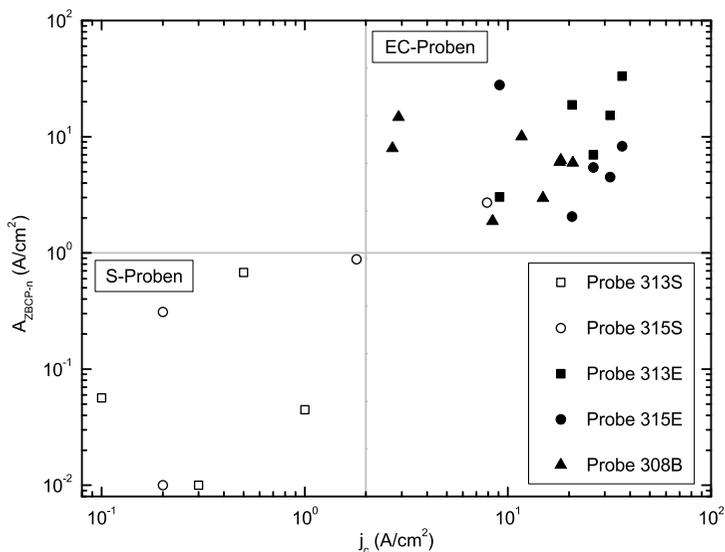
**Diskussion** Die Charakterisierung des Cooper-Paar-Tunnels machte eine Abhängigkeit der erreichten  $j_c$ -Werte vom Hersteller der verwendeten Bikristalle deutlich (siehe Abbildung 4.3). Wie gezeigt wurde, lassen sich ähnliche Schlussfolgerungen auch aus der Charakteristik des Quasiteilchen-Tunnels ziehen.

Diese Beobachtung wird in Abbildung 4.39 verdeutlicht. Hier ist die auf die jeweilige Kontaktfläche  $A$  normierte Fläche  $A_{ZBCP-n} = A_{ZBCP}/A$  des ZBCP über der kritischen Stromdichte  $j_c$  doppellogarithmisch aufgetragen. Die Fläche des ZBCP wurde anhand der Parabelnäherung für  $|U| < 3 \text{ mV}$  bestimmt<sup>17</sup> (siehe Abbildung 4.31). Es wird klar, dass die *EC*-Proben gegenüber den *S*-Proben sowohl die höheren  $j_c$ -Werte aufweisen, als auch deutlich ausgeprägtere ZBCPs zeigen. Bis den zu Kontakt 315S-S05 gehörendem Datenpunkt liegen die Datenpunkte der *S*-Proben alle in einem Bereich mit  $A_{ZBCP-n} < 1 \text{ A/cm}^2$  und  $j_c < 2 \text{ A/cm}^2$ , während die Datenpunkte der *EC*-Proben alle darüber liegen. Dies ist in Abbildung 4.39 durch zusätzliche Linien verdeutlicht.

Die kleineren  $j_c$ -Werte an den *S*-Proben deuten darauf hin, dass an der Korngrenze in diesen Filmen die Kopplung des supraleitenden Kondensats über die Barriere hinweg sehr klein war. Da die Proben 313E und 315E für beide Substrathersteller jeweils im gleichen MBE-Lauf hergestellt wurden, ist es wenig wahrscheinlich, dass dies an einer schlechteren Qualität des

---

<sup>17</sup>Für den Kontakt S08 (Kontaktfläche  $A = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ ), dessen  $dI(U)/dU$ -Kennlinie auf beiden Proben 313S und 315S weder einen ZBCP zeigte, noch sich durch eine Parabel nähern ließ, wurde der Fläche  $A_{ZBCP} = 0$  formal der Wert  $9 \text{ nA}$  zugeordnet, um eine logarithmische Darstellung zu ermöglichen.

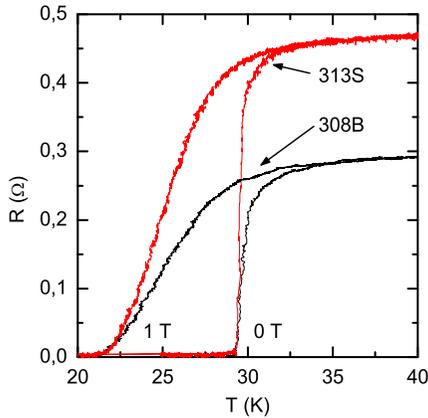


**Abbildung 4.39:** Auf die Kontaktfläche normierte Fläche  $A_{ZBCP-n}$  des ZBCP auf den  $dI(U)/dU$ -Kennlinien bei 5 K im Nullfeld, aufgetragen über der kritischen Stromdichte  $j_c$  des DC-Cooper-Paar-Stroms bei 4,2 K. Die Datenpunkte sind für alle 26 untersuchten Kontakte gegeben. Die zusätzlichen Linien sollen der Orientierung dienen.

LCCO-Dünnschichten auf den S-Proben liegt. Dass die Qualität der LCCO-Dünnschichten unabhängig vom Substrat war, zeigt Abbildung 4.40. Hier sind  $R(T)$ -Messungen im Nullfeld und bei 1 T an zwei LCCO-Dünnschichten auf Substraten von beiden Herstellern gezeigt. Der Verlauf der  $R(T)$ -Kurven im Bereich des Übergangs in den nichtresistiven Zustand ist sehr ähnlich und die Temperatur, bei der der Widerstand des Films verschwindet, ist die gleiche.

Daher kann man vermuten, dass die Korngrenze auf den Substraten der S-Proben nicht von der gleichen Qualität wie auf den Substraten der EC-Proben ist in dem Sinne, dass es sich nicht um eine homogene isolierende Barriere handelte. Statt dessen könnten sich an der Korngrenze Störstellen gebildet haben, die als Streuzentren für die Tunnelprozesse wirkten.

Dies erklärt auch, warum der ZBCP in den S-Proben deutlich schwächer ausgeprägt war. Die bereits erwähnten Streuzentren verhindern, dass die



**Abbildung 4.40:**  $R(T)$ -Messung im Nullfeld und bei 1 T an LCCO-Dünnschichten auf den Proben 308B (EC-Probe) und 313S (S-Probe).

Quasiteilchen elastisch über die Korngrenze tunneln können, so dass die Bildung von Andreev-gebundenen Zuständen bei der Fermi-Energie erschwert wird<sup>18</sup>. Allerdings ist zu beachten, dass zumindest ein gewisser Teil der Quasiteilchen immer noch elastisch tunneln konnte, wie die Beobachtung der Kohärenzmaxima und der Energielücke in den  $dI/dU$ -Kennlinien zeigte.

Es ist jedoch bekannt, dass ein ZBCP durch Unordnung, wie sie z. B. durch Sauerstoff-Fehlstellen hervorgerufen wird, unterdrückt werden kann [Apr98]. Daher ist es möglich, eine Quasiteilchen-Tunnelkennlinie zu beobachten, ohne darauf einen ZBCP zu finden<sup>19</sup>. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Tunnelcharakteristik von Korngrenzenkontakten sehr stark von den Eigenschaften der Barriere abhängen, die wiederum von der Qualität der verwendeten Bikristall-Substrate abhängt. Darauf wird im folgenden Teil 4.3 noch genauer eingegangen.

<sup>18</sup>Ein solches Argument wurde bereits bei der Diskussion der Trikristallexperimente an den  $n$ -dotierten Kupraten vorgeschlagen [Tsu00b].

<sup>19</sup>Siehe dazu z. B. [Bis02]. Hier wurde das Fehlen der ZBCP zusätzlich durch eine thermische Verschmierung der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie erklärt.

## 4.3 Schlussdiskussion

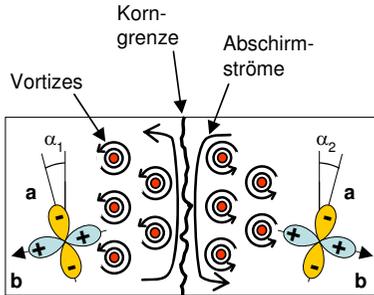
### 4.3.1 ZBCP als Zeichen der $d$ -Wellen-Symmetrie

Die zentrale Beobachtung dieser Arbeit war der ZBCP auf den  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des Quasiteilchen-Tunnelns bei mehr als der Hälfte der untersuchten LCCO-Korngrenzenkontakte. Das Verhalten des ZBCP im  $B - T$ -Phasendiagramm und insbesondere das Verschwinden bei  $T_c$  zeigten deutlich, dass der ZBCP verursacht wurde durch eine Erhöhung der Quasiteilchen-Zustandsdichte bei der Spannung  $U = 0$  aufgrund von ABS bei der Fermi-Energie, die eine direkte Folge eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters in LCCO waren. Diese  $d$ -Wellen-Symmetrie wurde für LCCO bereits mit anderen phasensensitiven Methoden gezeigt [Che03]. In den letzten Jahren haben sich auch für die anderen  $n$ -dotierten Kuprate NCCO und PCCO die Beweise verdichtet, dass es sich bei diesen Materialien um  $d$ -Wellen-Supraleiter handelt (siehe Abschnitt 2.3.1). Die  $d$ -Wellen-Symmetrie scheint daher eine universelle Eigenschaft der Kuprat-Supraleiter zu sein.

Es stellt sich die Frage, warum der ZBCP bei Messungen an SIS- und NIS-Kontakten mit  $n$ -dotierten Kupraten in vielen Arbeiten nicht beobachtet wurde (siehe Seite 52). Dies lässt sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit erklären. Es wurde gezeigt, dass der ZBCP an den LCCO-Korngrenzenkontakten nahezu ausschließlich nur auf Proben von einem Bikristall-Hersteller beobachtet wurde. Die Qualität der Korngrenze, also allgemeiner der Tunnelbarriere hat also einen starken Einfluss auf die  $dI(U)/dU$ -Kennlinie des Quasiteilchen-Tunnelns über die Barriere. Daher sollte die Abwesenheit eines ZBCP nicht als Indiz für eine  $s$ -Wellen-Symmetrie gewertet werden.

Die beobachteten ZBCP waren meistens symmetrisch und zeigten im Magnetfeld nie eine Aufspaltung, wie sie theoretisch vorhergesagt wurde (siehe Seite 33). Dies lässt sich folgendermaßen verstehen: Bei einer statischen Vortex-Anordnung, d. h. unterhalb der Linie im  $B - T$ -Phasendiagramm bei welcher der Dünnsfilm resistiv wird, heben sich die Abschirmströme, die für eine mögliche Aufspaltung des ZBCP verursachen, gerade auf. Dies ist in Abbildung 4.41 schematisch dargestellt.

Liegt bei höheren Magnetfeldern eine Vortex-Flüssigkeit vor, kann es durch die Fluktuation der Vortizes zu einer Aufspaltung des ZBCP kommen. Allerdings ist davon auszugehen, dass diese Aufspaltung auf der Zeitskala des Experimentes (einige Sekunden) verschmiert wird, so dass der ZBCP auf



**Abbildung 4.41:** Modellvorstellung zur statischen Vortexkonfiguration an der Korngrenze.

der  $dI(U)/dU$ -Kurve keine Aufspaltung zeigt. Ein weiterer Grund für die fehlende Aufspaltung des ZBCP könnten mögliche Störstellen an der Korngrenze sein. Diese führen zu einer starken Unterdrückung der Aufspaltung [Zar08].

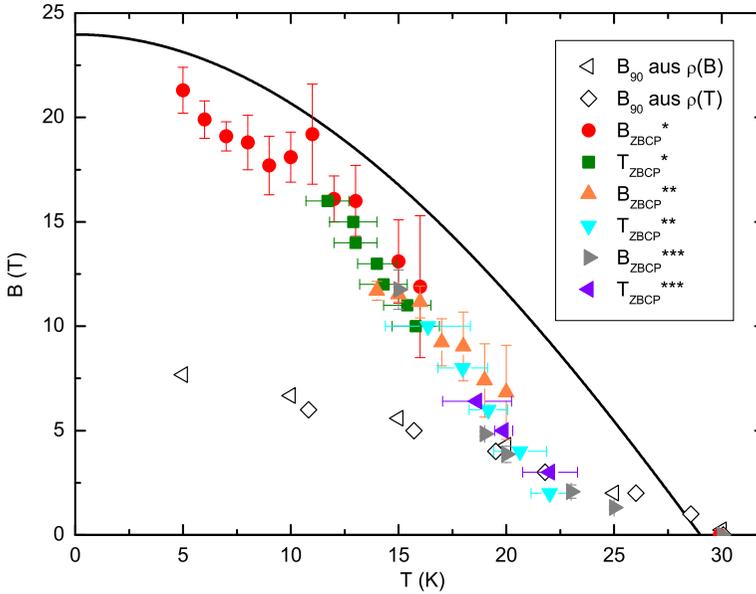
### 4.3.2 $B_{c2}$ -Problematik

Es wurde gezeigt, dass der ZBCP durch ABS verursacht wurde, also direkt mit der supraleitenden Phase verbunden war. Dies zeigte sich z. B. im Verschwinden des ZBCP im Nullfeld bei  $T_c$ . Daraus ergab sich eine mögliche Interpretation des ZBCP als Sonde für das obere kritische Feld  $B_{c2}$ .

Dies legten die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Beobachtungen nahe. Hier wurde gezeigt, dass der ZBCP bei einer bestimmten Temperatur  $T$  stets bei einem bestimmten Feld  $B_{ZBCP}$  unterdrückt wurde. In Abschnitt 4.2.4 wurde zudem nachgewiesen, dass mit dem ZBCP auch andere Details auf der  $dI(U)/dU$ -Kennlinie, die mit der supraleitenden Phase verknüpft sind, verschwanden.

Um diese Beobachtungen zu quantifizieren, wurden in einem  $B-T$ -Phasendiagramm in Abbildung 4.42 die Werte für  $B_{ZBCP}$  und  $T_{ZBCP}$  eingetragen (vgl. die Tabellen 4.5 und 4.4), zusammen mit weiteren Punkten, die an anderen Kontakten bestimmt wurden. Es stellt sich heraus, dass das Verschwinden der ZBCP tatsächlich einer Phasengrenzlinie in der Art einer  $B_{c2}(T)$ -Kurve folgt. Um dies zu zeigen, wurde in Abbildung 4.42 auch eine nach einer modifizierten WHH-Theorie berechnete Kurve für  $B_{c2}(T)$  für eine zylindrische Fermi-Fläche eingezeichnet<sup>20</sup>. Die Herleitung dieser Kurve wird im Anhang E gegeben. Im Vergleich zur WHH-Theorie für einen

<sup>20</sup>Eine solche Fermi-Fläche erscheint für die schichtartig aufgebauten Kupratsupraleiter angemessen.



**Abbildung 4.42:**  $B - T$ -Phasendiagramm. Für die Werte  $B_{90}$  siehe Abbildung 4.13. Für die  $B_{ZBCP}^*$ - und die  $T_{ZBCP}^*$ -Werte siehe die Tabellen 4.5 und 4.4. Die mit \*\* gekennzeichneten Werte stammen von Messungen am Kontakt 315E-S09, die mit \*\*\* gekennzeichneten Werte von Messungen am Kontakt 308B-S09 (beide in Tübingen). Die Linie zeigt eine numerisch bestimmte Kurve für  $B_{c2}(T)$  nach Gleichung (E.4).

Supraleiter mit einer sphärischen Fermi-Fläche ist der Wert von  $B_{c2}(0)$  bei einer zylindrischen Fermi-Fläche kleiner:

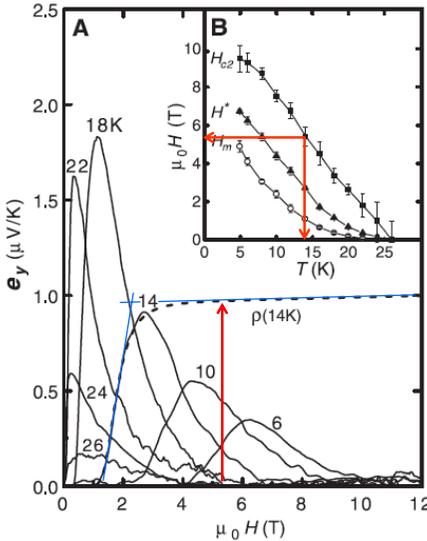
$$B_{c2}(0) \approx -0,6 \cdot T_c \cdot \left. \frac{dB_{c2}(T)}{dT} \right|_{T=T_c}. \quad (4.3)$$

Die theoretische  $B_{c2}(T)$ -Kurve wurden an  $T_c = 29$  K und an die Steigung  $dB/dT \approx 1,4$  T/K unterhalb von  $T_c$  angepasst<sup>21</sup>.

Mit dieser Anpassung wurde erreicht, dass alle Punkte der ZBCP-Phasengrenzlinie nur einige Kelvin unterhalb der  $B_{c2}(T)$ -Kurve lagen. Das Ver-

<sup>21</sup>Zu beachten ist allerdings, dass die lineare Extrapolation der  $B_{ZBCP}$ -Punkte die  $T$ -Achse deutlich unterhalb von  $T_c$  bei etwa 25 K schneidet. Dafür können Fluktuationseffekte verantwortlich gemacht werden.

schwinden des ZBCP kann also als eine untere Grenze von  $B_{c2}(T)$  interpretiert werden. Da die  $dI(U)/dU$ -Kurven knapp oberhalb der Temperatur, bei welcher der ZBCP verschwindet, keine weiteren Signaturen der Supraleitung zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die in Abbildung 4.42 gezeigte  $B_{c2}(T)$ -Kurve nahe an der Übergangslinie in die normalleitende Phase liegt. Für  $B_{c2}(0)$  ergibt sich nach Gleichung (4.3) ein Wert von 24 T. Dies ist deutlich höher, als nach den  $\rho(T)$ - und  $\rho(B)$ -Messungen zu erwarten gewesen wäre<sup>22</sup>. Allerdings erstaunt dies nicht, da die Bestimmung von  $B_{c2}$  aus dem resistiven Übergang bei den HTSL-Kupraten stets mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.43 eine Messung des Nernst-Signals in NCCO gezeigt [Wan03]. Mit dem Verschwinden des Nernst-Signals im Magnetfeld wurde hier  $B_{c2}$



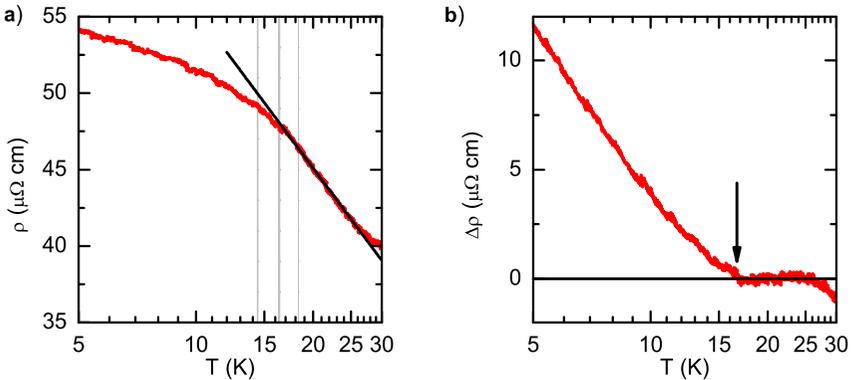
**Abbildung 4.43:** Vortex Nernst-Signal  $e_y(B)$  in NCCO, zusammen mit  $\rho(B)$  bei  $T = 14$  K. Der Pfeil zeigt  $B_{c2}(14\text{ K})$  in der  $\rho(B)$ -Kurve, die durchgezogenen Linien zeigen manuelle Fits an  $\rho(H)$ . Das Inset zeigt  $B_{c2}(T)$  mit  $e_y(B_{c2}(T)) = 0$ , der Punkt  $(14\text{ K}; 5,5\text{ T})$  ist durch Pfeile markiert. Adaptiert aus [Wan03].

bestimmt. Bei 14 K ergab sich so z. B.  $B_{c2} \approx 5,5$  T. Bei diesem Feld zeigt die  $\rho(B)$ -Kennlinie bei 14 K keine sichtbare Abweichung von  $\rho_n$ , so dass aus der Betrachtung des resistiven Übergangs alleine sich keine Schlussfolgerungen über  $B_{c2}$  ziehen lassen.

Dies gilt auch für die  $\rho(B)$ -Kennlinien des LCCO-Dünnsfilms (siehe Abbildung 4.12), die bei den Punkten aus Abbildung 4.42 keine besonderen

<sup>22</sup>Um dies zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 4.42 auch die  $B_{90}$ -Werte aus Abbildung 4.13 eingezeichnet.

Kennzeichen aufweisen. Dagegen lassen sich auf den  $\rho(T)$ -Kennlinien (Abbildung 4.11) durchaus Anzeichen für  $B_{c2}$  finden. Es wurde schon vor einiger Zeit beobachtet, dass der in  $\rho(T)$  von metallischem ( $d\rho/dT > 0$ ) zu isolierendem ( $d\rho/dT < 0$ ) Verhalten bei den  $n$ -dotierten Kupraten sublogarithmisch verläuft [Fou98]. Die Kurven aus Abbildung 4.11 zeigen für hohe Felder ebenfalls ein solches Verhalten. Dies ist in Abbildung 4.44 anhand der  $\rho(T)$ -Kurve bei 10 T dargestellt. Die Abweichung vom  $\log(1/T)$ -Verhalten (bestimmt durch einen linearen Fit an die halblogarithmische Darstellung) wird bei einer Temperatur signifikant, die innerhalb der Fehlergrenzen mit der Temperatur übereinstimmt, bei welcher der ZBCP im gleichen Feld von 10 T von der  $dI(U)/dU$ -Kurve verschwindet. Da für  $B > 10$  T in dieser Arbeit keine  $\rho(T)$ -Messungen am LCCO-Dünnsfilm durchgeführt wurden, konnte diese Beobachtung für höhere Felder nicht überprüft werden.



**Abbildung 4.44:**  $\rho(T)$  an einem LCCO-Dünnsfilm bei  $B = 10$  T konstant: **a)**  $\rho(T)$  in halblogarithmischer Auftragung. Die schwarze Linie gibt einen linearen Fit an  $\rho(T)$  im Bereich von 17 K bis 27 K an ( $f(T) = 89,63 - 32,24 \log T$ ). Die dicke graue Linie zeigt die Temperatur  $T_{ZBCP}$ , bei der bei 10 T der ZBCP verschwindet (siehe Abbildung 4.42). Die dünnen, grauen Linien links und rechts davon zeigen das Fehlerintervall von  $T_{ZBCP}$ . **b)** Die Differenz zwischen dem linearen Fit und  $\rho(T)$  aus a). Der Pfeil markiert die Temperatur ( $\approx 16,6$  K), bei der die Differenz von Null abweicht.

Es stellt sich die Frage, ob die aus der ZBCP-Phasengrenzlinie bestimmte untere Grenze von  $B_{c2}(0)$  von 24 T tatsächlich dem oberen kritischen Feld von LCCO entspricht. Ein solch hoher Wert wäre immer noch verträglich

mit einer Interpretation von  $B_{c2}$  als paarbrechendes Feld aufgrund von diamagnetischen Abschirmströmen. Das paramagnetische kritische Feld  $B_p$  nach Gleichung(2.10), für das sich mit  $T_c = 29$  K ein Wert von etwa 53 T ergibt, liegt deutlich höher als das oben bestimmte Feld  $B_{c2}$ .

Die ABS, die zum ZBCP führen, bilden sich im Bereich der Korngrenze, d. h. an der Oberfläche des Supraleiters. Daher kann das Verschwinden des ZBCP im Magnetfeld auch ein Maß für  $B_{c3}$  sein<sup>23</sup>. Allerdings ist die Situation an der Korngrenze nicht mit der z. B. in [Tin96, S. 135-138] betrachteten Situation vergleichbar, da die Korngrenze einen SIS-Kontakt darstellt. Daher ist das Feld  $B_{c3}$  für die heterogene Nukleation mit dem Feld  $B_{c2}$  für die homogene Nukleation vergleichbar.

Es ist allerdings denkbar, dass sich das obere kritische Feld im Bereich der Korngrenze aus anderen Gründen vom Wert des Films unterscheidet. Die Kohärenzlänge  $\xi(0)$  nach Gleichung (2.9) beträgt mit  $B_{c2}(0) = 24$  T etwa 3,7 nm. Der ZBCP, d. h. die ABS, sind sensitiv auf eben dieser Längenskala  $\xi$ , so dass die Beobachtung des Verschwindens des ZBCP in den  $dI(U)/dU$ -Kennlinien über die Korngrenze den Verlust der Phasenkohärenz im Bereich einiger  $\xi$  anzeigt.

### 4.3.3 Pseudogap

Ein höheres oberes kritisches Feld  $B_{c2}$  hat deutliche Auswirkungen auf die Interpretation des  $T - x$ -Phasendiagramms von LCCO. Insbesondere müssen Experimente, bei denen der supraleitende Zustand durch ein Magnetfeld unterdrückt werden sollte, kritisch betrachtet werden.

Für LCCO-Korngrenzenkontakte wurde die Existenz einer *Pseudogap*-artigen Unterdrückung der Tunnelleitfähigkeit in hohen Magnetfeldern beobachtet [Kle01, Alf03]. Das obere kritische Feld wurde hier anhand der deutlichen Verringerung der Leitfähigkeit für hohe Spannungen durch den resistiven Übergang des Films bestimmt. Die Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt haben jedoch gezeigt, dass eine solche Methode kein guter Indikator für  $B_{c2}$  ist.

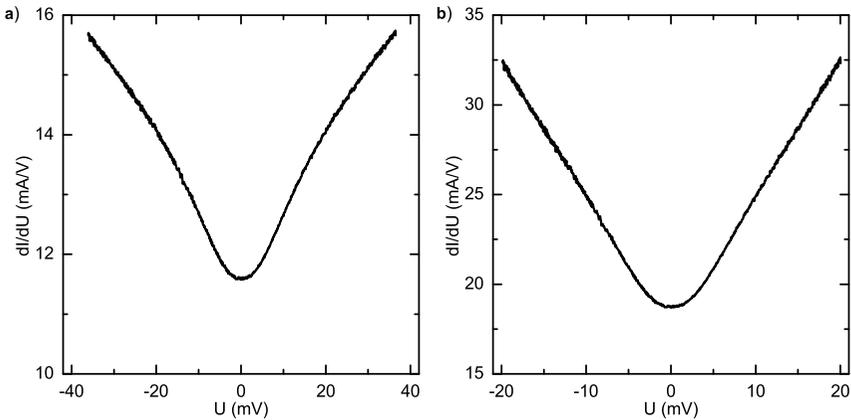
Auf den  $dI(U)/dU$ -Kennlinien in hohen Magnetfeldern wurde nur wenige Kelvin oberhalb des Feldes, das den ZBCP auf den  $dI(U)/dU$ -Kurven unterdrückte, keine Energielücke mehr beobachtet. Stattdessen zeigte die Leitfähigkeit eine V-Form mit einer leichten Abrundung für kleine Span-

---

<sup>23</sup>Wäre dies tatsächlich der Fall, läge ein daraus resultierendes  $B_{c2} = 24/1,7 \approx 14$  T immer noch deutlich über dem kritischen Feld, das sich aus den  $\rho(T)$  und  $\rho(B)$ -Messungen ergab.

nungen, die durch eine thermische Verschmierung der Leitfähigkeit verursacht wurde. Eine ähnliche Form hatte die Leitfähigkeit oberhalb von  $T_c$  im Nullfeld, also im Normalzustand. Daraus ergibt sich, dass auch in hohen Magnetfeldern der supraleitende Zustand, der durch den ZBCP identifiziert wurde, bei Erhöhung der Temperatur direkt in den Normalzustand übergeht. Eine ausgedehnte *Pseudogap*-Phase konnte in den LCCO-Korngrenzenkontakten nicht beobachtet werden.

Es ist anzumerken, dass eine solche Interpretation empfindlich davon abhängt, welcher Wert  $R_F$  für den Filmwiderstand gewählt wurde, mit dem die  $dI/dU$ -Kennlinien bei resistivem Film korrigiert werden musste<sup>24</sup>. Dies



**Abbildung 4.45:**  $dI(U)/dU$ -Kennlinien des LCCO-Korngrenzenkontakts 315E-S09 bei 10 T und 18 K: **a)** Wie gemessen und **b)** um den Filmwiderstand  $R_{Film} = 32,9\Omega$  korrigiert, d. h.  $U|_b = U|_a - I \times R_{Film}$  und  $dU/dI|_b = dU/dI|_a - R_{Film}$ .

ist in Abbildung 4.45 für eine  $dI(U)/dU$ -Kennlinie bei 18 K und 10 T verdeutlicht. Nach der oben ausgeführten Interpretation befand sich die Probe bereits im Normalzustand. Während die unkorrigierte  $dI(U)/dU$ -Kurve noch den Anschein erweckt, die zugrunde liegende Zustandsdichte würde eine *Pseudogap*-artige Unterdrückung aufweisen, zeigen die korrigierten  $dI/dU$ -Daten keinen solchen Effekt, sondern eine V-förmige Leitfähigkeit mit einer thermischen Verschmierung für kleine Spannungen.

<sup>24</sup>In [Alf03] wurde über eine solche Korrektur nicht berichtet.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden insgesamt fünf optimal dotierte Filmproben des  $n$ -dotierten Kupratsupraleiters  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO) auf Bikristallsubstraten untersucht. Die Proben wurden durch Molekularstrahlepitaxie und Mikrostrukturierung hergestellt und hatten im Nullfeld eine Übergangstemperatur  $T_c$  von bis zu 30 K.

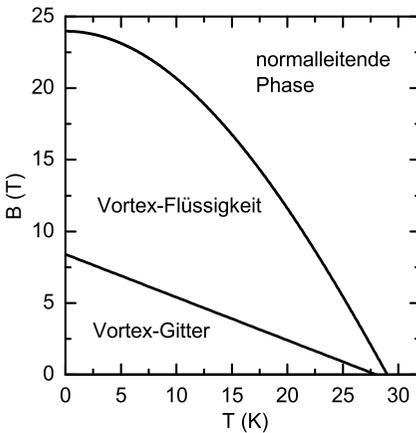
Der Übergang in die normalleitende Phase der LCCO-Dünnschichten im Magnetfeld wurde durch  $\rho(B, T)$ -Messungen bei Temperaturen bis zu 40 K und Feldern bis zu 16 T charakterisiert. Durch die Messung der Quasiteilchen-Leitfähigkeit  $dI(U)/dU$  über Tunnelkontakte, die auf den Bikristallsubstraten durch eine künstliche Korngrenze erzeugt worden waren, konnte die Symmetrie des Ordnungsparameters in LCCO bestimmt werden. Die Beobachtung von gebundenen Zuständen (ABS) bei der Fermi-Energie, die sich in einer erhöhten Leitfähigkeit für  $U = 0$  äußerte (ZBCP), zeigte, dass der Ordnungsparameter in LCCO eine  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie hat.

Neben dem Tunneln von Quasiteilchen wurde an den Korngrenzenkontakten auch das Cooper-Paar-Tunneln untersucht. Dies ergab RCSJ-artige  $I(U)$ -Kennlinien und eine Modulation des kritischen Stroms  $I_c$  in kleinen Magnetfeldern, die auf eine annähernd homogene Stromverteilung entlang der Korngrenze hindeutete. Für Magnetfelder im Bereich einiger  $10 \mu\text{T}$  wurde der kritische Strom vollständig unterdrückt. Für das  $I_c R_n$ -Produkt konnte eine schon für andere Korngrenzenkontakte gefundene Skalierung mit der kritischen Stromdichte  $j_c$  bestätigt werden. Sehr auffällig war, dass

die  $j_c$ -Werte eine Abhängigkeit vom Hersteller der Bikristallsubstrate zeigten. Zwei der Proben waren von einem anderen Hersteller (*S*-Proben) und die Korngrenzenkontakte zeigten hier deutlich kleinere  $j_c$ -Werte im Vergleich zu den anderen drei Proben (*EC*-Proben).

Diese Abhängigkeit konnte auch bei der Untersuchung des Quasiteilchen-Tunnels bestätigt werden. Der oben erwähnte ZBCP wurde nahezu ausschließlich an Korngrenzenkontakten auf den *EC*-Proben beobachtet. Dieser Einfluss der Barrierenqualität auf den ZBCP machte deutlich, dass  $dI(U)/dU$ -Kurven, die keinen ZBCP zeigen, nicht unbedingt auf eine *s*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters hinweisen.

Die Untersuchung des ZBCP auf den  $dI(U)/dU$ -Kurven des Quasiteilchen-Tunnels in hohen Magnetfelder ergab, dass dieser auch als Sonde für den Übergang in die normalleitende Phase im  $B-T$ -Phasendiagramm interpretiert werden kann. Es wurde beobachtet, dass der ZBCP in hohen Feldern



**Abbildung 5.1:**  $B - T$ -Phasendiagramm von LCCO, wie es in dieser Arbeit gefunden wurde. Die Linie zwischen dem Vortex-Gitter und der Vortex-Flüssigkeit entspricht dem resistiv bestimmten kritischen Feld (siehe Abbildung 4.13), die Linie am Übergang in die normalleitende Phase entspricht der Kurve, die aus den Tunnelmessungen erhalten wurde (siehe Abbildung 4.42).

bis zu 16 T bei einer charakteristischen Temperatur  $T_{ZBCP}(B)$  von den  $dI(U)/dU$ -Kurven verschwand und dass diese für höhere Temperaturen die gleiche Form zeigten, wie die  $dI(U)/dU$ -Kurven oberhalb von  $T_c$  im Nullfeld. Dadurch ergab sich ein modifiziertes  $B - T$ -Phasendiagramm, das in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Die durch resistive Messung (d. h.  $\rho(T)$  und  $\rho(B)$  am LCCO-Dünnsfilm) bestimmte Linie des kritischen Feldes wurde hier als Phasengrenze zwischen einem Vortex-Gitter und einer Vortex-Flüssigkeit gedeutet. Extrapoliert auf  $T = 0$  ergibt sich für diese Phasengrenze ein kritisches Feld von etwa 8 T. Dieser Wert wurde bisher als  $B_{c2}(0)$  von LCCO interpretiert. Aus der Beobachtung des ZBCP im

$B-T$ -Phasendiagramm folgt aber, dass der Übergang in die normalleitende Phase erst bei einem viel höheren Feld passiert. Anhand einer numerisch bestimmten  $B_{c2}(T)$ -Kurve, die an die Phasengrenzlinie, bei der der ZBCP verschwand, angepasst wurde, ergab sich  $B_{c2}(0) \approx 24 \text{ T}$ , also der dreifache Wert des resistiv bestimmten kritischen Feldes.

Die Beobachtung, dass sich die supraleitende Phase über einen weitaus größeren Bereich des  $B-T$ -Phasendiagramm erstreckt, als die resistiven Messungen ergeben, hat Konsequenzen für die Existenz einer möglichen *Pseudogap*-Phase in LCCO. Die vorgestellten Messungen der Quasiteilchen-Leitfähigkeit in hohen Feldern zeigten, dass die *Pseudogap*-Phase entweder gar nicht vorhanden ist, oder nur in einen deutlich kleinerem Temperaturbereich existiert, als bisher vermutet.

Der in dieser Arbeit gefundene, hohe Wert für  $B_{c2}(0)$  und die daraus resultierende kleinere Kohärenzlänge würde den Unterschied in diesen Werten, der zwischen den  $n$ -dotierten und den  $p$ -dotierten supraleitenden Kupraten besteht, verringern. Für das  $p$ -dotierte LSCO (optimal dotiert mit  $T_c \approx 40 \text{ K}$ ) wurde z. B. ein resistiv bestimmtes kritisches Feld von etwa  $50 \text{ T}$  gefunden [And99]. Allerdings ist es aufgrund der an LCCO gewonnenen Erkenntnissen durchaus möglich, dass  $B_{c2}$  noch deutlich höher liegt. Solch große Magnetfelder sind jedoch auf der Zeitskala, die für die Messung des ZBCP mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode nötig ist (einige Sekunden), bisher noch nicht realisierbar.

Das  $B-T$ -Phasendiagramm von LSCO lässt sich mit dem ZBCP vorerst also nur knapp unterhalb von  $T_c$  sondieren. Zu diesem Thema werden derzeit in der Gruppe in Tübingen Untersuchungen des Quasiteilchen-Tunnelns an LSCO-Korngrenzenkontakten durchgeführt. Diese zeigen im Nullfeld einen ZBCP mit ähnlichen Eigenschaften wie der bei LCCO beobachtete ZBCP. Experimente in hohen Magnetfeldern werden zeigen, ob die in dieser Arbeit vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes sich auch bei LSCO und möglicherweise noch anderen Kupratsupraleitern anwenden lässt.



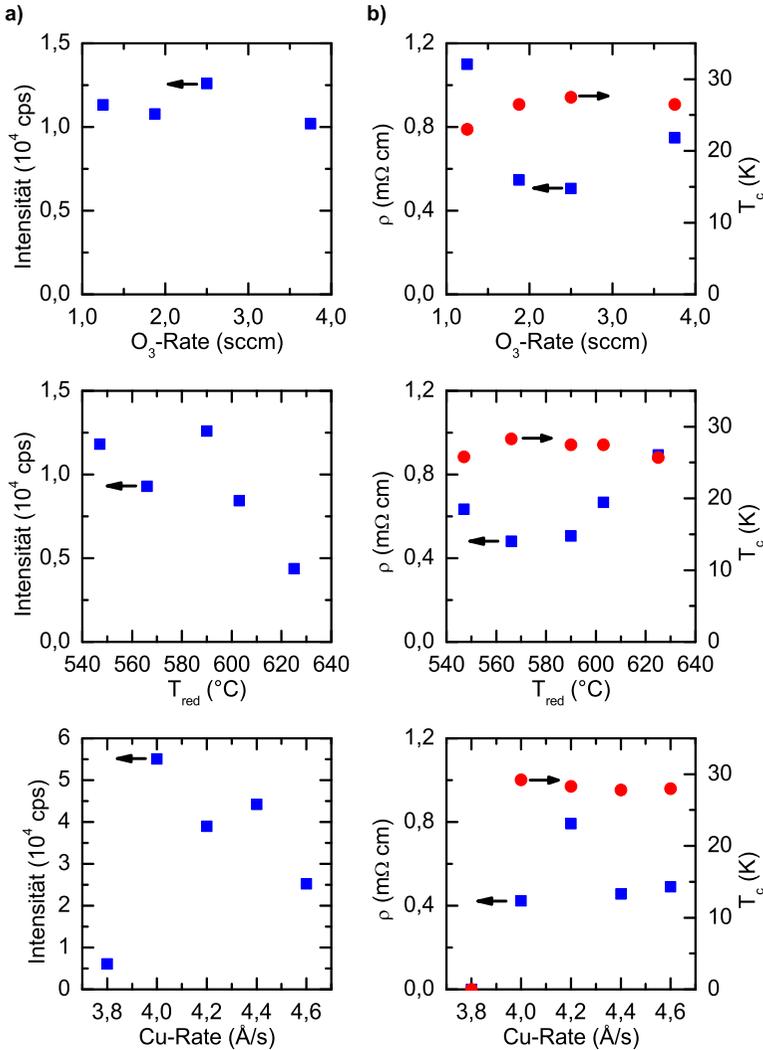
# Anhang A

## MBE-Prozess

Zur Tabelle A.1 und zur Abbildung A.1 siehe Seite 59.

Name	La Rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	Ce Rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	Cu Rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	$T_{sub}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{red}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_{red}$ (min)
Erster MBE-Lauf (August 2004)						
306B 306T	8,3	1,1	4,2	650	555	50
308B 308T	8,3	1,1	4,2	649	581	60
313S 313E	8,3	1,1	4,3	664	585	80
315S 315E	8,3	1,1	4,6	667	578	100
Zweiter MBE-Lauf (Dezember 2004)						
498T	8,2	1,2	4,0	680	564	80
501T	8,1	1,6	4,0	678	559	90

**Tabelle A.1:** Parameter für den MBE-Prozess. Zur Bezeichnung der Proben siehe Tabelle 3.1. Die Ozon-Flussrate war bei allen Proben 2,50 sccm, während die Position der Ozon-Düse beim ersten MBE-Lauf bei 155 mm und beim zweiten MBE-Lauf bei 145 mm lag.

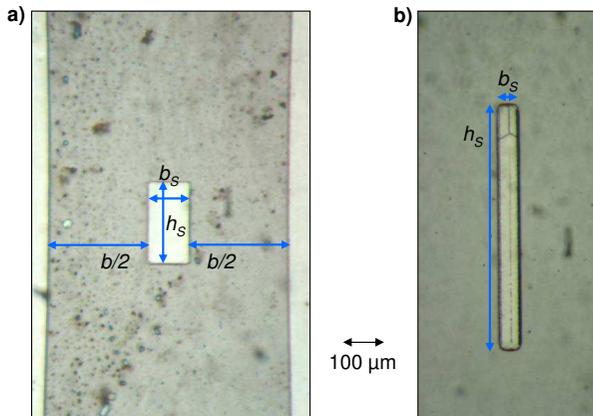


**Abbildung A.1:** Während des zweiten MBE-Laufs optimierten Parameter. **a):** Intensität des (006)-Reflexes der XRD-Messung. **b):** Spezifischer Widerstand  $\rho$  bei Raumtemperatur (Quadrate) und  $T_c$  des Übergangs in die supraleitende Phase (Kreise). Die Pfeile zeigen jeweils die optimalen Parameter an.

# Anhang B

## Maskengeometrie

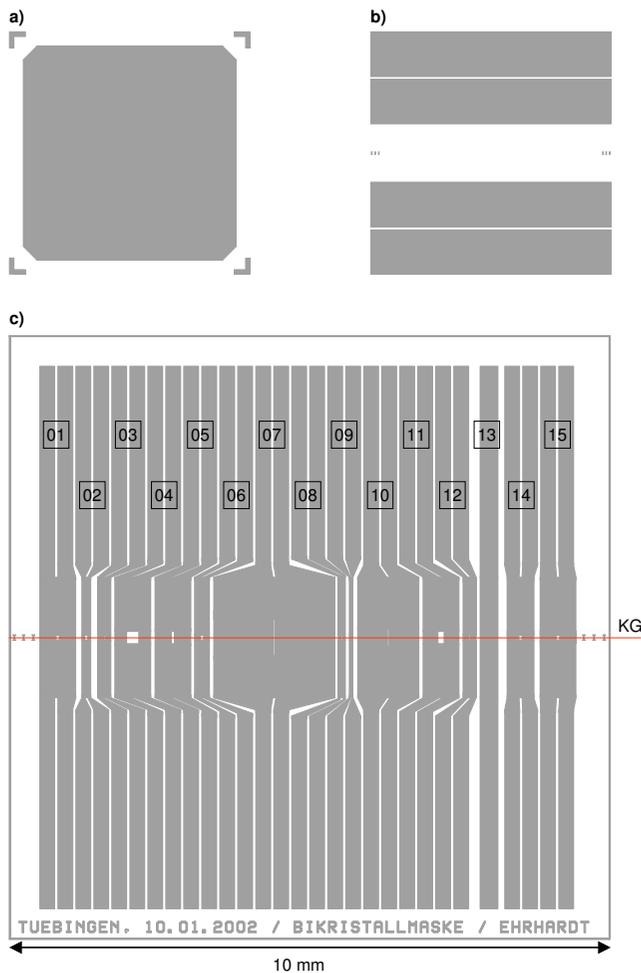
Zur Tabelle B.1 und den Abbildungen B.2-B.3 siehe Seite 63. Das Design für die Bikristall-Masken wurde von K. Ehrhardt erstellt [Ehr02], während das Design für die Tetrakristall-Masken von B. Chesca stammt. Die Abbildung B.1 zeigt exemplarisch zwei SQUIDs auf den Bikristall- und den Tetrakristall-Proben. Im Fall des Tetrakristalls sind im SQUID-Loch die Korngrenzen und der Tetrakristall-Punkt zu erkennen.



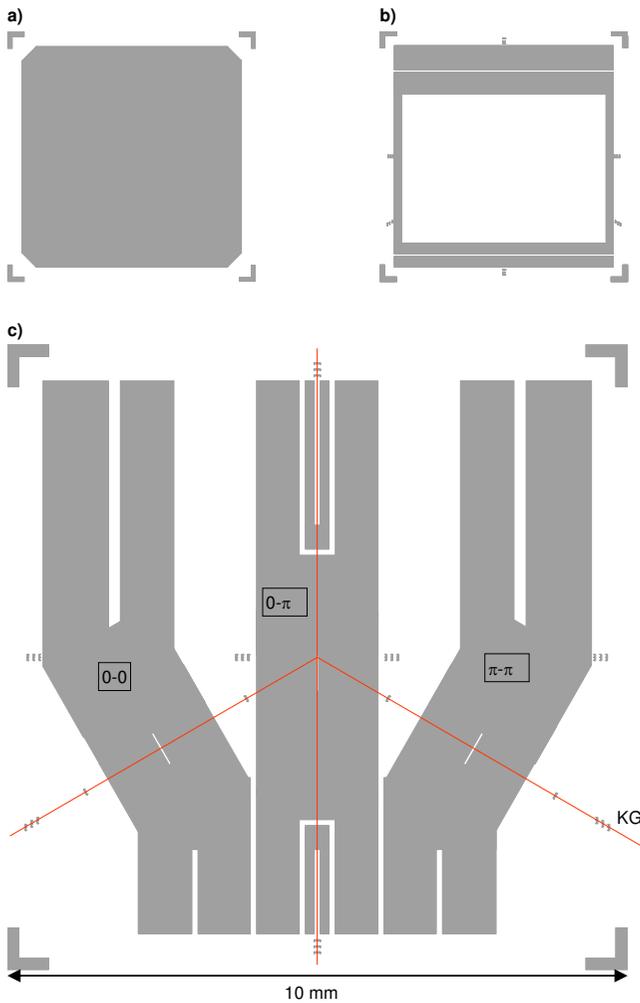
**Abbildung B.1:** Zur Geometrie der SQUIDs: **a)** Bikristall-Probe (gezeigt ist ein Ausschnitt des SQUID S11) und **b)** Tetrakristall-Probe (gezeigt ist ein Ausschnitt des  $0-\pi$ -SQUID). Zu den Dimensionen siehe Tabelle B.1.

SQUID	Kontakt- breite $b$ ( $\mu\text{m}$ )	Kontakt- fläche $A$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2$ )	SQUID-Loch $b_S \times h_S$ ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ )	SQUID-Loch Fläche $A_S$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2$ )
Bikristalle				
S01	$2 \times 275$	4,95	$50 \times 76$	38
S02	$2 \times 50$	0,9	$50 \times 76$	38
S03	$2 \times 100$	1,8	$20 \times 76$	15,2
S04	$2 \times 200$	3,6	$200 \times 200$	400
S05	$2 \times 275$	4,95	$50 \times 200$	100
S06	$2 \times 100$	1,8	$50 \times 76$	38
S07	$2 \times 1000$	18	$20 \times 600$	120
S08	$2 \times 50$	0,9	$20 \times 76$	15,2
S09	$2 \times 20$	0,36	$20 \times 76$	15,2
S10	$2 \times 500$	9	$20 \times 300$	60
S11	$2 \times 250$	18	$100 \times 200$	200
S12	$2 \times 100$	1,8	$20 \times 24$	4,8
S13	$1 \times 150$	Brücke		
S14	$2 \times 200$	3,6	$50 \times 76$	38
S15	$2 \times 275$	4,95	$50 \times 76$	38
Tetrakristalle				
0-0				
0- $\pi$				
$\pi$ - $\pi$	$2 \times 1000$	18	$50 \times 600$	300

**Tabelle B.1:** Geometrische Parameter der SQUID-Kontakte (siehe Abbildung B.1) auf den Bikristall- (siehe Abbildung B.2) und den Tetrakristall-Proben (siehe Abbildung B.3).



**Abbildung B.2:** Masken für die optische Lithographie der Bikristalle: **a)** Rand-Maske, **b)** Goldkontakt-Maske und **c)** SQUID-Maske. Die Masken von a) und b) sind in Bezug auf Maske c) im Maßstab 1:2,5 dargestellt. An der Maske c) ist die verwendete Nummerierung der SQUIDs gezeigt (siehe Tabelle B.1). Die Lage der Korngrenze (KG) ist durch eine Linie gekennzeichnet.



**Abbildung B.3:** Masken für die optische Lithographie der Tetrakristalle: **a)** Rand-Maske, **b)** Goldkontakt-Maske und **c)** SQUID-Maske. Die Masken von a) und b) sind in Bezug auf Maske c) im Maßstab 1:2,5 dargestellt. An der Maske c) ist die verwendete Nummerierung der SQUIDS gezeigt (siehe Tabelle B.1). Die Lage der Korngrenzen (KG) ist durch Linien gekennzeichnet.

# Anhang C

## Kenngrößen der LCCO-Korngrenzenkontakte

In den folgenden Tabellen C.1–C.3 sind die Kenngrößen zur Beschreibung der  $dI(U)/dU$ -Charakteristik im Nullfeld bei 4,2 – 5 K aufgeführt. Alle Messungen erfolgten im Hochfeldkryostaten. Die Parameter  $G_0$  und  $g$  gelten für die Parabelnäherung der  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $|U| < 3$  mV.  $R_A$  gibt den Flächenwiderstand an mit  $R_A = R \cdot A$  (dabei ist  $R$  der Widerstand oberhalb der Kohärenzmaxima bei  $U = \pm 15$  mV und  $A$  die Fläche des Kontakts, siehe Tabelle B.1).

	313S		315S	
	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )
S05	11,1	400	26,0	2000
S06	1,7	75	9,0	250
S08	*		*	
S09	0,58	20	0,1	42

**Tabelle C.1:** Parameter der Parabelfits für die LCCO-Korngrenzenkontakte auf den S-Proben, siehe Seite 151. Für die Kontakte mit \* war keine Parabelnäherung möglich.

	308B		313E		315E	
	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )
S03	11,2	1700	-	-	-	-
S04	26,0	5100	-	-	-	-
S05	38,0	9300	166	35000	99,0	12500
S06	11,0	2200	31,0	4,6	29,0	2100
S08	5,9	1000	9,0	1,6	7,6	600
S09	9,0	210	4,8	0,38	6,4	830
S12	17,1	2800	-	-	-	-
S14	47,0	6100	38,0	6,0	35,0	4000

**Tabelle C.2:** Parameter der Parabelfits für die LCCO-Korngrenzenkontakte auf den *EC*-Proben, siehe Seite 151. Die Kontakte mit - waren kurzgeschlossen und konnten daher nicht untersucht werden.

	313S	315S	313E	315E	308B
	$R_A$ ( $\mu\Omega \text{ cm}^2$ )				
S03	-	-	-	-	26
S04	-	-	-	-	14
S05	184	41	3	9	13
S06	667	147	18	32	34
S08	433	214	13	32	24
S09	192	253	14	12	19
S12	-	-	-	-	15
S14	-	-	12	18	12
$\Sigma$	$369 \pm 230$	$164 \pm 93$	$12 \pm 2$	$21 \pm 11$	$19 \pm 8$

**Tabelle C.3:** Flächenwiderstand  $R_A$  der LCCO-Korngrenzenkontakte auf den *S*-Proben und den *EC*-Proben, siehe Seite 151. Die Kontakte mit - waren kurzgeschlossen und konnten daher nicht untersucht werden.

# Anhang D

## Messdaten aus Garching

In den Tabellen D.1-D.7 sind die aus den  $dI(U)/dU$ -Messungen am Kontakt 315E-S09 bestimmten Parameter gezeigt (siehe Abschnitt 4.2.3):  $R_F$  ist der Filmwiderstand,  $a + b \cdot |U|$  der Fit für  $|U| > 5$  mV,  $G_0 + g \cdot U^2$  der Fit für  $|U| < 3$  mV und  $A_{ZBCP}$  die Fläche des ZBCP.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	37,4	16,89	0,778	16,43	225	4,037
6	37,2	17,04	0,772	16,68	200	3,544
7	37,0	17,08	0,772	17,00	166	2,849
8	36,8	17,02	0,778	17,22	152	2,345
9	36,5	17,31	0,759	17,40	136	1,815
10	36,3	17,28	0,765	17,55	135	1,320
11	36,0	17,16	0,770	17,70	128	0,970
12	35,6	17,42	0,749	17,80	115	0,685
13	35,3	17,01	0,774	17,94	112	0,473
14	34,9	17,10	0,768	18,08	110	0,234
15	34,5	17,01	0,773	18,22	105	0,224
16	34,0	17,29	0,756	18,37	101	0,128
17	33,5	17,08	0,771	18,55	95	0,046
18	32,9	17,11	0,769	18,73	88	-0,022

**Tabelle D.1:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 10 T, siehe Seite 153.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	38,5	16,72	0,788	16,61	203	3,332
6	38,3	16,86	0,785	16,84	180	3,159
7	38,0	16,68	0,793	17,12	152	2,445
8	37,6	16,88	0,773	17,27	135	1,914
9	37,4	16,79	0,781	17,46	125	1,439
10	37,1	17,00	0,771	17,60	118	1,041
11	36,9	16,95	0,781	17,73	118	0,770
12	36,6	17,06	0,777	17,83	118	0,643
13	36,1	17,00	0,769	17,90	118	0,417
14	35,8	17,07	0,772	18,02	118	0,534
15	35,4	16,91	0,784	18,25	108	0,112
16	34,8	17,05	0,769	18,38	96	0,094
17	34,2	16,93	0,774	18,52	94	0,017
18	33,7	17,05	0,772	18,74	88	0,001

**Tabelle D.2:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 11 T, siehe Seite 153.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	39,2	16,49	0,792	16,62	190	3,169
6	38,9	16,49	0,791	16,90	160	2,663
7	38,7	16,59	0,788	17,12	145	2,056
8	38,5	16,97	0,772	17,28	138	1,767
9	38,2	16,79	0,783	17,48	125	1,010
10	37,9	17,02	0,768	17,55	125	0,929
11	37,5	16,86	0,771	17,64	120	0,620
12	37,2	16,77	0,779	17,76	118	0,388
13	36,8	16,68	0,779	17,88	108	0,254
14	36,4	17,13	0,756	18,02	105	0,129
15	36,0	17,00	0,766	18,19	99	0,061
16	35,4	16,92	0,767	18,33	93	-0,020
17	34,8	17,05	0,760	18,48	86	-0,012
18	34,2	17,11	0,761	18,66	87	-0,020

**Tabelle D.3:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 12 T, siehe Seite 153.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	40,0	16,04	0,827	16,70	190	2,791
6	39,7	16,40	0,807	17,00	160	2,261
7	39,4	16,32	0,809	17,14	150	1,964
8	39,2	16,48	0,806	17,28	150	1,574
9	38,8	16,54	0,793	17,37	140	1,223
10	38,6	16,63	0,796	17,54	135	0,824
11	38,3	16,79	0,785	17,70	115	0,451
12	38,0	16,83	0,787	17,81	118	0,340
13	37,5	16,72	0,784	17,90	110	0,213
14	37,1	16,93	0,773	18,00	110	0,347
15	36,7	16,65	0,795	18,23	95	0,017
16	36,1	16,89	0,778	18,36	88	-0,002
17	35,5	16,93	0,777	18,55	85	-0,002
18	34,8	16,76	0,788	18,68	88	-0,001

**Tabelle D.4:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 13 T, siehe Seite 153.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	40,7	16,25	0,824	16,82	180	2,412
6	40,4	16,39	0,812	17,00	160	1,945
7	40,1	16,30	0,815	17,22	130	1,481
8	39,8	16,61	0,795	17,35	128	1,008
9	39,7	16,47	0,815	17,52	125	0,782
10	39,4	16,61	0,809	17,64	122	0,516
11	39,0	16,45	0,811	17,66	120	0,526
12	39,8	16,49	0,819	17,86	115	0,225
13	38,4	16,40	0,823	17,99	110	0,161
14	38,0	16,74	0,805	18,16	102	0,000
15	37,5	16,82	0,800	18,30	97	0,007
16	36,8	16,93	0,786	18,39	97	0,009
17	36,1	16,75	0,793	18,54	93	0,012
18	35,4	16,78	0,795	18,69	94	0,018

**Tabelle D.5:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 14 T, siehe Seite 153.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	41,4	16,15	0,829	16,80	175	2,251
6	41,2	16,13	0,833	17,01	160	1,763
7	40,9	16,40	0,813	17,20	141	1,264
8	40,7	16,59	0,808	17,35	130	0,968
9	40,4	16,47	0,812	17,48	127	0,607
10	40,0	16,31	0,814	17,52	127	0,480
11	39,7	16,45	0,809	17,62	121	0,367
12	39,3	16,43	0,806	17,75	115	0,175
13	39,0	16,46	0,813	17,92	114	0,155
14	38,5	16,73	0,794	18,09	100	-0,017
15	38,0	16,81	0,790	18,23	96	-0,001
16	37,4	16,71	0,796	18,38	92	-0,030
17	36,8	16,81	0,797	18,55	88	-0,021
18	36,0	16,83	0,794	18,70	85	-0,013

**Tabelle D.6:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 15 T, siehe Seite 153.

$T$ (K)	$R_{Film}$ ( $\Omega$ )	$a$ (mA/V)	$b$ (A/V <sup>2</sup> )	$G_0$ (mA/V)	$g$ (A/V <sup>3</sup> )	$A_{ZBCP}$ ( $\mu$ A)
5	42,0	16,04	0,838	16,86	177	1,819
6	41,8	16,08	0,839	17,07	155	1,472
7	41,5	16,15	0,831	17,23	140	0,970
8	41,3	16,11	0,838	17,35	135	0,827
9	41,0	16,41	0,819	17,50	125	0,396
10	40,7	16,19	0,832	17,57	120	0,381
11	40,3	16,43	0,812	17,64	120	0,382
12	40,0	16,36	0,821	17,83	109	0,005
13	39,6	16,34	0,822	17,95	106	-0,063
14	39,1	16,74	0,796	18,07	101	-0,033
15	38,6	16,50	0,814	18,21	98	-0,028
16	38,0	17,00	0,786	18,37	93	-0,027
17	37,2	16,45	0,810	18,50	90	0,014
18	36,4	16,63	0,803	18,67	87	0,028

**Tabelle D.7:** Parameter der  $dI(U)/dU$ -Messung bei 16 T, siehe Seite 153.

In den Abbildungen D.1-D.7 sind die  $dI(U)/dU$ -Messungen bei Magnetfeldern von 10 T bis 16 T für  $5 \text{ K} \leq T \leq 18 \text{ K}$  am Kontakt 315E-S09 in Garching gezeigt. Die Kurven für  $T > 5 \text{ K}$  wurden zur besseren Anschauung jeweils um  $2 \text{ mA/V}$  nach oben verschoben. Die  $dI(U)/dU[T]$ -Kurve, bei der kein ZBCP mehr auf den Kennlinien sichtbar ist, ist mit einem Pfeil markiert. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils einen linearen Fit Form  $f = a + b \cdot |U|$  für  $|U| > 5 \text{ mV}$  mit den Parametern  $a$  und  $b$  aus den Tabellen D.1-D.7.

Die Abbildungen D.8-D.14 zeigen: **a)** eine vergrößerte Darstellung der  $dI(U)/dU$  im Bereich des ZBCP zusammen mit einem Parabelfit der Form  $G(U) = G_0 + g \cdot U^2$  (durchgezogene Linie) für  $|U| \leq 3 \text{ mV}$  (Werte für  $G_0$  und  $g$  siehe Tabellen D.1-D.7), **b)** die Differenz von  $dI(U)/dU$  und dem jeweiligen Parabelfit aus a) und **c)** die Fläche  $A_{ZBCP}$  der Kurven aus b), zusammen mit einem linearen Fit an die  $A_{ZBCP}(T)$ -Kurve mit  $A_{ZBCP} > 0$  (durchgezogene Linie) und dem Fehlerbereich des Fits (gepunktete Linien).

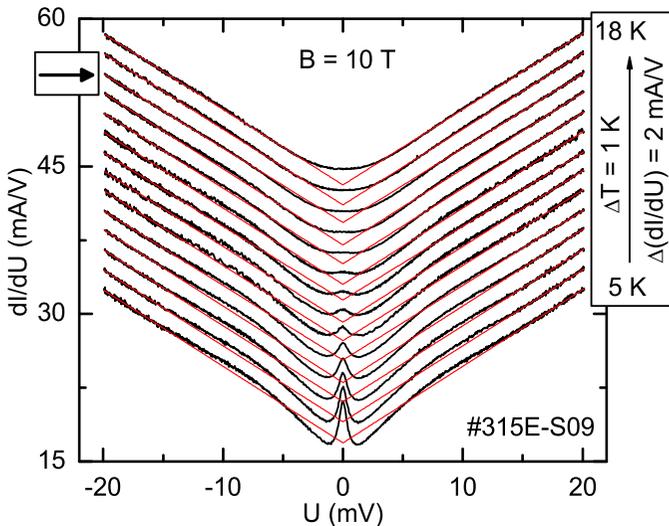


Abbildung D.1:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 10 \text{ T}$ , siehe Seite 157.

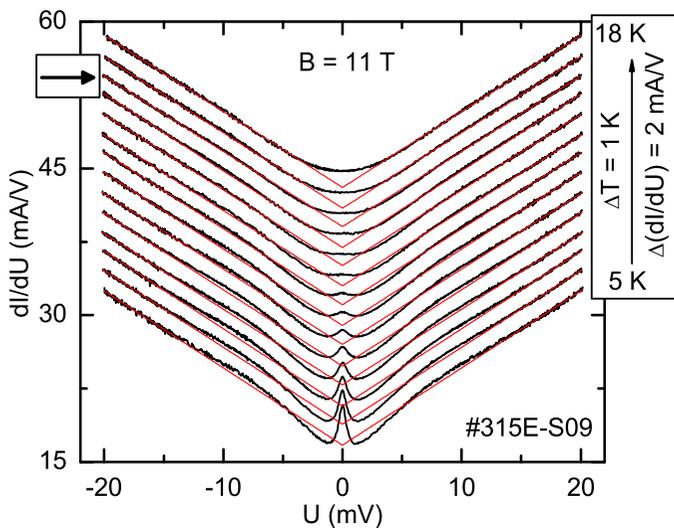


Abbildung D.2:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 11$  T, siehe Seite 157.

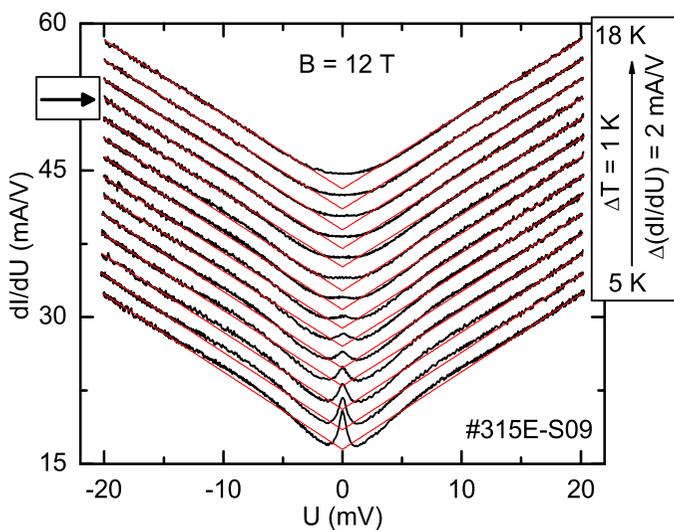


Abbildung D.3:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 12$  T, siehe Seite 157.

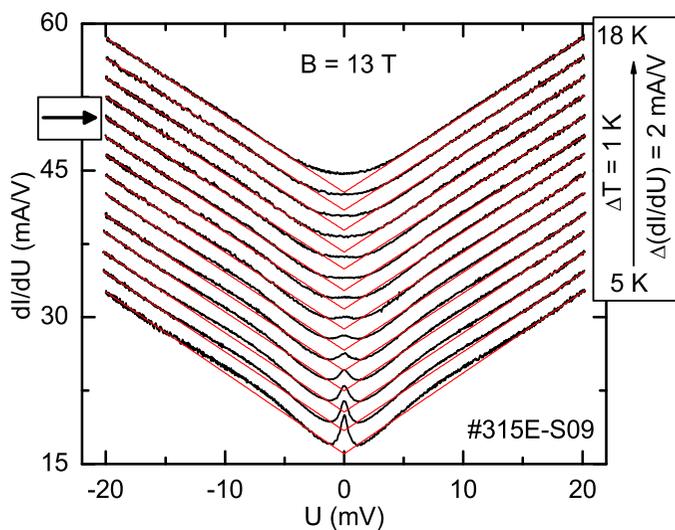


Abbildung D.4:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 13$  T, siehe Seite 157.

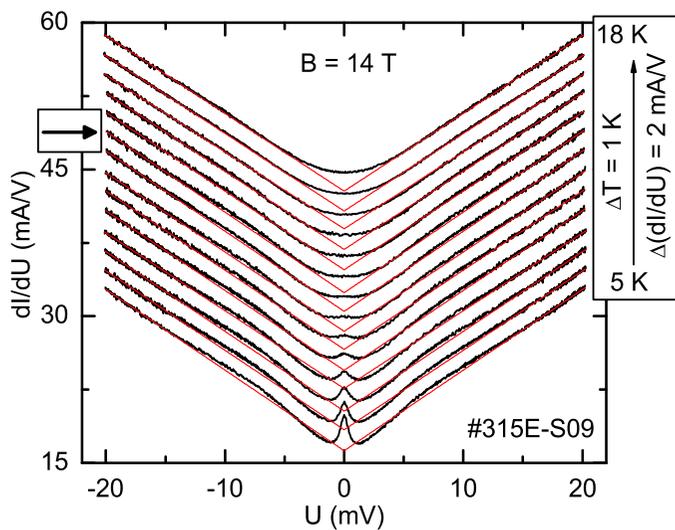


Abbildung D.5:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 14$  T, siehe Seite 157.

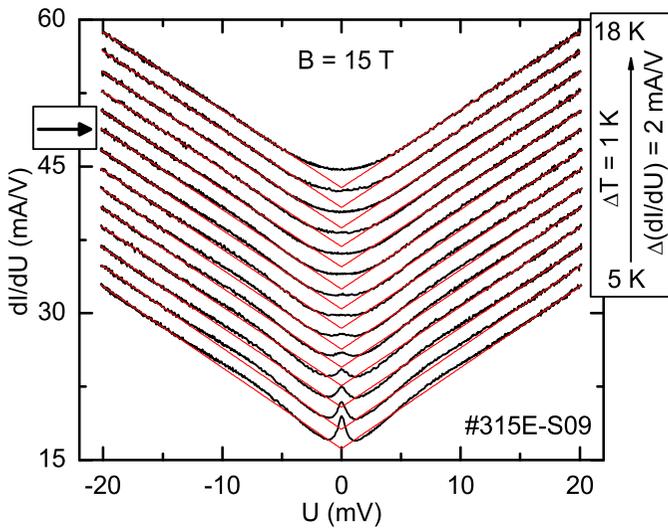


Abbildung D.6:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 15$  T, siehe Seite 157.

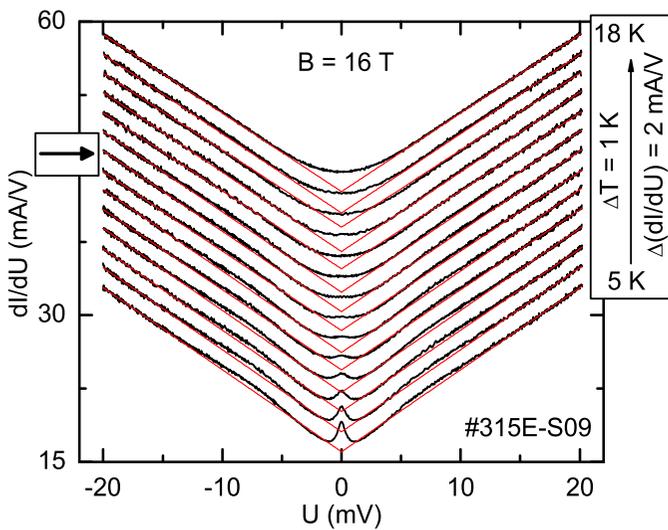


Abbildung D.7:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 16$  T, siehe Seite 157.

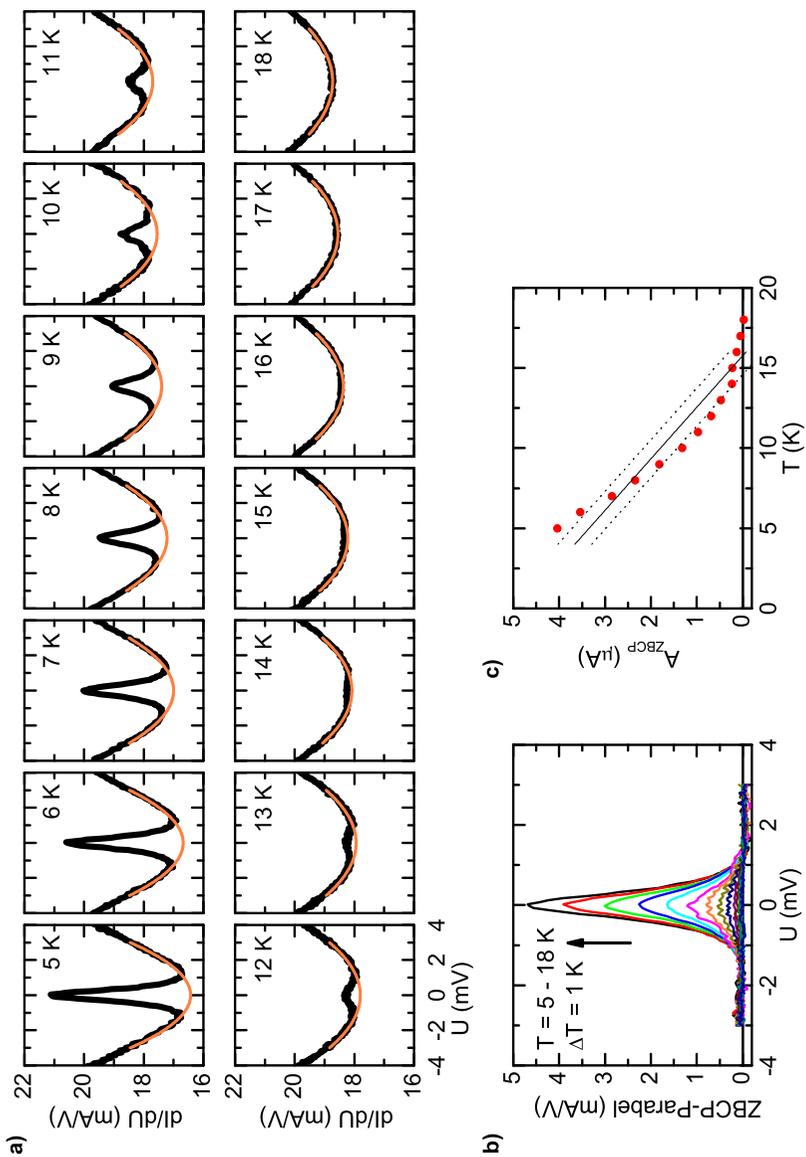
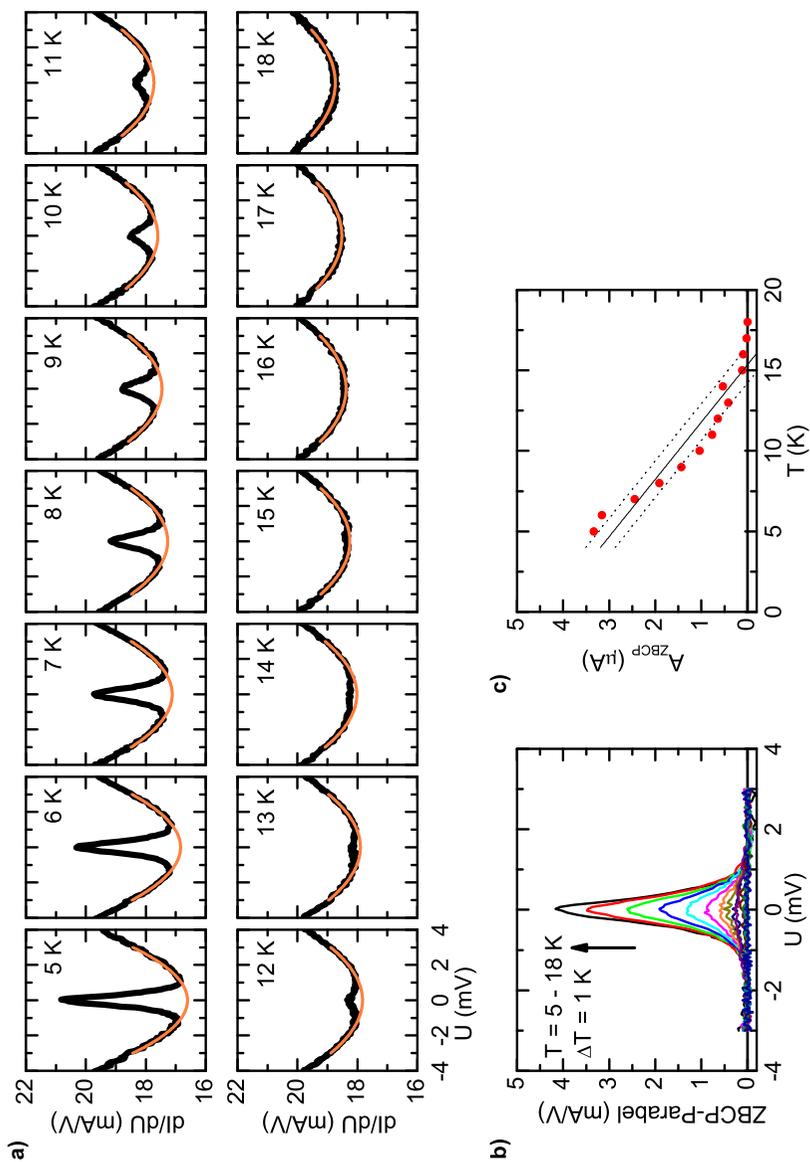


Abbildung D.8:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 10$  T, siehe Seite 157.



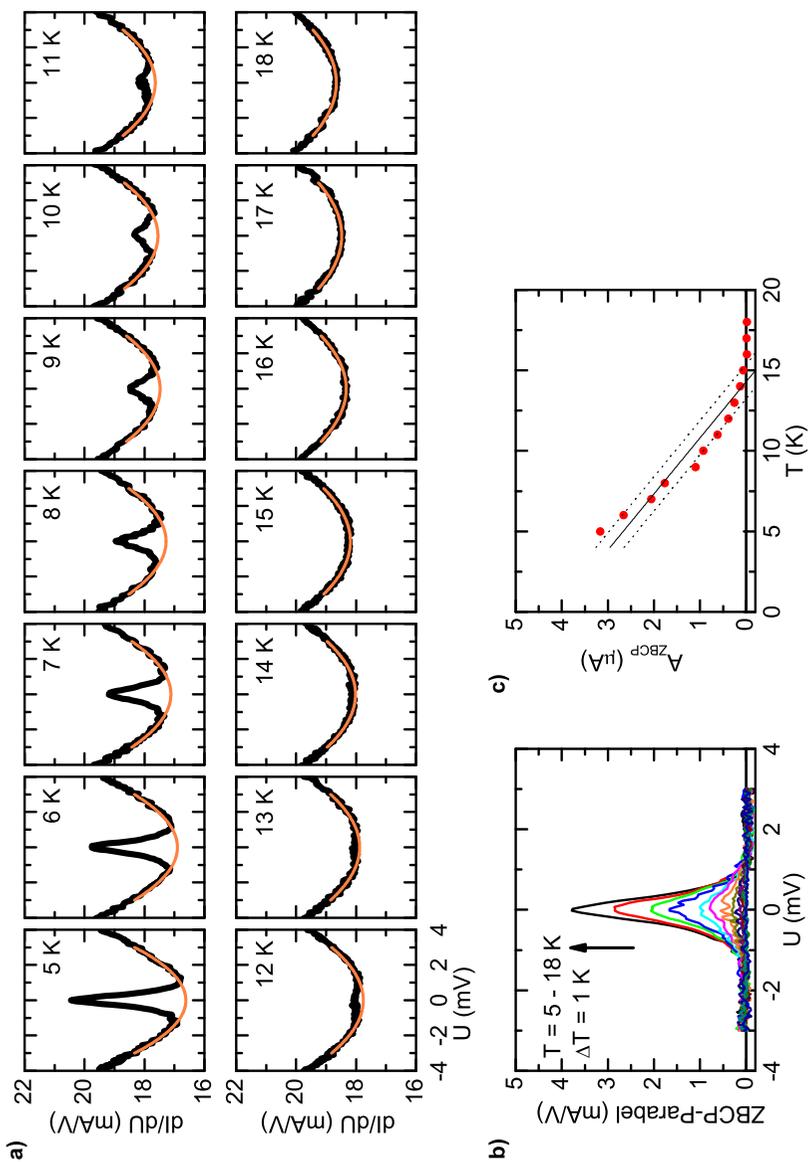


Abbildung D.10:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 12$  T, siehe Seite 157.

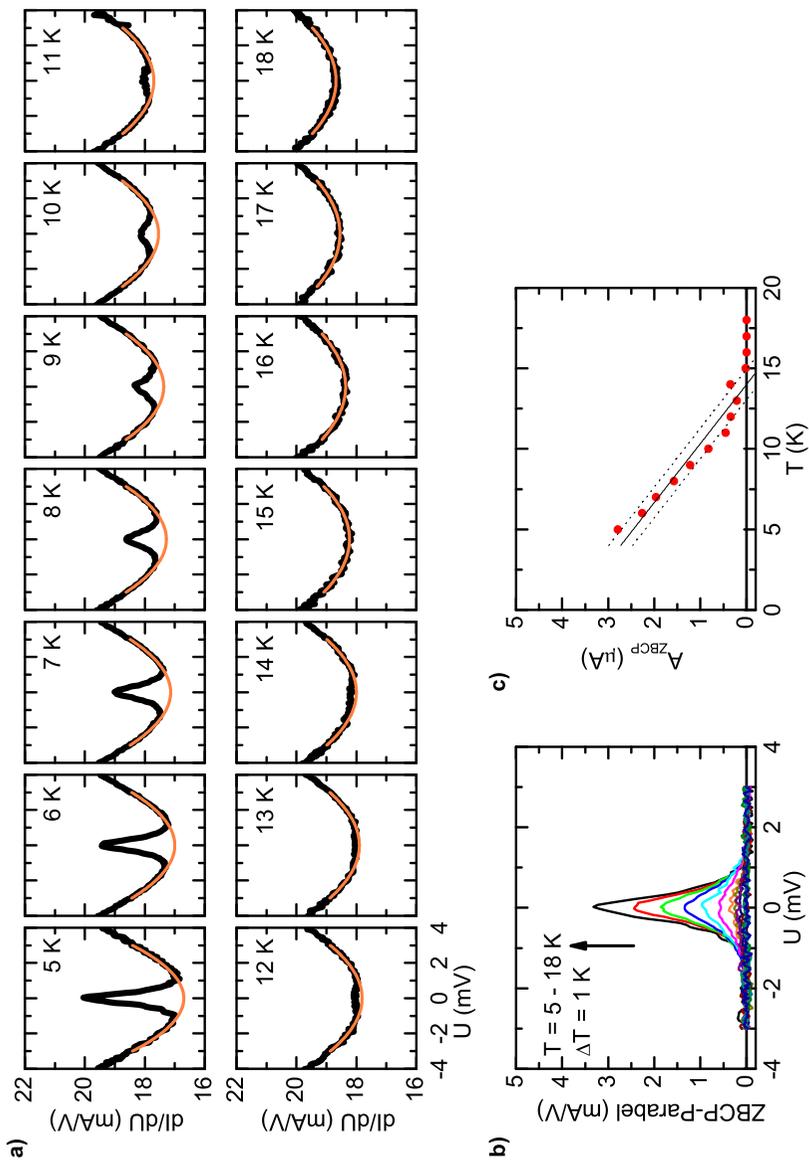


Abbildung D.11:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 13$  T, siehe Seite 157.

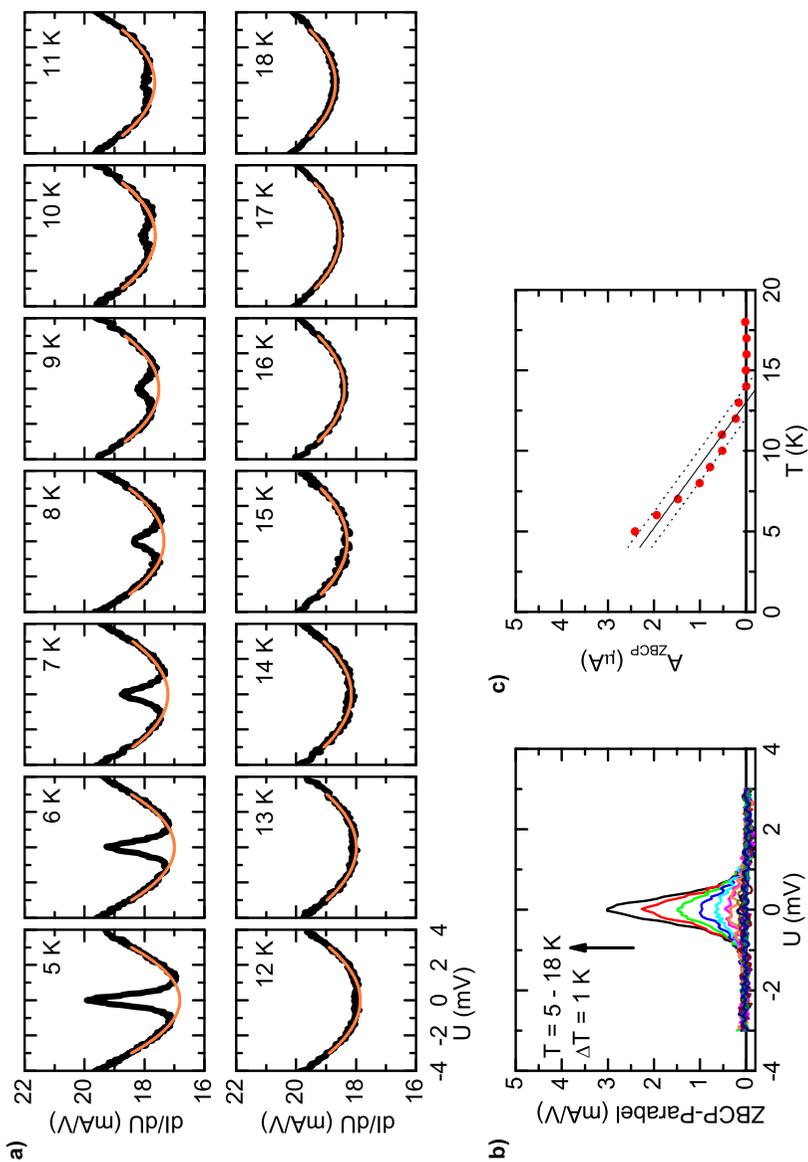


Abbildung D.12:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 14$  T, siehe Seite 157.

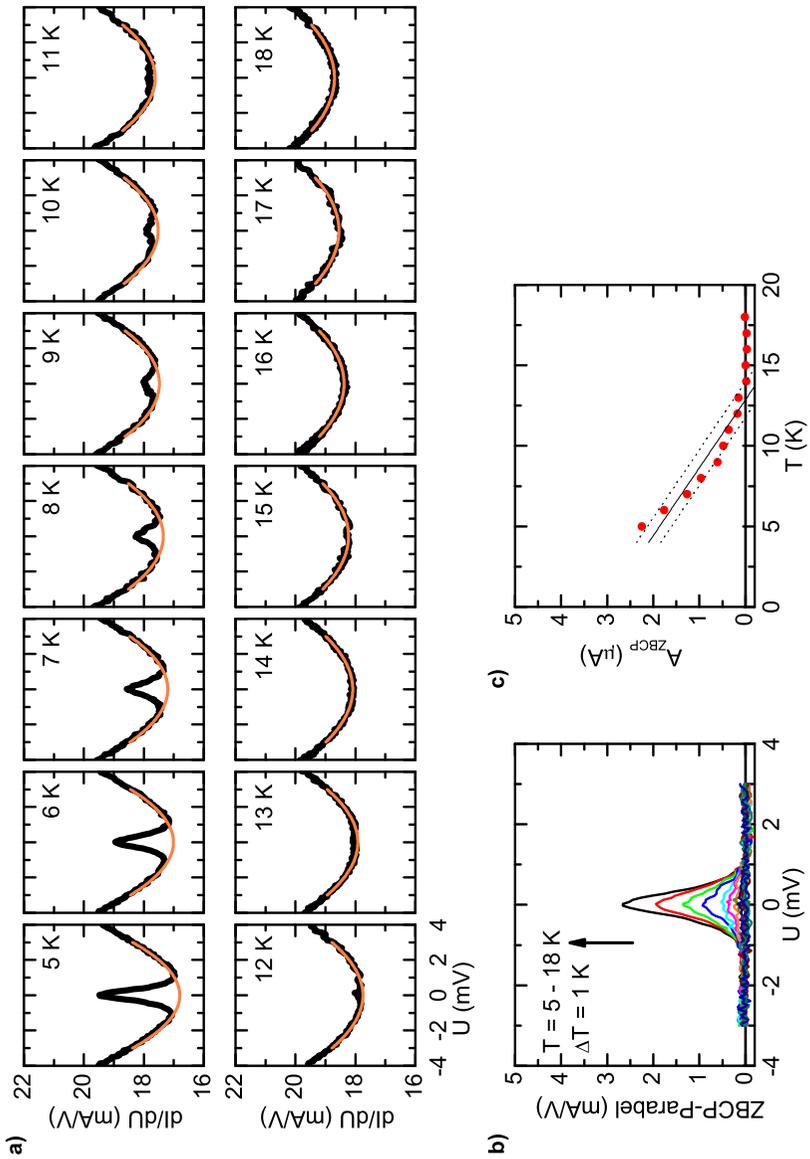


Abbildung D.13:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 15$  T, siehe Seite 157.

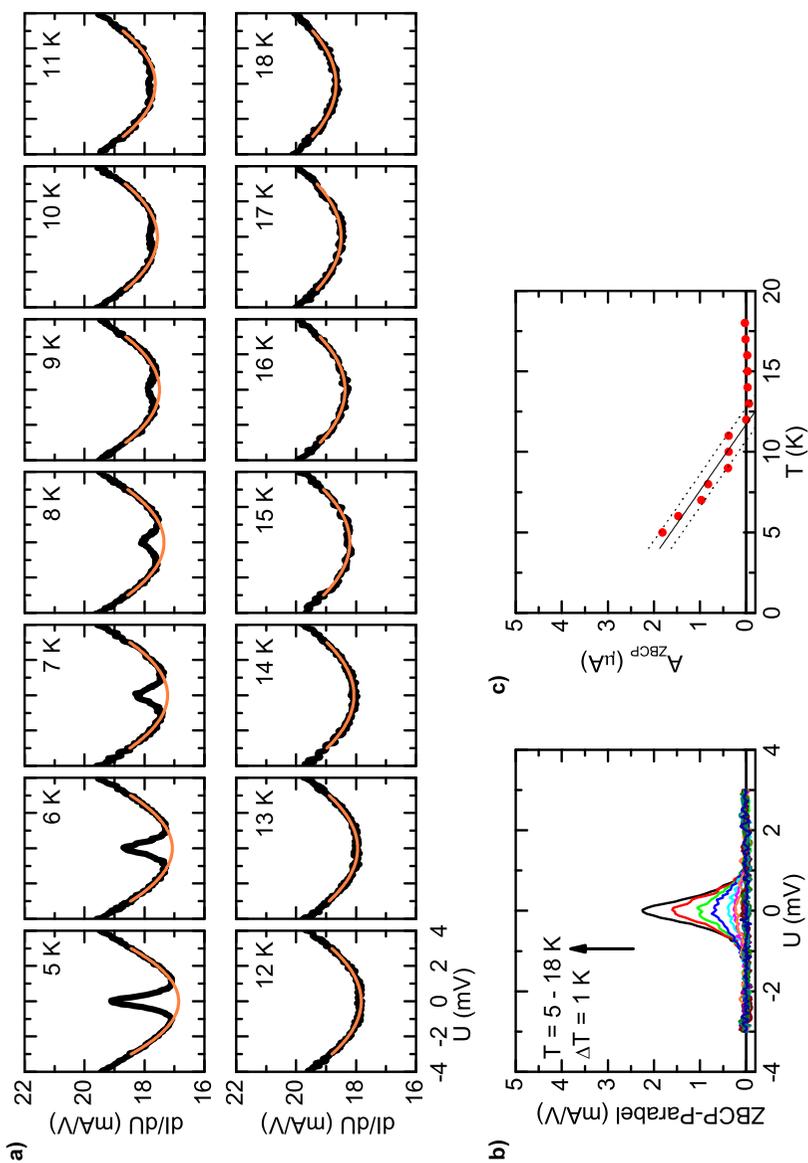


Abbildung D.14:  $dI(U)/dU$ -Kurven für  $B = 16$  T, siehe Seite 157.



# Anhang E

## Formeln

### $B_{c2}(T)$ in der Ginzburg-Landau-Theorie

Im Folgenden wird die Herleitung der Gleichung (2.7) für  $B_{c2}(T)$  aus der Ginzburg-Landau-Theorie erläutert. Diese Herleitung orientiert sich an [Tin96, Kap. 4]. Ausgangspunkt ist die erste Ginzburg-Landau-Gleichung:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e^* \vec{A} \right)^2 \psi = 0.$$

Für  $|\psi|^2 \ll \psi_\infty$ , was für große Felder  $B \lesssim B_{c2}$  gerechtfertigt ist, kann der Term  $\beta|\psi|^2\psi$  vernachlässigt werden<sup>1</sup> und man erhält die linearisierte Ginzburg-Landau-Gleichung:

$$\left( \frac{\vec{\nabla}}{i} - \frac{2\pi}{\Phi_0} \vec{A} \right)^2 \psi = \frac{\psi}{\xi^2(T)}.$$

Hier ist  $\Phi_0 = h/e^*$ . Zudem wurde die Definition der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|}$  benutzt. Nun wird ein äußeres Magnetfeld  $B$  in  $z$ -Richtung betrachtet (mit dem Vektorpotential  $A_y = B \cdot x$ ) und

---

<sup>1</sup> $\psi_\infty = -\alpha/\beta$  entspricht dem  $\psi$ , bei dem die freie Energie des supraleitenden Zustands minimal wird. Dieses  $\psi$  wird tief im Inneren eines Supraleiters ohne den Einfluss eines äußeren Feldes erreicht.

in die linearisierte Ginzburg-Landau-Gleichung eingesetzt:

$$\left(-\vec{\nabla}^2 - \frac{\vec{\nabla}}{i} \frac{2\pi}{\Phi_0} \vec{A} + \frac{2\pi^2}{\Phi_0} \vec{A}^2\right) \psi = \frac{\psi}{\xi^2(T)} \quad \text{und mit } \vec{A} = B \cdot x \vec{e}_y \text{ folgt}$$

$$\left(-\vec{\nabla}^2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} i B x \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{2\pi B}{\Phi_0}\right)^2 x^2\right) \psi = \frac{\psi}{\xi^2(T)}.$$

Es wird nun eine Lösung der Form  $\psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x)$  angenommen, da in der letzten Gleichung nur eine Abhängigkeit in  $x$  vorliegt. Mit diesem  $\psi$  gilt für die linearisierte Ginzburg-Landau-Gleichung:

$$-\frac{\psi}{f(x)} f''(x) - k_y^2 \psi - k_z^2 \psi - \frac{2\pi}{\Phi_0} B x k_y \psi + \left(\frac{2\pi B}{\Phi_0}\right)^2 x^2 \psi = \frac{\psi}{\xi^2(T)}$$

$$\Rightarrow -f''(x) + \left(\frac{2\pi B}{\Phi_0}\right)^2 (x - x_0)^2 f(x) = \left(\frac{1}{\xi^2(T)} - k_z^2\right) f(x).$$

Im letzten Schritt wurde die Abkürzung  $x_0 = \frac{k_y \Phi_0}{2\pi B}$  benutzt. Nun wird die Gleichung mit  $\hbar^2/2m^*$  multipliziert:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} f''(x) + \frac{m}{2} \left(\frac{2e^* B}{m}\right)^2 (x - x_0)^2 f(x) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{\xi^2(T)} - k_z^2\right) f(x).$$

Diese Gleichung entspricht der Schrödinger-Gleichung  $Hf = Ef$  eines harmonischen Oszillators mit dem Hamiltonoperator  $H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{dr}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2$ . Für die Eigenfrequenz  $\omega$  und für die Eigenwerten  $E$  gilt  $\omega = \frac{2e^* B}{m^*}$  und  $E = \frac{1}{\xi^2(T)} - k_z^2$ . Die Eigenwerte des harmonischen Oszillators sind:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{\xi^2(T)} - k_z^2\right) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \frac{2e^* B}{m^*}.$$

Damit gilt für  $B$ :

$$B = \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{1}{2n + 1} \left(\frac{1}{\xi^2(T) - k_z^2}\right).$$

Der maximale Wert für  $B = B_{c2}$  ergibt sich für  $n = 0$  und  $k_z^2 = 0$  und es folgt die Gleichung (2.7):

$$B_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi^2(T)}.$$

## $B_{c2}(T)$ in der quasiklassischen Theorie

In diesem Abschnitt wird die Herleitung der  $B_{c2}(T)$ -Kurve für einen Supraleiter mit einer zylindrischen Fermi-Fläche aus Abbildung 4.42 dargestellt. Diese Berechnungen wurden von Herrn N. Schopohl durchgeführt [Rie91, Dah03]. Im Folgenden wird das Magnetfeld  $B^*$  benutzt, für das gilt:

$$B^* = \frac{\Phi_0}{\xi_0^2} \text{ mit } \xi_0 = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T_c}}.$$

Dabei ist  $\Phi_0 = h/2e$  das Flussquant und  $\xi_0$  die BCS-Kohärenzlänge. Ausgangspunkt ist die linearisierte *gap*-Gleichung in der quasiklassischen Darstellung für einen zweidimensionalen  $d$ -Wellen-Supraleiter mit einer zylindrischen Fermi-Fläche:

$$-\ln \frac{T}{T_c} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta [2 \cos^2(2\theta)] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-s^2} \frac{s^2}{(n+\frac{1}{2}) [s^2 + \frac{B^*}{B_{c2}(T)} (\frac{T}{T_c})^2 (n+\frac{1}{2})^2]}.$$
 (E.1)

Das Integral über  $\theta$  ergibt 1, so dass die *gap*-Gleichung (E.1) für  $s$ -Wellen- und  $d$ -Wellen-Symmetrie gleich ist. Um aus dem impliziten Zusammenhang  $B_{c2}(T)$  numerisch zu bestimmen, wird die Gleichung (E.1) weiter umgeformt. Dazu wird folgende Identität benutzt:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+\frac{1}{2}) [a^2 + (n+\frac{1}{2})^2]} = \frac{\operatorname{Re} [\psi(\frac{1}{2} + ia) - \psi(\frac{1}{2})]}{a^2}.$$
 (E.2)

Dies lässt sich durch einige algebraische Umformungen zeigen. In Gleichung (E.2) ist  $\psi(z)$  die komplexe Digamma-Funktion, für die gilt<sup>2</sup>:

$$\psi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+z} \right) - \gamma.$$
 (E.3)

Dabei ist  $\gamma = 0,5772\dots$  die Eulersche-Konstante. Mit  $a^2 = (s \cdot \frac{T_c}{T})^2 \frac{B_{c2}(T)}{B^*}$  folgt für die *gap*-Gleichung:

$$-\ln \frac{T}{T_c} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-s^2} \operatorname{Re} \left[ \psi \left( \frac{1}{2} + is \cdot \sqrt{\frac{B_{c2}(T) T_c}{B^* T}} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} \right) \right].$$
 (E.4)

<sup>2</sup>Die Gleichung (E.3) ist gültig für  $z \neq 0, -1, -2, \dots$ , vgl. *Digital Library of Mathematical Functions* (<http://dlmf.nist.gov/Contents/GA/7/>).

Aus der Gleichung (E.4) konnte numerisch eine  $\frac{B_{c2}(T)}{B^*}$ -Kurve für  $0 < T/T_c < 1$  bestimmt werden<sup>3</sup>. Für  $T \rightarrow 0$ , also  $T/T_c \ll 1$ , ergibt sich aus Gleichung (E.4) nach einigen Umformungen:

$$\frac{B_{c2}(0)}{B^*} = \frac{e^{-\gamma}}{4} \approx 0, 14. \quad (\text{E.5})$$

Für  $T \rightarrow T_c$ , also  $T_c - T \ll T_c$ , lässt sich durch eine Taylorentwicklung zeigen, dass  $B_{c2}(T)$  linear von der Temperatur abhängt:

$$\begin{aligned} \frac{B_{c2}(T)}{B^*} &= \frac{2}{7\zeta(3)} \frac{T_c - T}{T_c} \\ \Rightarrow T_c \cdot \frac{d}{dT} \frac{B_{c2}(T)}{B^*} \Big|_{T=T_c} &= -\frac{2}{7\zeta(3)} \approx 0, 24. \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

Hier ist  $\zeta(3) = 1, 2020 \dots$  die Apéry-Konstante. Für das Verhältnis aus der Steigung von  $B_{c2}(T)$  für  $T_c - T \ll T_c$  nach Gleichung (E.6) und dem Grenzwert für  $B_{c2}(0)$  nach Gleichung (E.5) ergibt sich also:

$$\frac{\frac{B_{c2}(0)}{B^*}}{T_c \cdot \frac{d}{dT} \frac{B_{c2}(T)}{B^*} \Big|_{T=T_c}} = \frac{7\zeta(3)}{8} e^{-\gamma} = 0, 5905 \dots \quad (\text{E.7})$$

und damit die Gleichung (4.3):

$$B_{c2}(0) \approx -0, 6 \cdot T_c \cdot \frac{dB_{c2}(T)}{dT} \Big|_{T=T_c}. \quad (\text{E.8})$$

Die numerisch aus Gleichung (E.4) bestimmte  $\frac{B_{c2}(T)}{B^*}$ -Kurve ergab also durch Division mit  $\frac{2}{7\zeta(3)}$  die der Kurve aus Abbildung 4.42 zugrunde liegende  $B_{c2}(T)$ -Kurve. Diese  $B_{c2}(T)$ -Kurve für einen Supraleiter mit einer zylindrischen Fermi-Fläche gilt sowohl für Supraleiter mit einer  $s$ -Wellen- als auch mit einer  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters.

---

<sup>3</sup>Dazu wurden mit einem MAPLE-Programm die Nullstellen von Gleichung (E.4) bei einer Schrittweite von  $10^{-2} T/T_c$  mit einer Genauigkeit von besser als  $10^{-4}$  berechnet.

# Anhang F

## Abkürzungen

ABS	<i>Andreev bound state</i>
BSCCO	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BTK	Blonder-Tinkham-Klapwijk
GL	Ginzburg-Landau
HTSL	Hochtemperatursupraleiter
LCC	<i>Leadless Chip Carrier</i>
LCCO	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$
LSCO	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
MBE	Molekularstrahlepitaxie
NCCO	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$
NS-Kontakt	Normalleiter-Supraleiter-Kontakt
NTT	Nippon Telegraph and Telephone Corporation
PCCO	$\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$
RCSJ	<i>Resistively and Capacitively Shunted Junction</i>
SDJ	<i>Spatially Distributed Junction</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
SIS-Kontakt	Supraleiter-Isolator-Supraleiter-Kontakt
SNS-Kontakt	Supraleiter-Normalleiter-Supraleiter-Kontakt
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$
ZBCP	<i>zero bias conductance peak</i>



# Literaturverzeichnis

- [Alf97] L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, H. Ihara, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura. *Spatially continuous zero-bias conductance peak on (110)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  surfaces*. Phys. Rev. B **55**, R14 757 (1997).
- [Alf98a] L. Alff, A. Beck, R. Gross, A. Marx, S. Kleefisch, T. Bauch, H. Sato, M. Naito and G. Koren. *Observation of bound surface states in grain-boundary junctions of high-temperature superconductors*. Phys. Rev. B **58**, 11 197 (1998).
- [Alf98b] L. Alff, S. Kleefisch, U. Schoop, M. Zittartz, T. Kemen, T. Bauch, A. Marx and R. Gross. *Andreev bound states in high temperature superconductors*. Eur. Phys. J. B **5**, 423 (1998).
- [Alf99] L. Alff, S. Kleefisch, U. Schoop, A. Marx, H. Sato, M. Naito and R. Gross. *Anomalous Low Temperature Behavoir of Superconducting  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$* . Phys. Rev. Lett. **83**, 2644 (1999).
- [Alf01] L. Alff, S. Kleefisch, B. Welter, A. Marx, R. Gross and M. Naito. *Pseudogap like tunneling spectra in electron doped high-temperature superconductors*. Physica C **357**, 134 (2001).
- [Alf03] L. Alff, Y. Krockenberger, B. Welter, M. S. R. Gross, D. Manske and M. Naito. *A hidden pseudogap under the 'dome' of superconductivity in electron-doped high-temperature superconductors*. Nature **422**, 698 (2003).
- [Amb69] V. Ambegaokar and B. I. Halperin. *Voltage Due to Thermal Noise in the dc Josephson Effect*. Phys. Rev. Lett. **22**, 1364 (1969).

- [And66] P. W. Anderson. *Localized magnetic states and Fermi-surface anomalies in tunneling*. Phys. Rev. Lett. **17**, 95 (1966).
- [And88] P. W. Anderson and Z. Zou. “Normal” Tunneling and “Normal” Transport: Diagnostics for the Resonating-Valence-Bond State. Phys. Rev. Lett. **60**, 132 (1988).
- [And94] A. Andreone, A. Cassinese, A. D. Chiara, R. Vaglio, A. Gupta and E. Sarnelli. *Temperature dependence of the penetration depth in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$  superconducting thin films*. Phys. Rev. B **49**, 6392 (1994).
- [And99] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, L. F. Schneemeyer, T. Kimura, M. Okuya, S. Watauchi, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaaku, N. Ichikawa and S. Uchida. *Resistive upper critical fields and irreversibility lines of optimally doped high- $T_c$  cuprates*. Phys. Rev. B **60**, 12475 (1999).
- [Anl94] S. M. Anlage, D.-H. Wu, J. Mao, S. N. Mao, X. X. Xi, T. Venkatesan, J. H. Peng and R. L. Greene. *Electrodynamics of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ : Comparison with Nb and  $YBa_2Cu_3uO_{4-\delta}$* . Phys. Rev. B **50**, 523 (1994).
- [Ann04] J. F. Annett. *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford University Press, Oxford (2004).
- [App66] J. Appelbaum. “ $s - d$ ” exchange model of zero-bias tunneling anomalies. Phys. Rev. Lett. **17**, 91 (1966).
- [App94] H. M. Appelboom, H. Sato and M. Naito. *Lanthanum and calcium doped  $YBa_2Cu_3O_y$  films grown at low temperature and pressure*. Physica C **221**, 125 (1994).
- [Apr98] M. Aprili, M. Covington, E. Paraoanu, B. Niedermeier and L. H. Greene. *Tunneling spectroscopy of the quasiparticle Andreev bound state in ion-irradiated  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Pb$  junctions*. Phys. Rev. B **57**, R8139 (1998).
- [Ari05] Ariando, D. Darminto, H.-J. H. Smilde, V. Leca, D. H. A. B. H. Rogalla and H. Hilgenkamp. *Phase-Sensitive Order Parameter Symmetry Test Experiments Utilizing  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}/Nb$  Zigzag Junctions*. Phys. Rev. Lett. **94**, 167001 (2005).

- [Arm01] N. P. Armitage, D. H. Lu, D. L. Feng, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, F. Ronning, Z.-X. Shen, Y. Onose, Y. Taguchi and Y. Tokura. *Superconducting Gap Anisotropy in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ : Results from Photoemission*. Phys. Rev. Lett. **86**, 1126 (2001).
- [Aub02] H. Aubin, L. H. Greene, S. Jian and D. G. Hinks. *Andreev Bound States at the Onset of Phase Coherence in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$* . Phys. Rev. Lett. **89**, 177001 (2002).
- [Bal02] H. Balci, V. N. Smolyaninova, P. Fournier, A. Biswas and R. L. Greene. *Magnetic-field dependence of electronic specific heat in  $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$* . Phys. Rev. B **66**, 174510 (2002).
- [Bal03] H. Balci, C. P. Hill, M. M. Qazilbash and R. L. Greene. *Nernst effect in electron-doped  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. B **68**, 054520 (2003).
- [Bal04] H. Balci and R. L. Greene. *Anomalous Change in the Field Dependence of the Electronic Specific Heat of an Electron-Doped Cuprate Superconductor*. Phys. Rev. Lett. **93**, 067001 (2004).
- [Bar82] A. Barone and G. Paterno. *Physics and Applications of the Josephson Effect*. Wiley, New York (1982).
- [Bar97] Y. S. Barash, A. Svidizinsky and H. Burkhardt. *Quasiparticle bound states and low-temperature peaks of the conductance of NIS junctions in d-wave superconductors*. Phys. Rev. B **55**, 15282 (1997).
- [Bec96] A. Beck. *Tunnelkontakte auf der Basis von Korngrenzen in epitaktischen Schichten aus Hochtemperatur-Supraleitern*. Dissertation, Universität Tübingen (1996).
- [Ben03] K. H. Bennemann and J. B. Ketterson. *The Physics of Superconductors, Vol. I*. Springer, Heidelberg (2003).
- [Bis01] A. Biswas, P. Fournier, V. N. Smolyaninova, R. C. Budhani, J. S. Higgins and R. L. Greene. *Gapped tunneling spectra in the normal state of  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. B **64**, 104519 (2001).

- [Bis02] A. Biswas, P. Fournier, M. M. Qazilbash, V. N. Smolyaninova, H. Balci and R. L. Greene. *Evidence of a d- to s-Wave Pairing Symmetry Transition in the Electron-Doped Cuprate Superconductor  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. Lett. **88**, 207 004 (2002).
- [Bla94] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur. *Vortices in high-temperature superconductors*. Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
- [Bla03] G. Blatter and V. B. Geshkenbein. *Vortex Matter*. In *The Physics of Superconductors, Volume I*, 725–936. Springer, Heidelberg (2003).
- [Blo82] G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk. *Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance and supercurrent conversion*. Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- [Blu02] G. Blumberg, A. Koitzsch, A. Gozar, B. S. Dennis, C. A. Kendziora, P. Fournier and R. L. Greene. *Nonmonotonic  $d_{x^2-y^2}$  Superconducting Order Parameter in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. Lett. **88**, 107 002 (2002).
- [Blu03] G. Blumberg, A. Koitzsch, A. Gozar, B. Dennis, C. A. Kendziora, P. Fournier and R. L. Greene. *Blumberg et al. Reply*. Phys. Rev. Lett. **90**, 149 702 (2003).
- [Buc04] W. Buckel and R. Kleiner. *Supraleitung*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004).
- [Che99] B. Chesca. *Magnetic field dependencies of the critical current and of the resonant modes of dc SQUIDs fabricated from superconductors with  $s + id_{x^2-y^2}$  order-parameter symmetries*. Ann. Phys. **8**, 511 (1999).
- [Che03] B. Chesca, K. Ehrhardt, M. Möhle, R. Straub, D. Koelle, R. Kleiner and A. Tsukada. *Magnetic-Field Dependence of the Maximum Supercurrent of  $La_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  Interferometers: Evidence for a Predominant  $d_{x^2-y^2}$  Superconducting Parameter*. Phys. Rev. Lett. **90**, 057 004 (2003).

- [Che05] B. Chesca, M. Seifried, T. Dahm, N. Schopohl, D. Koelle, R. Kleiner and A. Tsukada. *Observation of Andreev bound states in bicrystal grain-boundary Josephson junctions of the electron-doped superconductor  $La_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* . Phys. Rev. B **71**, 104504 (2005).
- [Chi01] H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, B. C. Chang, B. N. Lin, T. I. Hsu and H. C. Ku. *Non-s-wave behavior of c-axis aligned  $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.97}$  superconducting powder*. J. Appl. Phys. **89**, 7660–7662 (2001).
- [Cla04] J. Clarke and A. I. Braginski. *The SQUID Handbook*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004).
- [Cov97] M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L. H. Greene, F. Xu, J. Zhu and C. A. Mirkin. *Observation of Surface-Induced Broken Time-Reversal Symmetry in  $YBa_2Cu_3O_7$  Tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett. **79**, 277 (1997).
- [Côt07] G. Côté, M. Poirier and P. Fournier. *Complex microwave conductivity of  $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$  thin films using a cavity perturbation method*. cond-mat/0711.4089 (2007).
- [Cuc96] A. M. Cucolo, R. Di Leo, A. Nigro, P. Romano and F. Bobba. *Linear normal conductance in copper oxide tunnel junctions*. Phys. Rev. B **54**, R9686 (1996).
- [Cuc00] A. M. Cucolo, A. I. Akimenko, F. Bobba and F. Giubileo. *Coexistence of Andreev Bound States and Josephson current in  $YBa_2Cu_3O_7$  break-junctions*. Physica C **341**, 1589 (2000).
- [Czy04] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer, Heidelberg (2004).
- [Dag00] Y. Dagan, A. Kohen, R. L. Greene and A. Revcolevschi. *Absence of Andreev reflections and Andreev bound states above the critical temperature*. Phys. Rev. B **61**, 7012 (2000).
- [Dag05] Y. Dagan, M. M. Qazilbash and R. L. Greene. *Tunneling into the Normal State of  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. Lett. **94**, 187003 (2005).

- [Dag07] Y. Dagan, R. Beck and R. L. Greene. *Dirty Superconductivity in the Electron-Doped Cuprate  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ : Tunneling Study*. Phys. Rev. Lett. **99**, 147004 (2007).
- [Dah03] T. Dahm and N. Schopohl. *Fermi Surface Topology and the Upper Critical Field in Two-Band Superconductors: Application to  $MgB_2$* . Phys. Rev. Lett. **91**, 017001 (2003).
- [Dal90] Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert and M. B. Maple. *Upper critical field of a  $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  single crystal: Interaction between superconductivity and antiferromagnetic order in copper oxides*. Phys. Rev. Lett. **64**, 599 (1990).
- [Dam03] A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen. *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors*. Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- [Das07] T. Das, R. S. Markiewicz and A. Bansil. *Nodeless d-Wave Superconducting Pairing due to Residual Antiferromagnetism in Underdoped  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$* . Phys. Rev. Lett. **98**, 197004 (2007).
- [Deu99] G. Deutscher. *Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors*. Nature **397**, 410 (1999).
- [Deu05] G. Deutscher. *Andreev-Saint-James reflections: A probe of cuprate superconductors*. Rev. Mod. Phys. **77**, 109 (2005).
- [Dev07] T. P. Devereaux and R. Hackl. *Inelastic light scattering from correlated electrons*. Rev. Mod. Phys. **79**, 175 (2007).
- [dG66] P. G. de Gennes. *Superconductivity of metals and alloys*. W. A. Benjamin, New York (1966).
- [Dim88] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues. *Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Bicrystals*. Phys. Rev. Lett. **61**, 219 (1988).
- [Dou07] J. F. Douglas, H. Iwasawa, Z. Sun, A. V. Fedorov, M. Ishikado, T. Saitoh, H. Eisaki, H. Bando, T. Iwase, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Masui, S. Tajima,

- K. Fujita, S. Uchida, Y. Aiura and D. S. Dessau. *Unusual oxygen isotope effects in cuprates?* Nature **446**, E5 (2007).
- [Dyn78] R. C. Dynes, V. Narayanamurti and J. P. Garno. *Direct Measurement of Quasiparticle-Lifetime Broadening in a Strong-Coupled Superconductor*. Phys. Rev. Lett. **41**, 1509 (1978).
- [Ehr02] K. Ehrhardt. *Elektronische Transporteigenschaften räumlich ausgedehnter Josephson-Kontakt-SQUIDS aus  $La_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Diplomarbeit, Universität Tübingen (2002).
- [Eki97] J. W. Ekin, Y. Xu, S. Mao, T. Venkatesan, D. W. Face, M. Eddy and S. A. Wolf. *Correlation between d-wave pairing behavior and magnetic-field-dependent zero-bias conductance peak*. Phys. Rev. B **56**, 13746 (1997).
- [Fis07] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod and C. Renner. *Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors*. Rev. Mod. Phys. **79**, 353 (2007).
- [Fog97] M. Fogelström, D. Rainer and J. A. Sauls. *Tunneling into Current-Carrying Surface States of High- $T_c$  Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **79**, 281 (1997).
- [Fou98] P. Fournier, P. Mohanty, E. Maiser, S. Darzens, T. Venkatesan, C. Lobb, G. Czjzek, R. Webb and R. Greene. *Insulator-Metal Crossover near Optimal Doping in  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ : Anomalous Normal-State Low Temperature Resistivity*. Phys. Rev. Lett. **81**, 4720 (1998).
- [Fou03] P. Fournier and R. Greene. *Doping dependence of the upper critical field of electron-doped  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  thin films*. Phys. Rev. B **68**, 094507 (2003).
- [Fro96] O. M. Froehlich. *Physik des Ladungstransports in Korngrenzkontakten aus Hochtemperatur-Supraleitern*. Dissertation, Universität Tübingen (1996).
- [Gol97a] E. Goldobin. *Software Manual for GoldExI: Frequently asked questions (F.A.Q.)*. [www.geocities.com/goldexi/](http://www.geocities.com/goldexi/) (1997).

- [Gol97b] F. Gollnik. *Dotierungsabhängigkeit der Transporteigenschaften des elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleiters  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* . Dissertation, Universität Tübingen (1997).
- [Gol98] F. Gollnik and M. Naito. *Doping dependence of normal- and superconducting -state transport properties of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm y}$  thin films*. Phys. Rev. B **58**, 11 734 (1998).
- [Gol04] A. A. Golubov, M. Y. Kupriyanov and E. Il'ichev. *The current-phase relation in Josephson junctions*. Rev. Mod. Phys. **76**, 411 (2004).
- [Gra97] M. Grajcar, A. Plecenik, P. Seidel, V. Vojtanik and K. Barholz. *Asymmetry and quasilinear background of differential conductance characteristics of high- $T_c$ -superconductor/metal tunnel junctions*. Phys. Rev. B **55**, 11 738 (1997).
- [Gre01] T. Greibe. *MBE growth of superconducting thin films*. Technischer Bericht, NTT Basic Research Laboratories (2001).
- [Gro90] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki and A. Gupta. *Scaling behavior in electrical transport across grain boundaries in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductors*. Phys. Rev. B **42**, 10 735 (1990).
- [Gro91] R. Gross and B. Mayer. *Transport processes and noise in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  grain boundary junctions*. Physica C **180**, 235 (1991).
- [Gro05] R. Gross. *Grain boundaries in high temperature superconductors: A retrospective view*. Physica C **432**, 105 (2005).
- [Gwe04] G.-H. Gweon, T. Sasagawa, S. Zhou, J. Graf, H. Takagi, D.-H. Lee and A. Lanzara. *An unusual isotope effect in a high-transition-temperature superconductor*. Nature **430**, 187 (2004).
- [Hay98] F. Hayashi, E. Ueda, M. Sato, K. Kurahashi and K. Yamada. *Anisotropy of the Superconducting Order Parameter of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  Studied by STM/STS*. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3234 (1998).

- [Hel66] E. Helfand and N. R. Werthamer. *Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field,  $H_{c2}$ . II*. Phys. Rev. **147**, 288 (1966).
- [Hen04] P. Hentges, L. Greene, G. Westwood and W. Klemperer. *Planar tunneling spectroscopic studies of splitting vs. non-splitting of the zero-bias conductance peak in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films*. Physica C **408**, 801 (2004).
- [Hep00] M. Hepp. *Growth of electron doped cuprate thin films by molecular beam epitaxy*. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000).
- [Her96] J. Herrmann, M. C. de Andrade, C. C. Almasan, R. P. Dickey, M. P. Maple, W. Jiang, S. N. Mao and R. L. Greene. *Magneto-resistivity of thin films of the electron-doped high- $T_c$  superconductor  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\Delta}$* . Phys. Rev. B **54**, 3610 (1996).
- [Hid89] Y. Hidaka and M. Suzuki. *Growth and anisotropic superconducting properties of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  single crystals*. Nature **338**, 635 (1989).
- [Hig06] J. S. Higgins, Y. Dagan, M. C. Barr, B. D. Weaver and R. L. Greene. *Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates*. Phys. Rev. B **73**, 104510 (2006).
- [Hil98] H. Hilgenkamp and J. Mannhart. *Superconducting and normal-state properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -bicrystal grain boundary junctions in thin films*. Appl. Phys. Lett. **73**, 265 (1998).
- [Hil01] R. W. Hill, C. Proust, L. Taillefer, P. Fournier and R. L. Greene. *Breakdown of Fermi-liquid theory in a copper-oxide superconductor*. Nature **414**, 711 (2001).
- [Hil02] H. Hilgenkamp and J. Mannhart. *Grain boundaries in high- $T_c$  superconductors*. Rev. Mod. Phys. **74**, 485 (2002).
- [Hom06] C. C. Homes, R. P. S. M. Lobo, P. Fournier, A. Zimmers and R. L. Greene. *Optical determination of the superconducting energy gap in electron-doped  $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$* . Phys. Rev. B **74**, 214515 (2006).
- [Hu94] C. Hu. *Midgap Surface States as a Novel Signature for  $d_{x_a^2-x_b^2}$ -Wave Superconductivity*. Phys. Rev. Lett. **72**, 1526 (1994).

- [Hua90] Q. Huang, J. F. Zasadzinski, N. Traishawala, K. E. Gray, D. G. Hinks, J. L. Peng and R. L. Greene. *Tunnelling evidence for predominantly electron-phonon coupling in superconducting  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  and  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* . Nature **347**, 369 (1990).
- [Igu00] I. Iguchi, W. Wang, M. Yamazaki, Y. Tanaka and S. Kashiwaya. *Angle-resolved Andreev bound states in anisotropic d-wave high- $T_c$   $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  superconductors*. Phys. Rev. B **62**, R6131 (2000).
- [Iva91] Z. G. Ivanov, P. A. Nilsson, D. Winkler, J. A. Alarco, T. Claesson, E. A. Stepanov and A. Y. Tzalenchuk. *Weak links and dc SQUIDS on artificial nonsymmetric grain boundaries in  $YBa_2Cu_3O_{7-delta}$* . Appl. Phys. Lett. **59**, 3030 (1991).
- [Jos65] B. D. Josephson. *Supercurrents through barriers*. Adv. Phys. **14**, 419 (1965).
- [Kan05] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kana, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa and M. Takano. *Blue-light emission at room temperature from  $Ar^+$ -irradiated  $SrTiO_3$* . Nature Mater. **4**, 816 (2005).
- [Kan07] H. J. Kang, P. Dai, B. J. Campbell, P. J. Chupas, S. Rosenkranz, P. L. Lee, Q. Huang, S. Li, S. Komiya and Y. Ando. *Microscopic annealing process and its impact on superconductivity in  $T'$ -structure electron-doped copper oxides*. Nature Materials **6**, 224 (2007).
- [Kas95] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima and K. Kajimura. *Origin of zero-bias conductance peaks in high- $T_c$  superconductors*. Phys. Rev. B **51**, 1350 (1995).
- [Kas96] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura. *Theory for tunneling spectroscopy of anisotropic superconductors*. Phys. Rev. B **53**, 2667 (1996).
- [Kas98] S. Kashiwaya, T. Ito, K. Oka, S. Ueno, H. Takashima, M. Koyanagi, Y. Tanaka and K. Kajimura. *Tunneling spectroscopy of superconducting  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$* . Phys. Rev. B **57**, 8680 (1998).

- [Kas00] S. Kashiwaya and Y. Tanaka. *Tunneling effects on surface bound states in unconventional superconductors*. Rep. Prog. Phys. **63**, 1641 (2000).
- [Kaw05] T. Kawakami, T. Shibauchi, Y. Terao, M. Suzuki and L. Krusin-Elbaum. *Evidence for Universal Signatures of Zeeman-Splitting-Limited Pseudogaps in Superconducting Electron- and Hole-Doped Cuprates*. Phys. Rev. Lett. **95**, 017001 (2005).
- [Kim03] M.-S. Kim, J. A. Skinta, T. R. Lemberger, A. Tsukada and M. Naito. *Magnetic Penetration Depth Measurements of  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  Films on Buffered Substrates: Evidence for a Nodeless Gap*. Phys. Rev. Lett. **91**, 087001 (2003).
- [Kir87] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, S. I. Park, C. C. Chi, J. Rozen and M. W. Shafer. *Local tunneling measurements of the high- $T_c$  superconductor  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$* . Phys. Rev. B **35**, 7216 (1987).
- [Kir90] J. Kirtley and D. J. Scalapino. *Inelastic-Tunneling Model for the Linear Conductance Background in the High- $T_c$  Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **65**, 798 (1990).
- [Kle98] S. Kleefisch, L. Alff, U. Schoop, A. Marx, R. Gross, M. Naito and H. Sato. *Superconducting  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  bicrystal grain boundary Josephson junctions*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2888 (1998).
- [Kle00] S. Kleefisch. *Symmetrie des Ordnungsparameters in loch- und elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleitern*. Dissertation, Universität Köln (2000).
- [Kle01] S. Kleefisch, B. Welter, A. Marx, L. Alff, R. Gross and M. Naito. *Possible pseudogap behavior of electron-doped high-temperature superconductors*. Phys. Rev. B **63**, 100507(R) (2001).
- [Koi03] A. Koitzsch, G. Blumberg, A. Gozar, B. S. Dennis, P. Fournier and R. L. Greene. *Low-energy excitations around  $(\pi/2, \pi/2)$  points in the pseudogap phase of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$* . Phys. Rev. B **67**, 184522 (2003).
- [Kok00] J. D. Kokales, P. Fournier, L. V. Mercaldo, V. V. Talanov, R. L. Greene and S. M. Anlage. *Microwave Electrodynamics*

- of Electron-Doped Cuprate Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3696 (2000).
- [Kro06] Y. Krockenberger. *Epitaxial thin film growth and properties of unconventional oxide superconductors: cuprates and cobaltates*. Dissertation, Universität Darmstadt (2006).
- [Lau04] R. B. Laughlin. *Hiawatha's Valence Bonding*. Annals of Improbable Research **10**, 8 (2004).
- [Lee06] J. Lee, K. Fujita, K. McElroy, J. A. Slezak, M. Wang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J.-X. Zhu, A. V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis. *Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* . Nature **442**, 546 (2006).
- [Löf01] T. Löfwander, V. S. Shumeiko and G. Wendin. *Andreev bound states in high- $T_c$  superconducting junctions*. Supercond. Sci. Technol. **14**, R53 (2001).
- [Lik79] K. K. Likharev. *Superconducting weak links*. Rev. Mod. Phys. **51**, 101 (1979).
- [Lik86] K. K. Likharev. *Dynamics and Josephson Junctions and Circuits*. Gordon and Breach, New York (1986).
- [Lit92] P. B. Littlewood and C. M. Varma. *Anisotropic tunneling and resistivity in high-temperature superconductors*. Phys. Rev. B **45**, 12636 (1992).
- [Man06] J. Mannhart. *Properties of Grain Boundaries in High- $T_c$  Superconductors – Notes on a Recent Presentation –*. Physica C **450**, 152 (2006).
- [Mat05] H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, M. Fujita and K. Yamada. *Direct Observation of a Nonmonotonic  $d_{x^2-y^2}$ -Wave Superconducting Gap in the Electron-Doped High- $T_c$  Superconductor  $Pr_{0.89}LaCe_{0.11}CuO_4$* . Phys. Rev. Lett. **95**, 017003 (2005).
- [Mül06] M. Müller. *Transportmessungen an Korngrenz-Josephson-Kontakten zur Untersuchung der Ordnungsparametersymmetrie*

- im elektronendotierten Kupratsupraleiter  $La_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Diplomarbeit, Universität Tübingen (**2006**).
- [Moe99] M. Moessle and R. Kleiner. *c-axis Josephson tunneling between  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  and Pb*. Phys. Rev. B **59**, 4486 (**1999**).
- [Mou00] A. Mourachkine. *Andreev reflections and tunneling spectroscopy on underdoped  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$* . Europhys. Lett. **50**, 663 (**2000**).
- [Nac04] T. Nachtrab. *c-Achsen Transporteigenschaften des intrinsischen Supraleiter-Ferromagnet-Hybrids  $RuSr_2GdCu_2O_8$* . Dissertation, Universität Tübingen (**2004**).
- [Nag01] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu. *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*. Nature **410**, 63 (**2001**).
- [Nai95] M. Naito and H. Sato. *Stoichiometry control of atomic beam fluxes by precipitated impurity phase detection in growth of  $(Pr,Ce)_2CuO_4$  and  $(La,Sr)_2CuO_4$  films*. Appl. Phys. Lett. **67**, 2557 (**1995**).
- [Nai00] M. Naito and M. Hepp. *Superconducting  $T'$ - $La_{2-x}Ce_xCuO_4$  Films Grown by Molecular Beam Epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L485 (**2000**).
- [Nai02] M. Naito, S. Karimoto and A. Tsukada. *Epitaxy-stabilized n-type superconducting cuprates*. Supercond. Sci. Technol. **15**, 1663 (**2002**).
- [Nel45] J. B. Nelson and D. P. Riley. *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*. Proc. Phys. Soc. **57**, 160 (**1945**).
- [Nor05] M. R. Norman, D. Pines and C. Kallin. *The pseudogap: friend or foe of high  $T_c$* . Adv. Phys. **54**, 715 (**2005**).
- [Ono99] Y. Onose, Y. Taguchi, T. Ishikawa, S. Shinomori, K. Ishizaka and Y. Tokura. *Anomalous Pseudogap Formation in a Non-superconducting Crystal of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+y}$ : Implication of Charge Ordering*. Phys. Rev. Lett. **82**, 5120 (**1999**).

- [Ono01] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka and Y. Tokura. *Doping Dependence of Pseudogap and Related Charge Dynamics in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. Lett. **87**, 217001 (2001).
- [Ono04] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka and Y. Tokura. *Charge dynamics in underdoped  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ : Pseudogap and related phenomena*. Phys. Rev. B **69**, 024504 (2004).
- [Par69] R. D. Parks. *Superconductivity*. Marcel Dekker, Inc., New York (1969).
- [Pro00] R. Prozorov, R. W. Gianetta, P. Fournier and R. L. Greene. *Evidence for Nodal Quasiparticles in Electron-Doped Cuprates from Penetration Depth Measurements*. Phys. Rev. Lett **85**, 3700 (2000).
- [Pro03] A. V. Pronin, A. Pimenov, A. Loidl, A. Tsukada and M. Naito. *Doping dependence of the gap anisotropy in  $La_{2-x}Ce_xCuO_4$  studied by millimeter-wave spectroscopy*. Phys. Rev. B **68**, 054511 (2003).
- [Qaz03] M. M. Qazilbash, A. Biswas, Y. Dagan, R. A. Ott and R. L. Greene. *Point-contact spectroscopy of the electron-doped cuprate superconductor  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ : The dependence of conductance-voltage spectra on cerium doping, barrier strength, and magnetic field*. Phys. Rev. B **68**, 024502 (2003).
- [Qaz05] M. M. Qazilbash, A. Koitzsch, B. S. Dennis, A. Gozar, H. Balci, C. A. Kendziora, R. L. Greene and G. Blumberg. *Evolution of superconductivity in electron-doped cuprates: Magneto-Raman spectroscopy*. Phys. Rev. B **72**, 214510 (2005).
- [Ran04] J. H. T. Ransley, P. F. McBrien, G. Burnell, E. J. Tarte, J. E. Evetts, R. R. Schulz, C. W. Schneider, A. Schmehl, H. Bielefeldt, H. Hilgenkamp and J. Mannhart. *Capacitance measurements on grain boundaries in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Phys. Rev. B **70**, 104502 (2004).
- [RI73] A. C. Rose-Innes. *Low Temperature Laboratory Techniques*. The English Universities Press Ltd., Liverpool (1973).

- [Ric04] P. Richard, G. Riou, I. Hetel, S. Jandl, M. Poirier and P. Fournier. *Role of oxygen nonstoichiometry and the reduction process on the local structure of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$* . Phys. Rev. B **70**, 064513 (2004).
- [Ric07] P. Richard, M. Neupane, Y.-M. Xu, P. Fournier, S. Li, P. Dai, Z. Wang and H. Ding. *Competition between Antiferromagnetism and Superconductivity in the Electron-Doped Cuprates Triggered by Oxygen Reduction*. Phys. Rev. Lett. **99**, 157002 (2007).
- [Rie91] C. T. Rieck, K. Scharnberg and N. Schopohl. *Quasiclassical Theory of the Upper Critical Field of High-Field Superconductors: Application to Momentum Dependent Scattering*. J. Low Temp. Phys. **84**, 381 (1991).
- [Sam82] H. H. Sample, B. L. Brandt and L. G. Rubin. *Low-temperature thermometry in high magnetic fields. V. Carbon-glass resistors*. Rev. Sci. Instrum. **53**, 1129 (1982).
- [San06] K. Sanderson. *Superconductivity research is down but not out*. Nature **443**, 376 (2006).
- [Sat01] T. Sato, T. Kamiyama, T. Takahashi, K. Kurahashi and K. Yamada. *Observation of  $d_{x^2-y^2}$ -Like Superconducting Gap in an Electron-Doped High-Temperature Superconductor*. Science **291**, 1517 (2001).
- [Saw02] A. Sawa, M. Kawasaki, H. Takagi and Y. Tokura. *Electron-doped superconductor  $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ : Preparation of thin films and modified doping range for superconductivity*. Phys. Rev. B **66**, 014531 (2002).
- [Sca95] D. J. Scalapino. *The case for  $d_{x^2-y^2}$  pairing in the cuprate superconductors*. Phys. Rep. **250**, 95 (1995).
- [Sch97] V. V. Schmidt. *The Physics of Superconductors*. Springer, Berlin (1997).
- [Sch99] U. Schoop, S. Kleefisch, S. Meyer, A. Marx, L. Alff, R. Gross, M. Naito and H. Sato.  *$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  bicrystal grain boundary Josephson junctions*. IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**, 3409 (1999).

- [Sha05] L. Shan, Y. Huang, H. Gao, Y. Wang, S. L. Li, P. C. Dai, F. Zhou, J. W. Xiong, W. X. Ti and H. H. Wen. *Distinct pairing symmetries in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  and  $La_{1.89}Sr_{0.11}CuO_4$  single crystals: Evidence from comparative tunneling measurements.* Phys. Rev. B **72**, 144 506 (2005).
- [Sim63] J. G. Simmons. *Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions.* J. App. Phys. **34**, 238 (1963).
- [Sin01] E. J. Singley, D. N. Basov, K. Kurahashi, T. Uefuji and K. Yamada. *Electron dynamics in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ : Evidence for the pseudogap state and unconventional c-axis response.* Phys. Rev. B **64**, 224 503 (2001).
- [Ski02a] J. A. Skinta, M. Kim, T. Lemberger, T. Greibe and M. Naito. *Evidence for a Transition in the Pairing Symmetry of the Electron-Doped Cuprates  $La_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  and  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ .* Phys. Rev. Lett. **88**, 207 005 (2002).
- [Ski02b] J. A. Skinta, T. R. Lemberger, T. Greibe and M. Naito. *Evidence for a Nodeless Gap from the Superfluid Density of Optimally Doped  $Pr_{1.855}Ce_{0.145}CuO_{4-y}$  Films.* Phys. Rev. Lett. **88**, 207 003 (2002).
- [Sne04] A. Snezhko, R. Prozorov, D. D. Lawrie, R. Giannetta, J. G. J. Renaud and P. Fournier. *Nodal Order Parameter in Electron-Doped  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  Superconducting Films.* Phys. Rev. Lett. **92**, 157 005 (2004).
- [Sta95] B. Stadlober, G. Krug, R. Nemetschek, R. Hackl, J. L. Cobb and J. T. Markert. *Is  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  a High-Temperature Superconductor?* Phys. Rev. Lett. **74**, 4911 (1995).
- [Sum92] I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, W. Jiang and R. L. Greene. *Magnetic ordering of Sm in  $Sm_2CuO_4$ .* Phys. Rev. Lett. **68**, 2228 (1992).
- [Taf05] F. Tafuri and J. R. Kirtley. *Weak links in high critical temperature superconductors.* Rep. Prog. Phys. **68**, 2573 (2005).
- [Tak89] H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura. *Superconductivity Produced by Electron Doping in  $CuO_2$ -Layered Compounds.* Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).

- [Tak07] H. Takagi. *Coppers in the right place*. *Nature Materials News & Views* **6**, 179 (2007).
- [Tan95] Y. Tanaka and S. Kashiwaya. *Theory of Tunneling Spectroscopy of d-wave Superconductors*. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3451 (1995).
- [Tim99] T. Timusk and B. Statt. *The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey*. *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
- [Tin96] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, New York (1996).
- [TM90] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato. *Electron-doped system  $(La,Nd,Ce)_2CuO_4$  and preparation of T'-type  $(La,Ln)_2CuO_4$  ( $Ln = Ce, Y$ )*. *Physica C* **165**, 147 (1990).
- [Tok89] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida. *A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers*. *Nature* **337**, 345 (1989).
- [Tsu89] C. C. Tsuei, A. Gupta and G. Koren. *Quadratic temperature dependence of the in-plane resistivity in superconducting  $Nd_{1.85}CuO_4$  — Evidence for Fermi-liquid normal state*. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593 (1989).
- [Tsu94] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun and M. B. Ketchen. *Pairing Symmetry and Flux Quantisation in a Tricrystal Superconducting Ring of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593 (1994).
- [Tsu00a] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley. *Pairing symmetry in cuprate superconductors*. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [Tsu00b] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley. *Phase-Sensitive Evidence for d-Wave Pairing Symmetry in Electron-Doped Cuprate Superconductors*. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 182 (2000).
- [Tsu03] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley. *Pairing Symmetry in Cuprate Superconductors: Phase-Sensitive Tests*. In *The Physics of Superconductors, Volume I*, 647–723. Springer, Heidelberg (2003).

- [Tsu06] A. Tsukada, H. Yamamoto and M. Naito. *Doping of Ce in  $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$ : Rigorous test for electron-hole symmetry for high- $T_c$  superconductivity*. Phys. Rev. B **74**, 174515 (2006).
- [Tul95] N. A. Tulina, S. V. Zaitsev, G. A. Emelchenco and A. B. Kulakov. *Effect of a barrier on the anomalous tunneling properties of the high-temperature superconductors*. Physica C **248**, 359 (1995).
- [Var89] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams and A. E. Ruckenstein. *Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors*. Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989).
- [Ven03] F. Venturini, R. Hackl and U. Michelucci. *Comment on "Nonmonotonic  $d_{x^2-y^2}$  Superconducting Order Parameter in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ "*. Phys. Rev. Lett. **90**, 149701 (2003).
- [vH95] D. J. van Harlingen. *Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors - Evidence for  $d_{x^2-y^2}$  symmetry*. Rev. Mod. Phys. **67**, 515 (1995).
- [Wag08] M. Wagenknecht, D. Koelle, R. Kleiner, S. Graser, N. Schopohl, B. Chesca, A. Tsukada, S. T. B. Goennenwein and R. Gross. *Probing the superconducting state via Andreev bound states in cuprates*. Phys. Rev. Lett. Zur Publikation angenommen (2008).
- [Wan03] Y. Wang, Y. Ono, G. O. G. Gu, A. Yoichi, Y. Tokura, N. Uchida and P. Ong. *Dependence of Upper Critical Field and Pairing Strength on Doping in Cuprates*. Science **299**, 86 (2003).
- [Wei98] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus and M. Strasik. *Directional Tunneling and Andreev Reflection on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Single Crystals: Predominance of d-Wave Pairing Symmetry Verified with the Generalized Blonder, Tinkham and Klapwijk Theory*. Phys. Rev. Lett. **81**, 2542 (1998).
- [Wel03] B. Welter, Y. Krockenberger, M. Naito, L. Alff and R. Gross. *Pseudogap and conservation of states in electron doped high-temperature superconductors*. Physica C **388**, 299 (2003).
- [Wer66] N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg. *Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field*,

- H<sub>c2</sub>. III Electron Spin and Spin-Orbit Effects.* Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [Wer69] N. R. Werthamer. *The Ginzburg-Landau equations and their extensions*, Kapitel 6. Parks (1969).
- [Wol85] E. L. Wolf. *Principles of electron tunneling spectroscopy*. Oxford University Press, New York (1985).
- [Wol93] D. A. Wollman, D. J. van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg and A. J. Leggett. *Experimental Determination of the Superconducting Pairing State in YBCO from the Phase Coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS*. Phys. Rev. Lett. **71**, 2134 (1993).
- [Wol94] D. A. Wollman, D. J. van Harlingen and A. Leggett. *Wollman et al. reply*. Phys. Rev. Lett. **74**, 1872 (1994).
- [Won94] H. Won and K. Maki. *d-wave superconductor as a model of high-T<sub>c</sub> superconductors*. Phys. Rev. B **49**, 1397 (1994).
- [Woo99] S. I. Woods, A. S. Katz, T. L. Kirk, M. C. de Andrade, M. B. Maple and R. C. Dynes. *Investigation of Nd-Ce-Cu-O planar tunnel junctions and bicrystalgrain boundary junctions*. IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**, 3917 (1999).
- [Wu93] D. H. Wu, J. Mao, S. N. Mao, J. J. Peng, X. X. Xi, T. Venkatesan, R. L. Greene and S. M. Anlage. *Temperature Dependence of Penetration Depth and Surface Resistance of Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>*. Phys. Rev. Lett. **70**, 85 (1993).
- [Wu06] H. Wu, L. Zhao, J. Yuan, L. X. Cao, J. P. Zhong, L. J. Gao, B. Xu, P. C. Dai, B. Y. Zuh, X. G. Qiu and B. R. Zhao. *Transport properties of electron-doped La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> cuprate thin films*. Phys. Rev. B **73**, 104512 (2006).
- [Yam94] T. Yamada, K. Kinoshita and H. Shibata. *Synthesis of Superconducting T'- $(La_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$* . Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L168 (1994).
- [Yam04] H. Yamamoto, M. Naito, A. Tsukada and S. Suzuki. *In situ angle-resolved photoemission study of MBE-grown (La,Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> thin films*. Physica C **412**, 134 (2004).

- [Yan98] K. Yang and S. L. Sondhi. *Response of a  $d_{x^2-y^2}$  superconductor to a Zeeman magnetic field*. Phys. Rev. B **57**, 8566 (1998).
- [Yeh01] N.-C. Yeh, C.-T. Chen, G. Hammerl, J. Mannhart, A. Schmehl, C. W. Schneider, R. Schulz, S. Tajima, K. Yoshida, D. Garrigus and M. Strasik. *Evidence of Doping-Dependent Pairing Symmetry in Cuprate Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **87**, 087003 (2001).
- [Yu05] W. Yu, B. Liang and R. L. Greene. *Magnetic-field dependence of the low-temperature specific heat of the electron-doped superconductor  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$* . Phys. Rev. B **72**, 212512 (2005).
- [Zar08] A. Zare and N. Schopohl. *Private Mitteilung*. To be published (2008).
- [Zas03] J. Zasadzinski. *Vortex Matter*. In *The Physics of Superconductors, Volume I*, 591–646. Springer, Heidelberg (2003).
- [Zha04] L. Zhao, H. Wu, J. Miao, H. Yang, F. C. Zhang, X. G. Qiu and B. R. Zhao. *Electron-doped superconducting  $(La, Ce)_2CuO_4$  thin films grown by dc magnetron sputtering and their transport properties*. Supercond. Sci. Technol. **17**, 1361 (2004).
- [Zue03] Y. Zuev, T. R. Lemberger, J. A. Skinta, T. Greibe and M. Naito. *Vortex pinning in electron-doped cuprate superconductor  $La_{2-x}Ce_xCuO_4$* . phys. stat. sol. (b) **236**, 412 (2003).

# Danksagung

Nach vier Jahren Arbeit ist nun endlich der Zeitpunkt gekommen, all den Menschen zu danken, ohne deren Unterstützung das Projekt Promotion nicht hätte verwirklicht werden können.

Zuallererst gilt mein Dank den Professoren Reinhold Kleiner und Dieter Kölle für ihre hervorragende Betreuung. Beide waren stets am Fortgang der Arbeit interessiert und haben mich in jeder Form unterstützt. Bedanken möchte ich mich auch dafür, dass mir durch die Unterstützung des Lehrstuhls die Teilnahme an verschiedenen nationalen und internationalen Konferenzen ermöglicht wurde. Insbesondere an Dieter Kölle geht mein Dank für die Organisation unserer Gruppenseminare in Oberjoch, die ich stets sehr genossen habe.

Weiter danke ich Dr. Boris Chesca für die engagierte Betreuung während der ersten zwei Jahre meiner Promotion. Er hat mich auf das Thema der elektronendotierten Kuprate gebracht. Darüber hinaus habe ich es auch ihm zu verdanken, dass ich ein halbes Jahr in der Gruppe von Professor Naito in Japan arbeiten konnte.

Die Erfahrung in Japan hat mich sehr bereichert. Hier bin ich insbesondere Professor Naito und Dr. Tsukada für die gute Betreuung während meines Aufenthaltes dankbar. Den *NTT Basic Research Laboratories* danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung meiner Zeit in Japan.

Großer Dank gebührt Professor Schopohl und Dr. Graser vom Institut für Theoretische Physik in Tübingen für ihre Berechnungen und die vielen anregenden Diskussionen. Sehr zu Dank verpflichtet bin ich auch Professor Gross und Dr. Gönnerwein vom Walther-Meissner-Institut in Garching dafür, dass sie mir einen längeren Aufenthalt in Garching und die Nutzung des dortigen 16 T-Magnetkryostaten ermöglichten.

Dankbar bin ich auch den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt sowie der E-Werkstatt am Physikalischen Institut in Tübingen, ohne de-

ren Arbeit viele der Experimente nur schwer zu verwirklichen gewesen wären. Ebenso wäre meine Arbeit nicht möglich gewesen ohne die steti-ge Versorgung mit flüssigem Helium durch die Mitarbeiter der Helium-Verflüssigung. Auch dafür vielen Dank.

Unseren beiden Sekretärinnen, Frau Pacquier und Frau Fenske, danke ich für die reibungslose Abwicklung aller bürokratischen Arbeiten, die sich in den letzten vier Jahren ergaben.

Während meiner Zeit als Doktorand hatte ich das Vergnügen, fünf Studen-ten bei ihren Abschlussarbeiten zu betreuen. Martin Müller danke ich für die gute Zusammenarbeit und die sorgfältigen Experimente im Niederfeld. Für seine Doktorarbeit wünsche ich ihm, dass seine Experimente mit den Proben aus Japan noch viele interessante Ergebnisse bringen.

Auch Stefan Guéron, den ich als sehr selbständig arbeitenden Diploman-ten schätzen gelernt habe, wünsche ich viel Erfolg bei seiner Doktorarbeit. Weiterhin bedanke ich mich bei Tobias Uhl für seine hervorragenden Lei-stungen beim Aufbau eines neuen Praktikumsversuchs im Rahmen seiner Staatsexamensarbeit.

Schließlich möchte ich mich bei Andreas Stöhr und Sebastian Scharinger bedanken, die derzeit noch mit ihren Diplomarbeiten beschäftigt sind. Ih-nen gebührt großer Dank für das gewissenhafte Korrekturlesen der Arbeit. Ich drücke ihnen die Daumen, dass der 12 T-Magnetkryo ihnen mindestens genau so viel Glück bringt wie mir.

Ich möchte unserem ehemaligen Ingenieur Hans Wener sehr herzlich für sei-ne vielen guten Ratschläge in technischen Fragen danken und außerdem für seine Unterstützung beim Ausbau der Argon-Ionenätze. In diesem Zusam-menhang möchte ich auch Markus Turad und Joachim Nagel erwähnen, die beide entscheidende Arbeiten an der Argon-Ionenätze durchführten. Für ihre Doktorarbeiten wünsche ich beiden viel Erfolg.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des sechsten Stocks für die ange-nehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere Dr. Tobias Gaber danke ich für seine stetige Bereitschaft, sein Wissen über Elektronik und Kryotechnik mit mir zu teilen. Christian Gürlich bin ich dankbar für seinen großartigen Einsatz als Systemadministrator.

Von August 2005 bis Februar 2008 wurde meine Doktorarbeit mit einem Stipendium der Friedrich-Ebert-Stiftung gefördert. Dafür bin ich der Stif-tung sehr dankbar. Neben der finanziellen Förderung kam ich auch in den Genuss einiger sehr spannender Seminare in Berlin und Bonn, die eine willkommene Abwechslung zur Physik waren.

Ablenkung von der Physik konnte ich auch durch einige andere Menschen

erfahren, die mir die Zeit auch außerhalb des Instituts zu einer schönen werden ließen. Hier möchte ich insbesondere Timo erwähnen, der mir in vieler Hinsicht geholfen hat und stets am Fortgang der Arbeit interessiert war. Weiterhin danke ich Simone von ganzem Herzen für Alles und wünsche ihr viel Erfolg bei ihrer Doktorarbeit.

Schließlich möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Mutter bedanken für ihre langjährige Unterstützung und auch für das Korrekturlesen der Arbeit. Vielen Dank!



## Lebenslauf

### Persönliches

Michael Wagenknecht, geboren am 12. März 1978 in Wriezen  
Mutter: Ilse Wagenknecht  
Familienstand ledig, deutsche Staatsangehörigkeit

### Ausbildung

1984 - 1991 POS German Titow, Bad Freienwalde  
1991 - 1997 Gymnasium Bertolt Brecht, Bad Freienwalde  
Abitur am 13. Juni 1997  
10/1998 - 04/2004 Studium der Physik an der Universität Tübingen  
Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Kölle, Thema:  
„Abbildung magnetischer Domänen im Laser-  
Raster-Mikroskop“, Diplom am 30. April 2004  
10/2001 - 09/2002 Auslandsstudium an der Heriot-Watt-University,  
Edinburgh und der University of St Andrews, UK  
Abschluss als MSc am 23. November 2002  
05/2004 - 02/2008 Anfertigung der Dissertation am Physikalischen  
Institut der Universität Tübingen unter Anleitung  
von Prof. Dr. R. Kleiner zum Thema:  
„Korngrenzen-Tunnelspektroskopie am elektronen-  
dotierten Kupratsupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ “

### Sonstiges

08/1997 - 09/1998 Zivildienst beim Studentenwerk Tübingen, AdöR  
06/2004 - 12/2004 Aufenthalt in den NTT Basic Research  
Laboratories, Atsugi, Japan unter Anleitung  
von Prof. Naito und Dr. Tsukada  
04/2001 - 04/2004 Stipendiat in der Grundförderung der  
Friedrich-Ebert-Stiftung, Bonn  
08/2005 - 02/2008 Stipendiat in der Graduiertenförderung der  
Friedrich-Ebert-Stiftung, Bonn

### Akademische Lehrer

H. Clement, A. Fässler, H. Fischer, F. Gönnenwein, H. Kaul,  
D. Kern, R. Kleiner, D. Kölle, W. Küchlin, U. Leonhardt, H. Müther,  
G. J. Wagner, K. Werner, D. Wharam, C. Zimmermann