

FACHBEREICH PHYSIK BERGISCHE UNIVERSITÄT GESAMTHOCHSCHULE WUPPERTAL

Bruchkontaktspektroskopie an Hochtemperatur-Supraleiter-Einkristallen zur Bestimmung der Energielücke und der Symmetrie des Ordnungsparameters

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

> von Michael Lorenz aus Solingen

> > Oktober 2000 WUB-DIS 2000-8

"The consensus is that there is absolutely no consensus on the theory of high-T_C superconductivity ..."

Philip W. Anderson

Abstract

In contrast to the classical superconductors there is actually no consensus on the theory of high-temperature superconductivity. Especially the symmetry of the order parameter and the coupling mechanism which leads to the superconducting state below a critical temperature T_c are still open questions. In addition, the energy gap Δ as a function of temperature T and a possible existence of the so-called *pseudogap* above T_c are unsolved problems. Tunneling experiments play an important role to solve this challenge, because they can measure the density of states directly and therefore examine the energy gap and the symmetry of the order parameter.

The tunneling experiments described in this thesis used the break junction technique. The main advantages of this technique are a very high quality of the junction and an *in situ* adjustable contact area. The investigated materials were mainly $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ (n = 1 – 3). The small single crystals with typical sizes of $2 \times 1 \times 0.01$ mm³ were cracked in liquid helium while the current voltage characteristic could be measured simultaneously. With a lock-in technique the computer controlled setup could also measure the first and the second derivative. The tunneling current was always parallel to the *c*-direction.

The energy gap Δ was determined from tunnel- and point-contact characteristics. The former ones were compared with numeric calculations based on the extended Dynes model for various symmetries of the order parameter. Most of the characteristics have been described much better by a *s*-wave than a *d*-wave symmetry. The energy gap of optimally doped samples at 4.2 K was $\Delta = 12.7 \pm 0.5 \text{ meV}$ (n = 1), $\Delta = 26 \pm 1 \text{ meV}$ (n = 2) and $\Delta = 36 \pm 1.5 \text{ meV}$ (n = 3). This linear dependence of the gap upon the number n of CuO₂ planes has been observed not only for Bi-compounds, but also for Tl- and Hg-based superconductors. The steeper slope $d\Delta/dn$ for superconductors containing Ba instead of Sr and first measurements on a new superconductor HgSr₂Ca₂Cu₃O₈ have given an evidence that the value of the gap is controlled by the nature of the blocks including the CuO₂- and BaO- or SrO-planes.

For Bi-2201 and Bi-2212 the gap Δ as a function of the hole concentration p scaled in the same way as $T_{\rm c}(p)$ and led to a constant value $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 12.5 \pm 2$ (6.9 \pm 0.5) for the single (double) layer. In the whole doping range there was no hint for a pseudogap above $T_{\rm c}$.

Due to the adjustable contact area it was possible to measure high-resistance *intrinsic* junctions (stacks) with a small number of contacts ($n \leq 28$) and often negligible small Josephson current. These criteria were important to avoid heating effects. However, stacks always have much higher quality compared with single contacts. The very sharp gap feature in the SIS-like characteristics (Bi-2212) ruled out any anisotropic contribution to the symmetry of the order parameter. The characteristics of SNS-stacks (n = 4) could be interpreted as a new effect called *Intrinsic Multiple Andreev Reflection Effect (IMARE)*, which has not been theoretically understood yet.

A reproducible fine structure at subgap voltages in the differential conductivity of BSCCO Josephson junctions prooved the strong coupling between the AC-Josephson current and the optical Raman-active phonons. The characteristic voltages $U_{\rm res}$ have been found to be independent of T, $T_{\rm c}$ and Δ . Applying an external magnetic field, $U_{\rm res}$ remained constant but the amplitudes of the resonances showed the same Fraunhofer-like patterning as the critical Josephson current. The temperature dependence of the amplitudes have shown the typical Riedel singularity. The overall form of the fine structure was in good agreement with Raman scattering spectra of the optical phonon modes in this material. These results were verified by a new theoretical model by E.G. Maksimov *et al.*. Moreover, A.A. Abrikosov used this experimental results as a part to formulate a new theory of high-temperature superconducting cuprates.

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitur	ng	1
2	The	eoretische Grundlagen zum Tunneleffekt 4		
	2.1	Symn	netrie des Ordnungsparameters von Supraleitern	5
	2.2	Zusta	ndsdichte freier Elektronen	8
	2.3	Quasi	iteilchentunneln	13
		2.3.1	Normalleiter–Isolator–Normalleiter (NIN)	14
		2.3.2	Supraleiter–Isolator–Normalleiter (SIN)	15
		2.3.3	Supraleiter–Isolator–Supraleiter (SIS)	17
		2.3.4	Theoretische Tunnelkennlinien für SIN- und SIS-Kontakte	19
	2.4	Coop	erpaartunneln — Josephson-Effekt	34
		2.4.1	DC-Josephson-Effekt	35
		2.4.2	AC-Josephson-Effekt	38
		2.4.3	RSJ-Modell zur Beschreibung von Josephson-Kontakten	39
		2.4.4	Einfluß externer Magnetfelder	43
	2.5	Spezi	elle Tunnelphänomene	46
		2.5.1	Inelastische Tunnelprozesse	46
		2.5.2	Zusatzströme und subharmonische Strukturen	48
	2.6	Grenz	zflächeneffekte zwischen Normal- und Supraleitern	51
		2.6.1	Induzierte Supraleitung — Proximity-Effekt	51
		2.6.2	Andreev-Reflektion	52
3	Me	ßtech	nik für Tunnel- und Josephson-Kontakte	56
	3.1	Realis	sierungsmöglichkeiten von Tunnel- und Josephson-Kontakten	56
		3.1.1	Klassische Kontaktarten	56
		3.1.2	STM/STS-Tunnelkontakte	58
		3.1.3	HTSL-Bruchkontakte	64
		3.1.4	Stapelkontakte	65
	3.2	Präpa	aration von Bruchkontakten	72
		3.2.1	Struktur und Eigenschaften von $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$	72
		3.2.2	Präparationsprozeß	77
		3.2.3	Bruchgeometrie	80
	3.3 Meßapparatur für die Bruchkontaktspektroskopie		81	

4	\mathbf{Me}	Bergebnisse an BSCCO-Bruchkontakten	89
	4.1	Bestimmung der kritischen Temperatur T_c	89
		4.1.1 Widerstandsmessungen $R(T)$	89
		4.1.2 Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U=0,T)$	95
		4.1.3 Kritischer Josephsonstrom $I_c(T)$	100
	4.2	Messung der Energielücke Δ	102
		4.2.1 Tunnelspektroskopie	103
		4.2.2 Punktkontaktspektroskopie	106
		4.2.3 Temperaturabhängigkeit	109
	4.3	Abhängigkeit der Energielücke von der Anzahl der CuO ₂ -Ebenen pro Einheitszelle	111
	4.4	Variation der Energielücke mit der Löcherkonzentration	118
	4.5	Stapelkontakteffekte	125
		4.5.1 Scharfe Energielückenstruktur bei diskreten hohen Spannungen	125
		4.5.2 Subharmonische Strukturen in SIS-artigen Kennlinien	135
		4.5.3 Nichtgleichgewichtseffekte in den Tunnelkennlinien	137
		4.5.4 Intrinsische multiple Andreev-Reflektionen	140
	4.6	Inelastisches Cooperpaartunneln in Josephson-Kontakten	143
		4.6.1 Reproduzierbare Feinstruktur unterhalb der Energielücke	144
		4.6.2 Einfluß externer Magnetfelder	149
		4.6.3 Temperaturverhalten	151
		4.6.4 Vergleich mit Infrarot- und Raman-Spektren	154
	4.7	Bedeutung der Ergebnisse für die Symmetrie des Ordnungsparameters	163
5	Zus	ammenfassung	166
A	Que	llcodes der Simmulationsprogramme	170
	A.1	s-Wellen-Symmetrie	170
	A.2	d-Wellen-Symmetrie	172
D	anks	agung	176
Li	tera	tur	177

Liste der verwendeten Symbole

ahc	Citterkonstante
<i>a</i> , <i>o</i> , <i>c</i>	Wechselstromamplitude
$\Lambda^{1,2}$	Proportionalitätskonstanto
$\vec{\Lambda}$	Velternetential
A	
$A_{\rm res}$	Caribert Carebrin dialatit
c	Swinart-Geschwindigkeit
$c_{\rm d}$	
C	
C^{*}	Kapazitat pro Langeneinheit
a_H	magnetielddurchsetzte Langenskala eines Josephson-Kontaktes
$d_{\rm n}$	Dicke des Normalleiters
$D_{\rm n}$	Diffusionskonstante (Normalleiter)
$D_{\rm s}$	Diffusionskonstante (Supraleiter)
e *	Elementarladung
<i>e</i> ^	Cooperpaar-Ladung
$e_{x,y,z}$	Einheitsvektor in Richtung x, y, z
E	Energie
E_0	Energie der Singularität in der normalleitenden Elektronen-Zustandsdichte
$E_{\rm F}$	Fermi-Energie
$E_{\rm g}$	Energielücke (Halbleiter)
$E_{\mathbf{k}}$	kinetische Energie
E	Energie (gemessen von der Fermi-Kante)
\mathcal{E}_k	Elektronen-Anregungsenergie (gemessen von der Fermi-Kante)
E	Integrationsbereich
f	Fermi-Funktion;
_ / ``	Frequenz
$F(\omega)$	Phononen-Zustandsdichte
G_{nn}	Leitfähigkeit (NIN-Kontakt)
$G_{ m sn}$	Leitfähigkeit (SIN-Kontakt)
$G_{\rm ss}$	Leitfähigkeit (SIS-Kontakt)
h,\hbar	Plancksches Wirkungsquantum
H, H	Magnetfeld
${\cal H}$	Hamilton-Operator
i	imaginäre Einheit
i	Strom, dimensionslos
Ι	Strom
$I_{\rm AC}$	Wechselstrom
$I_{\rm c}$	kritischer Strom
$I_{\rm d}$	Verschiebungsstrom
$I_{\rm ex}$	Zusatzstrom (Excess-Strom)
I_{f}	Fluktuationsstrom
I_{\max}	maximaler Strom
$I_{ m nn}$	Tunnelstrom (NIN-Kontakt)
$I_{\rm ref}$	Referenzstrom

$I_{ m sn}$	Tunnelstrom (SIN-Kontakt)
$I_{\rm ss}$	Tunnelstrom (SIS-Kontakt)
$I_{\rm s}$	Cooperpaar-Strom
$J_{ m c}$	kritische Stromdichte
$J_{\rm s}, \vec{J}_{\rm s}$	Cooperpaar-Stromdichte
k, k_x, k_y	Wellenzahl
$k_{\rm B}$	Boltzmann-Konstante
$k_{ m F}$	Fermi-Wellenzahl
K	Kopplungskonstante
l	Drehimpuls
$l_{ m n}$	mittlere freie Weglänge im Normalleiter
$l_{\rm s}$	mittlere freie Weglänge im Supraleiter
L	Länge eines Josephsonkontaktes
m	Elektronen-Masse
m^*	effektive Elektronen-Masse
m^{\star}	Cooperpaar-Masse
\mathcal{M}	Anzahl der Summanden für die Integrationsgenauigkeit
n	Anzahl der CuO ₂ -Ebenen
n	Anzahl der intrinsischen Kontakte in einem Stapelkontakt;
	Teilchenzahl
$n_{\rm AR}$	Ordnung der Andreev-Reflektion
$n_{\rm e}$	Elektronengesamtzahl
$n_{\rm ph}$	Phononenanzahl
$n_{ m s}^{\star}$	Cooperpaar-Dichte
\vec{n}	Barrierennormale
N	Zustandsdichte
$N_{\rm IJK}$	Anzahl intrinsischer Josephson-Kontakte
$N_{ m n}$	Zustandsdichte (Normalleiter)
$N_{\rm s}$	Zustandsdichte (Supraleiter)
\mathcal{N}	Anzahl der Summanden für die Integrationsgenauigkeit
p	Ladungsträgerkonzentration
p_{opt}	Ladungsträgerkonzentration, optimale
$\stackrel{q}{\rightarrow}$	Phononen-Wellenvektor
r	Richtungsvektor
R	Widerstand
$R_{\rm l}$	Widerstand unterhalb der Energielucke
R _n Dshunt	Widerstand, normalieitend
R _n Dstack	Kurzschlußwiderstand
R	Widerstand, normalieitend für einen Stapelkontakt
$R_{\rm nn}$	Widerstand (NIN-Kontakt)
$R_{\rm ref}$	Referenzwiderstand
κ_{W}	weenseiwirkungswiderstand Deslteil
ગા C	Neallell Ouerschrittefläche
S S _	Guerschnittsnache
$\mathcal{S}_{\mathrm{eff}}$	enektive Kontaktnache
ι	reduzierte Temperatur;

t	Zeit
$t_{\rm B}$	Barrierendicke
T	Temperatur
$T_{\rm B}$	Tunnelmatrixelement
$T_{\rm c}$	kritische Temperatur
T_c^{end}	Endpunkt der endlichen Übergangsbreite
$T_c^{\rm mid}$	Mittelpunkt der endlichen Übergangsbreite
T_c^{onset}	Einsatzpunkt der endlichen Übergangsbreite
T_c^{s}	kritische Temperatur, reduzierte im Supraleiter
u	Spannung, dimensionslos
\overline{u}	Spannung, dimensionslos und zeitlich gemittelt
U	Spannung
U_{AB}	Differenzspannung
$U_{\rm c}$	charakteristische Spannung
$\delta U_{\rm c}$	charakteristischer Spannungsunterschied
U_{g}	Energielückenspannung
$\vec{U_{gn}}$	Energielückenspannung eines Stapelkontaktes
U_n	charakteristische Spannung der Andreev-Reflektionen
$U_{\rm Probe}$	Probenspannung
$U_{\rm ref}$	Referenzspannung
$U_{\rm res}$	Resonanzspannung
\mathcal{U}	Anzahl der zu berechnenden Spannungspunkte
$v_{ m F}^{ m n}$	Fermi-Geschwindigkeit (Normalleiter)
$v_{\rm F}^{\rm s}$	Fermi-Geschwindigkeit (Supraleiter)
$v_{\rm g}$	Gruppengeschwindigkeit
Ŵ	Breite eines Josephson-Kontaktes
x, y, z	Ortskoordinate
Z	Anzahl der Energiezustände;
	Barrierenhöhe, dimensionslos
α^2	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante
β_{C}	Stewart-McCumber-Parameter
γ	Rauschstrom, dimensionslos
Γ	Energieunschärfe
δ	effektive Breite der Fermi-Funktion
	Sauerstoffkonzentration
Δ	Energielücke
Δ_0	Energielücke, anisotroper Beitrag
Δ_1	Energielücke, isotroper Beitrag
$\Delta(\theta)$	Ordnungsparameter, winkelabhängig
Δ_{\max}	Energielücke, maximale bei anisotroper $s\mbox{-Wellen-Symmetrie}$
Δ_{\min}	Energielücke, minimale bei anisotroper s-Wellen-Symmetrie
$\Delta_{\rm n}$	Energielücke, induzierte im Normalleiter
$\Delta_{\rm p}$	Pseudoenergielücke
$\Delta_{\rm s}$	Energielücke, reduzierte im Supraleiter;
	Energielücke, supraleitende
ε	Schrittweiteparameter

ζ	Mischungsverhältnis aus s - und d -Wellen-Anteil
θ	Winkel
Θ	Phase der Cooperpaar-Wellenfunktion
Θ_{D}	Debye-Temperatur
λ	London-Eindringtiefe
$\lambda_{ m J}$	Josephson-Eindringtiefe
$\Lambda_{ m qp}$	Quasiteilchendiffusionslänge
μ	Laufvariable der Summe
μ^*	Abschirmlänge
μ_0	Permeabilität des Vakuums
ν	Laufvariable der Summe
$ u_{ m J}$	Josephson-Frequenz
ξ_0	Kohärenzlänge
ξ_{ab}	Kohärenzlänge in (ab) -Richtung (Ebene)
ξ_c	Kohärenzlänge in c -Richtung
$\xi_{ m GL}$	Ginzburg-Landau Kohärenzlänge
$\xi_{ m n}$	effektive Kohärenzlänge (Normalleiter)
$\xi_{ m s}$	effektive Kohärenzlänge (Supraleiter)
π	Kreiszahl
ho	spezifischer Widerstand
$ ho_{ m ab}$	spezifischer Widerstand in (a, b) -Richtung
$ ho_{ m c}$	spezifischer Widerstand in c -Richtung
$ ho_0$	spezifischer Widerstand, Defektanteil
$ ho_{ m ph}$	spezifischer Widerstand, intrinsischer Anteil
σ	differentielle Leitfähigkeit
$\sigma_{ m n}$	differentielle Leitfähigkeit, normalleitend
au	Zeit, dimensionslos
$ au_{ m R}$	Rekombinationszeit
ϕ	Amplitude der Cooperpaar-Wellenfunktion
φ	Phasendifferenz
$arphi_0$	Integrationskonstante
Φ	magnetischer Fluß
Φ_0	elementares Flußquant
Ψ	Ordnungsparameter, Cooperpaar-Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz
$\omega_{ m c}$	charakteristische Frequenz
$\omega_{ m J}$	Josephson-Kreisfrequenz
$\omega_{ m p}$	Plasmafrequenz
$\omega_{ m ph}$	Phononenfrequenz
∇	Nabla-Operator

Kapitel 1

Einleitung

Bereits im Jahr 1908 wurde der Grundstein für die Entdeckung der Supraleitung gelegt. Damals war es nämlich H.K. Onnes [1] gelungen, Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen. Für die Forschung eröffneten sich damit neue Temperaturbereiche in unmittelbarer Nähe des absoluten Temperaturnullpunktes. Man fand heraus, daß Helium unter atmosphärischem Druck bei T = 4.2 K verdampft. Durch Senken des Dampfdruckes oberhalb des flüssigen Heliums konnten leicht Temperaturen bis zu 1 K erzielt werden. H.K. Onnes untersuchte unter anderem auch den elektrischen Widerstand von Metallen bei tiefen Temperaturen. Er beobachtete einen temperaturunabhängigen Restwiderstand, dessen Größe von der Verunreinigung im Metall abhing. Quecksilber konnte damals am einfachsten gereinigt werden. 1911 zeigten dann erste Versuche an diesem Metall ein unerwartetes Ergebnis. Unterhalb von T = 4.15 K verschwand der elektrische Widerstand sprunghaft und diese Beobachtung wurde völlig unabhängig vom Reinheitsgrad gemacht [2]. H.K. Onnes nannte diesen neuen Zustand »supraleitend«. Damit begann das Studium der Supraleitung.

Den Pionierarbeiten von H.K. Onnes folgten sehr schnell systematische Untersuchungen an anderen Metallen und deren Verbindungen. Ein dreiviertel Jahrhundert lang blieb die Supraleitung jedoch ein Phänomen der tiefen Temperaturen. 1973 wurde die bis dahin höchste Übergangstemperatur bei $T_c = 23.2$ K an Nb₃Ge gemessen [3]. Mit der Entdeckung einer neuen Klasse von Supraleitern im Jahre 1986 durch J.G. Bednorz und K.A. Müller [4] eröffnete sich die neue Ära der Hochtemperatur-Supraleitung. In den neu entdeckten Supraleitern aus dem System La-Ba-Cu-O konnte die Übergangstemperatur mit $T_c \approx 30$ K jedoch nur geringfügig gesteigert werden. In den darauffolgenden Jahren setzte eine regelrechte Rekordjagd nach immer höheren Übergangstemperaturen T_c in neuen Kupferoxyd-Verbindungen ein [5].

Die Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) YBa₂Cu₃O_{7- δ}, Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (n = 2, 3) und Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (n = 2, 3) waren aufgrund ihrer hohen Übergangstemperaturen im Bereich 85 K $\leq T_{\rm c} \leq 120$ K besonders interessant für Anwendungen und sind es heute noch. HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} weist mit $T_{\rm c} \approx 133$ K die bisher höchste kritische Temperatur auf, die unter Druck (30 GPa) bis etwa 164 K gesteigert werden kann [6,7]. Wegen der flüchtigen Schwermetalle wird dieser Substanz allerdings keine Anwendungsrelevanz beigemessen.

Das Phänomen der Supraleitung konnte jedoch immer noch lange Zeit nicht erklärt werden. Über 40 Jahre nach den Entdeckungen von H.K. Onnes formulierten J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer (BCS) [8] im Jahre 1957 eine atomistische Theorie, die viele bis dahin bekannte Effekte der Supraleitung erklären konnte. Heute ist allgemein anerkannt, daß die Supraleitung in den klasischen (metallischen) Tieftemperatur-Supraleitern durch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung verursacht wird. Der Ordnungsparameter wird dabei durch eine isotrope s-Wellen-Symmetrie beschrieben.

Nach Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter stellte sich sehr schnell heraus, daß die BCS-Theorie diese nicht genügend erklären kann. Dies gilt insbesondere für die hohen Übergangstemperaturen. Verschiedene Experimente an ein und demselben Hochtemperatur-Supraleiter fordern unterschiedliche Symmetrien des Ordnungsparameters. Dies soll am Beispiel von Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} aufgezeigt werden. Einige Gruppen erklären ihre Resultate durch eine reine $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie [9–13], andere Gruppen zeigen, daß ein subdominanter, isotroper *s*-Wellen-Beitrag der $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie beigemischt sein muß [14–16]. Demgegenüber stehen neue, phasensensitive Experimente von Q. Li *et al.* [17–19], die eine $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie ausschließen und nur durch eine isotrope *s*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters des Ordnungsparameters erklärt werden können.

In den letzten Jahren wird neben der supraleitenden Energielücke auch verstärkt von einer Pseudoenergielücke oberhalb der kritischen Temperatur T_c berichtet. Diese wird vorzugsweise an unterdotierten Proben sowohl in Tunnelexperimenten, winkelaufgelösten Photo-Emissions-Messungen als auch in Raman- und Infrarot-Spektroskopien beobachtet [20–27].

Bis heute gibt es keinen einheitlichen Konsens über die Symmetrie des Ordnungsparameters in den Kuprat-Supraleitern. Ebenso ist die Frage nach dem Kopplungsmechnismus, der zur Hochtemperatur-Supraleitung führt, unbeantwortet. Für die Grundlagenforschung an Hochtemperatur-Supraleitern ist die Klärung dieser Probleme derzeit eine große Herausforderung, an der intensiv gearbeitet wird.

Das bestehende Meßsystem der Bruchkontaktspektroskopie wurde von Prof. Ya.G. Ponomarev (Moscow State University) entwickelt und zusammen mit Dr. B.A. Aminov 1992 in Wuppertal aufgebaut. Es entspricht einer ähnlichen Meßapparatur an der Moscow State University. Dr. D. Wehler [28] promovierte erstmals an der Bergischen Universität Wuppertal auf dem Gebiet der Bruchkontaktspektroskopie mit diesem Meßsystem.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch genaue Analysen der Tunnelspektren von Hochtemperatur-Supraleiter-Einkristallen eine fundierte Aussage über die Energielücke und über die Symmetrie des Ordnungsparameters in diesen Materialien zu gewinnen. Die Untersuchungen konzentrieren sich hauptsächlich auf die homologe Serie von $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$. Durch die Anwendung der Bruchkontaktspektroskopie können qualitativ hochwertige Tunnelkontakte gewährleistet werden. Ein enormer Vorteil dieser Technik besteht in der *in situ* variablen Kontaktfläche, wodurch je nach Tunnelbarriere sowohl Josephson-, Tunnel- als auch Punktkontakte charakterisiert werden können. Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien der unterschiedlichen Kontakttypen können unabhängige Informationen über die Energielücke und die Symmetrie des Ordnungsparameters gewonnen werden, aus denen sich eine konsistente Antwort ableiten läßt.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert. Nach dieser kurzen Einleitung werden in **Kapitel 2** die notwendigen theoretischen Grundlagen zum Tunneleffekt behandelt. Zunächst werden die derzeit diskutierten Symmetrien des Ordnungsparameters in Hochtemperatur-Supraleitern vorgestellt. Danach folgt das Modell des Quasiteilchentunnels in NIN-, SIN- und SIS-Systemen (N: Normalleiter, I: Isolator, S: Supraleiter). Den Schwerpunkt dieses Kapitels bilden die theoretischen Tunnelkennlinien für SIN- und SIS-Kontakte unter Berücksichtigung der vorgestellten Ordnungsparametersymmetrien. Für die numerische Berechnung der Strom-Spannungs-Kennlinien (I(U)), sowie deren differentiellen Leitfähigkeiten (dI/dU) wurden eigene Programme entwickelt. Aus den Kennlinien können die Vor- und Nachteile der SIN- und SIS-Kontaktgeometrien eingesehen werden. Die detaillierten Resultate dienen dem Vergleich mit den experimentellen Daten.

Der Josephson-Effekt beschreibt das Phänomen des Cooperpaartunnels. Es werden die wich-

tigsten Eigenschaften des Josephson-Effektes und die Beschreibung der Josephson-Kontakte im Rahmen des RSJ-Modells vorgestellt. Abschließend werden spezielle Tunnelphänomene und Grenzflächeneffekte zwischen Normal- und Supraleitern behandelt. Sie führen zu speziellen Besonderheiten in den I(U)- und dI/dU-Kennlinien und sind für das Verständnis der experimentellen Ergebisse wichtig.

In **Kapitel 3** wird die Meßtechnik für Tunnel- und Josephsonkontakte beschrieben. Zu Beginn werden die verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten dieser Kontakte vorgestellt. Bei jeder Meßtechnik wird auf ihre besonderen Stärken und Schwächen eingegangen und charakteristische Meßergebnisse wiedergegeben. Dadurch wird ein Vergleich zu der hier verwendeten Bruchkontaktspektroskopie möglich. Die Präparation der Bruchkontakte wird ausführlich diskutiert. Dies beinhaltet auch die strukturellen Eigenschaften des schwerpunktmäßig untersuchten Materials $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$. Neben den einzelnen Präparationsschritten soll anhand der Bruchgeometrie der in den Messungen typische Strompfad erläutert werden. Anschließend wird die Meßapparatur zur Bruchkontaktspektroskopie beschrieben. Der Probenhalter mit integrierter Mikrometerschraube bildet das mechanische Herzstück der Anlage. Durch Variation der Schraube kann die Bruchkontaktfläche direkt beeinflußt werden. Die Funktionsweise der Apparatur und die prinzipielle Messung von I(U)-, dI/dU- und d^2I/dU^2 -Kennlinien werden erläutert.

Den Schwerpunkt der Arbeit bilden die Meßergebnisse der Bruchkontakte. Sie werden ausführlich in **Kapitel 4** behandelt. Als erstes werden drei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der kritischen Temperatur T_c dargestellt. Im einzelnen wird gezeigt, wie T_c aus Widerstandsmessungen R(T), Nullspannungs-Leitfähigkeiten $\sigma(U = 0, T)$ und dem kritischen Josephsonstrom $I_c(T)$ bestimmt werden kann. Danach folgen prinzipielle Messungen zur Bestimmung der Energielücke Δ aus Tunnel- und Punktkontaktspektren. Vergleiche mit theoretischen Kennlinien sollen die Symmetrie des Ordnungsparameters bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke wird für Proben unterschiedlicher Dotierung verglichen. Korrelationen der Energielücke mit der Anzahl der CuO₂-Ebenen und der Löcherkonzentration werden überprüft. Im ersten Fall werden die Messungen auf Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} und auf HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+ δ} ausgeweitet. Zusätzlich können erste Tunnelmessungen an einem neuen Supraleiter HgSr₂Ca₂Cu₂O_{8+ δ} vorgestellt werden.

Die Symmetrie des Ordnungsparameters wird an intrinsischen Stapelkontakten intensiv analysiert. Diese Kontakte weisen typischerweise eine hohe Kontaktqalität auf und sind deshalb für diese Untersuchungen besonders gut geeignet. Ein neuer Effekt in SNS-Stapelkontakten wird vorgestellt. Es kann gezeigt werden, daß der Mechanismus auf intrinsischen multiplen Andreev-Reflektionen beruht.

Feinstrukturen in den dI/dU-Kennlinien von Josephson-Kontakten werden auf Reproduzierbarkeit überprüft. Im Detail werden der Einfluß der Energielücke Δ , der kritischen Temperatur T_c und der Kontaktgeometrie untersucht. Ferner wird die Temperaturabhängigkeit der Strukturen sowie ihr Verhalten unter dem Einfluß externer Magnetfelder analysiert. Die Ergebnisse werden mit theoretischen Modellen verglichen.

Kapitel 4.7 faßt die wichtigsten Aussagen der Bruchkontaktexperimente zusammen und gibt eine Interpretation für die Symmetrie des Ordnungsparameters und Hinweise auf den Kopplungsmechanismus in $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ an.

Die zentralen Ergebnisse der gesamten Arbeit werden in Kapitel 5 nochmals kurz zusammengefaßt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen zum Tunneleffekt

Zum Verständnis der Supraleitung wurde erst vierzig Jahre nach ihrer Entdeckung unabhängig von H. Fröhlich [29] und von J. Bardeen [30] ein Wechselwirkungsmechanismus angegeben, der dieses Phänomen erklären konnte. Die Leitungselektronen können dabei über Gitterschwingungen (*Phononen*) zu Elektronenpaaren koppeln. Diese Elektron–Elektron Wechselwirkung via Phononen führt zu einer Anziehung der beiden Ladungsträger. In einem Metall bei absoluter Temperatur T = 0 gibt es aber keine reellen Phononen, die zur Wechselwirkung beitragen können. Ein sich durch das Kristallgitter bewegendes Elektron wird zu irgendeinem Zeitpunkt eine Gitterschwingung anregen. Mit anderen Worten, es produziert ein vorher nicht dagewesenes Phonon. Das Phonon kann wiederum von einem anderen Elektron absorbiert werden [31, 32]. Die Austauschphononen sind nur während des Übergangs von einem Elektron zum anderen existent und werden deshalb als virtuell bezeichnet. L.N. Cooper [33] konnte als Erster zeigen, daß diese Elektronenpaare mit Gesamtimpuls und Gesamtspin Null als die Ladungsträger des Suprastroms anzusehen sind. Man bezeichnet solche Paare allgemein als *Cooperpaare*.

Auf der Basis dieser angenommenen, neuartigen Wechselwirkung konnten J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer (BCS) [8] 1957 eine atomistische Theorie zum Verständnis der Supraleitung aufstellen. Die Cooperpaare nehmen im Grundzustand einen Einzelspin-Zustand ein, wobei die beiden gepaarten Elektronen einen entgegengesetzten Impuls und Spin haben. Teilchen mit ganzzahligem Impuls (Bosonen) unterliegen der Bose-Einstein-Statistik und nicht der Fermi-Statistik für Teilchen mit halbzahligen Impuls (Fermionen). Fermionen unterliegen dem Pauli-Prinzip, nachdem jeder Zustand nur einmal besetzt werden darf. Das gilt nicht für Bosonen. Sie können einen Zustand beliebig oft besetzen. Dies führt zur Kondensation der Cooperpaare in einen einzigen Grundzustand. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit steigt mit der Anzahl der wechselwirkenden Elektronen und begünstigt damit die Kondensation. Für alle Anregungen des Systems müssen Cooperpaare aufgebrochen werden, die dann wiederum den Fermi-Charakter der Einzelelektronen aufweisen.

Eines der wichtigsten Ergebnisse der BCS-Theorie ist das Auftreten eines verbotenen Energiebereichs im Anregunsspektrum der nicht gebundenen Elektronen (Quasiteilchen). Um ein Cooperpaar aus seinem Grundzustand anzuregen, muß eine gewisse Energie aufgebracht werden, die größer als die Bindungsenergie des Cooperpaares ist. Das Anregunsspektrum weist daher eine Energielücke (gap) auf, die gerade der Cooperpaar-Bindungsenergie entspricht. Die Energielücke Δ ist nach der BCS-Theorie im Impulsraum *isotrop*, so daß sie in allen Richtungen die gleiche Größe und Phase hat. Mit Ausnahme der Schweren-Fermionen Supraleitern, einer besonderen Klasse von Materialien, können alle Eigenschaften der klassischen Tieftemperatur-Supraleiter durch die BCS-Theorie erklärt werden.

2.1 Symmetrie des Ordnungsparameters von Supraleitern

Viele Phänomene in der Natur, beispielsweise das Sieden von Flüssigkeiten und Ferromagnetismus, sind mit dem Übergang von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand verbunden [5]. Diese Übergänge lassen sich durch einen geeigneten Ordnungsparameter beschreiben, der einen Wert im ungeordneten Zustand bei hohen Temperaturen und einen anderen Wert im geordneten Zustand bei tiefen Temperaturen aufweist.

Bei dem Übergang eines Metalls vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung [31,34]. V.L. Ginzburg und L.D. Landau haben in ihrer Theorie [35] einen komplexen Ordnungsparameter Ψ zur Beschreibung des Übergangs in den supraleitenden Zustand eingeführt. Dieser Ordnungsparameter kann als effektive Wellenfunktion der supraleitenden Ladungsträger, also der Cooperpaare, interpretiert werden. Die Cooperpaare bilden sich erst unterhalb einer kritischen Temperatur T_c , der sogenannten Sprungtemperatur des Supraleiters. Mit abnehmender Temperatur kondensieren immer mehr Einzelektronen zu Cooperpaaren. Deshalb ist ihre Dichte n_s^* bei absoluter Temperatur T = 0maximal, nimmt mit steigender Temperatur ab und wird gerade bei der kritischen Temperatur Null, wenn man Fluktuationseffekte nahe T_c vernachlässigt. Der Ordnungsparameter Ψ eines Supraleiters ist im allgemeinen ortsabhängig und kann wie folgt dargestellt werden:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \cdot e^{i\Theta(\vec{r})}.$$
(2.1)

Als Bedingung für die Normierung von Ψ gilt $|\Psi|^2 = \phi^2 = n_s^*$ [34,36]. Ferner besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Quadraten des Ordnungsparameters Ψ und der Energielücke Δ , da die Cooperpaardichte direkt proportional zur Energielücke ist [34].

$$|\Psi|^2 = \frac{2m^{\star}\xi_{\rm GL} N(E_{\rm F})}{\hbar^2} \,\Delta^2 \tag{2.2}$$

Dabei ist m^* die Masse eines Cooperpaares, ξ_{GL} die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge, die die räumliche Variation der Cooperpaardichte n_{s}^* beschreibt, und $N(E_{\text{F}})$ die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Oberfläche (vgl. Kap. 2.2).

Im Gegensatz zu den klassischen Supraleitern sind Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) in ihrem Gitteraufbau stark anisotrop (vgl. Kap. 3.2.1). Man geht davon aus, daß die Supraleitung in diesen Materialien in den zweidimensionalen CuO₂-Ebenen auftritt und daß die einzelnen Ebenen durch Josephson Tunneleffekte (vgl. Kap. 2.4) untereinander schwach koppeln [37]. Sehr bald nach Entdeckung der HTSL war klar, daß die klassische BCS-Theorie diese neue Klasse von Supraleitern nicht erklären konnte. Am auffälligsten war die hohe Übergangstemperatur ($T_c > 80$ K), die durch die bisher angenommene Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht erklärt werden konnte. Auf der anderen Seite zeigten Tunnelexperimente eine nicht voll ausgeprägte Energielücke. Wiederum andere Experimente zeigten indirekt eine Potenzabhängigkeit thermodynamischer und optischer Eigenschaften von der Temperatur. Die BCS-Theorie beschreibt aber eine exponentielle Temperaturabhängigkeit, die auch an klassischen Supraleitern experimentell nachgewiesen wurde. Dieser Widerspruch führte unweigerlich zu neuen Überlegungen zum Paarungsmechanismus der HTSL. Ein zentraler Punkt ist dabei die Symmetrie des Ordnungsparameters.

Die wichtigsten in Betracht gezogenen Funktionen für den Ordnungsparameter Ψ sind in Tabelle 2.1 präsentiert als Darstellungen im Ortsraum und im Impulsraum für die zweidimensionalen supraleitenden CuO₂-Ebenen. Zur Vereinfachung wird eine tetragonale Kristallstruktur ($a = b \neq c$) vorausgesetzt. Die Bezeichnung der Symmetrie ergibt sich im wesentli-

Ordnungsparameter $\Psi(\theta)$ für HTSL		
Symmetrie	Ortsraum	Impulsraum
s (isotrop)	Δ_1	Δ_1
$d_{x^2-y^2}$	$\Delta_0 \cos(2\theta)$	$\Delta_0 \left[\cos(k_x a) - \cos(k_y a) \right]$
d_{xy}	$\Delta_0 \sin(2\theta)$	$\Delta_0 \sin(k_x a) \sin(k_y a)$
$g_{xy(x^2-y^2)}$	$\Delta_0 \sin(4\theta)$	$\Delta_0 \sin(k_x a) \sin(k_y a) \cdot \left[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)\right]$
s (anisotrop)	$\Delta_0 \cos^4(2\theta) + \Delta_1$	$\Delta_0 \left[\cos(k_x a) - \cos(k_y a) \right]^4 + \Delta_1$
s (erweitert)	$\Delta_0 \left\{ (1+\alpha^2)\cos^2(2\theta) - \alpha^2 \right\}$	$\Delta_0 \left\{ (1+\alpha^2) \left[\cos(k_x a) - \cos(k_y a) \right]^2 - \alpha^2 \right\}$

Tabelle 2.1: Symmetrien des Ordnungsparameters in zweidimensionaler Darstellung im Ortsraum und Impulsraum unter Annahme einer tetragonalen Kristallstruktur. Δ_0 und Δ_1 beschreiben den maximalen anisotropen und isotropen Beitrag. θ legt die Raumrichtung in der CuO₂-Ebene fest. k_x, k_y sind Wellenzahlen und *a* eine Gitterkonstante.

chen aus der Quantenzahl l für den Drehimpuls. Wegen Spin Null der Cooperpaare nehmen die Wellenfunktionen einen Spin-Singlett-Zustand ein. Deswegen sind nur gradzahlige Drehimpulswerte erlaubt. Die Drehimpulse $l = 0, 2, 4, \ldots$ werden mit s, d, g, \ldots symbolisiert. Bei der Bezeichnung der Ordnungsparametersymmetrie spricht man deshalb auch kurz von s-, d-, bzw. g-Wellen. Im Ortsraum ist somit die Funktion des Ordnungsparameters proportional zu $\cos(l\theta)$ oder $\sin(l\theta)$ [38,39].

Basierend auf Tabelle 2.1 ist der Zusammenhang zwischen dem Ordnungsparameter und der Energielücke in Abb. 2.1 für den Ortsraum veranschaulicht. Die isotrope s-Welle weist eine konstante Energielücke und Phase des Ordnungsparameters in alle Raumrichtungen der hier dargestellten Ebene auf. Dieser Sachverhalt ändert sich bei der Symmetrie einer d-Welle. D.J. Scalapino et al. [40] schlugen erstmals einen Mechanismus im Rahmen des Hubbard Modells vor, in dem die Paarung mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie durch Austausch von antiferromagnetischen Spinfluktuationen hervorgerufen wird. Detaillierte Rechnungen von D. Pines et al. [41-43] und T. Moriya [44, 45] zeigten ebenfalls, daß eine magnetische Kopplung der Quasiteilchen zu einer $d_{x^2-u^2}$ -Symmetrie führt, mit der sogar die höheren Übergangstemperaturen erklärt werden können. Die zwei Doppelkeulen in der Ortsdarstellung für den Ordnungsparameter zeigen, daß sich der Betrag und das Vorzeichen des Ordnungsparameters periodisch ändern.¹ Immer dann, wenn sich das Vorzeichen ändert ist der Betrag gerade Null und aufgrund von Gl. (2.2) ist damit auch die Energielücke in dieser Raumrichtung Null. Die Energielücke variiert zwischen ihrem Maximalwert Δ_0 und Null mit einer Periode von $\pi/2$. Physikalisch entspricht der Vorzeichenwechsel einer relativen Phasenänderung der Cooperpaar-Welle um π [37]. Die Nullstellen in der Ordnungsparameterfunktion werden häufig auch als Knoten bezeichnet. Die Anzahl der Keulen verdoppelt sich im Fall einer g-Wellen-Symmetrie. Insgesamt sind acht Vorzeichenwechsel und eine periodische Oszillation der Energielücke im Abstand $\pi/4$ in der Ebene zu beobachten.

Alternative theoretische Modelle führen auf eine anisotrope s-Wellen-Symmetrie [46]. Basis bildet die konventionelle Phononenkopplung, die durch den Tunneleffekt zwischen den benachbarten CuO_2 -Ebenen verstärkt wird. In diesem Zustand hat der Ordnungsparameter nur ein Vorzeichen. Vergleichbar zur d-Wellen-Symmetrie ist der Ordnungsparameter in bestimmten

¹ Unterschiedliche Vorzeichen des Ordnungsparameters werden durch die Schattierung angedeutet.



Abbildung 2.1: Ortsdarstellung (links), Größe (Mitte) und Phase (rechts) des supraleitenden Ordnungsparameters $\Psi(\theta)$ als Funktion der Raumrichtung θ in der CuO₂-Ebene von HTSL für verschiedene mögliche Symmetrien nach Tabelle 2.1. Die schattierten Flächen haben ein umgekehrtes Vorzeichen.

Raumrichtungen der Ebene unterdrückt. Er weist jedoch keine Nullstellen auf und seine Phase ist konstant. Wie stark die kleeblattähnliche Form ausgeprägt ist, hängt vom Verhältnis Δ_0/Δ_1 ab. Dabei beschreibt Δ_0 den anisotropen Beitrag und Δ_1 den isotropen Beitrag. Die maximale Amplitude des Ordnungsparameters beträgt $\Delta_{\max} = \Delta_0 + \Delta_1$ und die mimimale Amplitude $\Delta_{\min} = \Delta_1$. Im Grenzfall $\Delta_0 \gg \Delta_1$ nähert sich die Variation des Ordnungsparameters $\Psi(\theta)$ im Ortsraum der einer *d*-Wellen-Symmetrie an (unter Vernachlässigung des Vorzeichens). Für $\Delta_0 \ll \Delta_1$ ist $\Psi(\theta)$ identisch zu der isotropen *s*-Wellen-Symmetrie.

Andere Überlegungen schlagen vor, daß eine sehr starke anisotrope Unterdrückung des Ordnungsparameters in bestimmten Raumrichtungen der CuO₂-Ebene zu einem Vorzeichenwechsel führen kann [47, 48]. Diese Symmetrie wird oft als erweiterte (*extended*) s-Welle bezeichnet. Streng genommen entspricht sie aber einer Mischung aus isotroper s-Welle und g-Welle. Die aufgrund des Vorzeichenwechsels auftretenden Nullstellen in der räumlichen Variation des Ordnungsparameters haben näherungsweise einen Abstand von $\pm \alpha \pi/2$ um die Raumrichtung der anisotropen Unterdrückung.

Neben den bisher vorgestellten Symmetrien werden auch unterschiedliche Mischzustände diskutiert, die sich aus s-, d-, bzw. g-Wellen-Symmetrie zusammensetzen [38, 39, 49–54]. Dabei werden nicht nur rein reale, sondern auch Mischzustände mit komplexem Ordnungsparameteranteil in Betracht gezogen. An dieser Stelle soll nicht näher auf die Mannigfaltigkeit der bisher in der Literatur diskutierten Mischzustände eingegangen werden. Stattdessen sei auf die oben zitierten Arbeiten verwiesen.

2.2 Zustandsdichte freier Elektronen

Die Zustandsdichte N(E) der freien Elektronen beschreibt die Anzahl der Energiezustände dZ(E) pro Energieintervall dE und Einheitsvolumen des Materials [55].

$$N(E) = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E} \tag{2.3}$$

Der Verlauf der Zustandsdichte für Supraleiter unterscheidet sich stark von dem für Metalle, der im wesentlichen proportional zur Wurzel aus der Energie $N(E) \propto \sqrt{E}$ verläuft [55]. Abb.2.2 spiegelt diesen Sachverhalt wider. Die Zustände sind bei absoluter Temperatur T = 0 gerade bis zur Fermi-Energie $E_{\rm F}$ besetzt, während bei endlicher Temperatur eine Verschmierung um diese Energie auftritt, die durch die Fermi-Funktion f(E)

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}} + 1}$$
(2.4)

beschrieben wird. $k_{\rm B}$ ist die Boltzmann Konstante. Die schattierte Fläche in Abb.2.2 entspricht genau der Gesamtzahl $n_{\rm e}$ der Elektronen im Metall [5,31].

$$n_{\rm e} = \int_0^\infty N(E) f(E) \,\mathrm{d}E \tag{2.5}$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen in Supraleitern führt zur Bildung eines für die freien Elektronen verbotenen Bereichs um die Fermi-Energie [31]. Diese sehr schmale Energiezone wird Energielücke genannt. Ihre Breite liegt in der Größenordnung einiger meV. Die Bildung der Cooperpaare führt dazu, daß Zustände, die im normalleitenden Zustand in der Energielücke Δ liegen, auf die Ränder um diesen Bereich zusammengeschoben werden (vgl.



Abb. 2.3(a)). Hier ist die Größe der Energielücke stark übertrieben eingezeichnet. Betrachtet man nur den interessierenden Bereich um die Fermi-Energie $E_{\rm F}$, so kann die normalleitende Zustandsdichte $N_{\rm n}(E_{\rm F})$ in der unmittelbaren Umgebung als konstant angenommen werden (Abb. 2.3(b)) [5, 31, 56]. Der Verlauf der Zustandsdichte für Supraleiter ist von der gewählten Näherung der Theorie abhängig [31]. Die klassischen Tieftemperatur-Supraleiter werden durch die von J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer entwickelten BCS-Theorie [8] gut beschrieben. Die Zustandsdichte $N_{\rm s}$ im supraleitenden Zustand berechnet sich im Rahmen der BCS-Theorie nach folgendem Ansatz. Um eine Anregung aus dem Grundzustand des Supraleiters zu erzeugen, muß die Energie \mathcal{E}_k

$$\mathcal{E}_k = \sqrt{E_k^2 + \Delta^2} \tag{2.6}$$

mit
$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - E_F$$
 (2.7)

aufgebracht werden. E_k beschreibt die kinetische Energie der Elektronen mit der effektiven Masse m^* . Sie soll wie alle Energien \mathcal{E} von der Fermi-Kante aus gemessen werden ($\mathcal{E} = E - E_F$). Für die Zustandsdichten N_s und N_n im supraleitenden, bzw. normalleitenden Zustand gilt [5,57]

$$N_{\rm s}(\mathcal{E})\mathrm{d}\mathcal{E} = N_{\rm n}(0)\mathrm{d}E\tag{2.8}$$

unter der Annahme, daß die normalleitende Zustandsdichte $N_n(E)$ einen konstanten Wert $N_n(0)$ in der Nähe der Fermi-Energie E_F aufweist. Mit Gl. (2.6) folgt daraus

$$N_{\rm s}(\mathcal{E}) = N_{\rm n}(0) \cdot \frac{|\mathcal{E}|}{\sqrt{\mathcal{E}^2 - \Delta^2}} \qquad \text{für} \, |\mathcal{E}| \ge \Delta.$$
(2.9)

Für isotrope Supraleiter, wie sie die BCS-Theorie beschreibt, gibt es keine Zustände innerhalb der Energielücke ($N_{\rm s}(\mathcal{E}) = 0$ für $|\mathcal{E}| < \Delta$). Der Verlauf von $N_{\rm s}$ ist in Abb. 2.3(b) dargestellt.

Der Ordnungsparameter der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter wird im Gegensatz zu dem von klassischen Supraleitern als nicht isotrop angenommen (vgl. Kap. 2.1). Um ihre Zustandsdichte zu berechnen, kann der winkelabhängige Ordnungsparameter $\Delta(\theta)$ in Gl. (2.9) eingesetzt und über alle Winkel integriert werden [58,59]. Man erhält somit eine Verallgemeinerung von Gl. (2.9).

$$N(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \Re\left[\frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(\theta)}}\right] \mathrm{d}\theta$$
(2.10)





Abbildung 2.3: Zustandsdichte $N_{\rm s}(E)$ der freien Elektronen eines Supraleiters bei T = 0 mit der Energielücke Δ . (a) Die besetzten Zustände entsprechen der schattierten Fläche. (b) Um die Fermi-Energie $E_{\rm F}$ kann $N_{\rm n}(E_{\rm F})$ als konstant angesehen werden.

Zur Vereinfachung der Schreibweise ist die Zustandsdichte N(E) bereits als normierter Wert $N(E) = N_{\rm s}(E)/N_{\rm n}(0)$ und E als die von der Fermikante gemessene Energie zu verstehen.

Die Quasiteilchen-Zustandsdichte für einen Supraleiter mit reiner $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie kann demnach wie folgt beschrieben werden:

$$N(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \Re \left[\frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \cos(2\theta)}} \right] d\theta.$$
(2.11)

Dieses Integral ist nur numerisch lösbar. Durch die Substitution $\Delta = \Delta_0 \cos(2\theta)$ erhält man ein Integral, das sich einfacher numerisch berechnen läßt [58].

$$N(E) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\Delta_0} \Re \left[\frac{|E|}{\sqrt{(E^2 - \Delta^2)(\Delta_0^2 - \Delta^2)}} \right] d\Delta$$
(2.12)

Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen für Supraleiter mit nicht isotropem Ordnungsparameter gemäß Tabelle 2.1 sind in Abb. 2.4 für T = 0 gegenübergestellt. Zur Vereinfachung werden nur Energien oberhalb der Fermi-Energie $E_{\rm F} \equiv E = 0$ betrachtet, da die Zustandsdichten symmetrisch zu diesem Punkt sind. Die freien Zustände sind jeweils schattiert hervorgehoben.

Der Verlauf der Zustandsdichte für $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} - und $g_{xy(x^2-y^2)}$ -Symmetrien (Abb. 2.4(b)) ist identisch und weicht stark von dem einer isotropen *s*-Welle (Abb. 2.4(a)) ab. Im Bereich kleiner Energien $E < \Delta_0$ nimmt die Zustandsdichte N(E) linear mit E zu und weist eine Singularität bei Δ_0 auf. Ähnlich wie bei der isotropen *s*-Welle fällt $N(E) \propto E^{-1/2}$ für $E > \Delta_0$ ab. Die Integration über alle Winkel θ führt für reine *d*- oder *g*-Wellen-Supraleiter zu einer Zustandsdichte, die im gesamten Energiebereich besetzte Zustände aufweist. Streng genommen würde man sagen, daß in diesen Fällen *keine* Energielücke mehr vorliegt. Die Singularität in N(E) bei $E = \Delta_0$ spiegelt die maximale Energielücke unter bestimmten Richtungen θ wider (vgl. Abb. 2.1). Häufig wird sie zur Vereinfachung als die Energielücke Δ_0 eines *d*-, bzw. *g*-Wellen-Supraleiters bezeichnet.



Abbildung 2.4: Numerisch berechnete Zustandsdichten N(E) der freien Elektronen eines Supraleiters bei T = 0 nach Gl. (2.3) für unterschiedliche Symmetrien des Ordnungsparameters. (a) isotrope *s*-Welle, (b) *d*-, bzw. *g*-Welle, (c) anisotrope *s*-Welle für $\Delta_1/\Delta_0 = 0.3$ und (d) erweiterte *s*-Welle für $\alpha = 0.6$.

Einen vergleichbaren Verlauf zeigt die Zustandsdichte der erweiterten s-Welle (Abb. 2.4(d)). Im Bereich kleiner Energien ist ein linearer Anstieg der Zustandsdichte N(E) zu beobachten. Bei $E = \Delta_0$ liegt eine der d-Welle vergleichbare Singularität vor. Zusätzlich weist die Zustandsdichte der erweiterten s-Welle eine zweite Singularität bei $E = \alpha^2 \Delta_0$ auf. Dieser Wert entspricht gerade dem Maximalwert der kleineren Keulen im räumlich variierenden Ordnungsparameter (vgl. Abb. 2.1). Auch hier ist streng genommen die Zustandsdichte energielückenlos. Für die Rechnung wurde ein Parameter $\alpha = 0.6$ angenommen.

Die anisotrope s-Welle (Abb. 2.4(c)) hat ebenfalls zwei Singularitäten in ihrer Zustandsdichte. Diese liegen bei den Energien $E = \Delta_1$ und $E = \Delta_0 + \Delta_1$. In dem hier gezeigten Beispiel



Abbildung 2.5: Zustandsdichte N(E) der freien Elektronen eines Supraleiters bei T = 0. Der Ordnungsparameter ist ein Mischzustand aus einer isotropen *s*-Welle und *d*-Welle gemäß Gl. (2.13). Weitere Erläuterungen siehe Text. (oben) N(E) für unterschiedliche Parameter ζ . (unten) dreidimensionaler Verlauf von $N(E, \zeta)$.

beträgt das Verhältnis $\Delta_1/\Delta_0 = 0.3$. Für $E < \Delta_1$ sind keine Zustände in N(E) vorhanden. Hier liegt also tatsächlich eine Energielücke vor, die durch den isotropen Anteil Δ_1 im Ordnungsparameter $\Delta(\theta)$ hervorgerufen wird.

Um einen möglichen Mischzustand aus isotroper *s*-Welle und *d*-Welle berechnen zu können, wird der resultierende Ordnungsparameter $\Delta(\theta)$ als eine Linearkombination der beiden einzelnen Ordnungsparameter angenommen [60, 61]

$$\Delta(\theta) = \zeta \,\Delta_1 + (1 - \zeta) \,\Delta_0 \cos(2\theta). \tag{2.13}$$

Die reelle Zahl $\zeta \in [0, 1]$ bestimmt das Mischungsverhältnis aus *s*- und *d*-Wellen-Anteil. Die beiden Grenzen des Intervalls beschreiben für $\zeta = 0$ eine reine *d*-Wellen-Symmetrie und für

13

 $\zeta = 1$ eine reine s-Wellen-Symmetrie. Abb. 2.5 (oben) stellt die Ergebnisse der numerischen Rechnungen für unterschiedliche Werte von ζ gegenüber. Im unteren Teilbild zeigt die dreidimensionale Grafik den gleitenden Übergang von einer reinen d-Wellen-Symmetrie ($\zeta = 0$) in eine reine s-Wellen-Symmetrie ($\zeta = 1$). Die schwarz ausgefüllte Fläche in der (ζ, E)-Ebene entspricht einer tatsächlichen Energielücke mit N(E) = 0. Die Energien E sind jeweils auf den Wert $\widetilde{\Delta} = \zeta \Delta_1 + (1 - \zeta) \Delta_0$ normiert.

2.3 Quasiteilchentunneln

Der Tunneleffekt ist wohl eines der beeindruckendsten Beispiele, die den Konflikt zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik aufzeigen. Klassisch betrachtet ist eine Barriere eine Blockade für ein Teilchen, die von ihm nur überwunden werden kann, wenn seine kinetische Energie größer ist als die potentielle Energie der Barriere. Als Beispiel kann ein Ball nur auf die andere Seite einer Mauer gelangen, wenn ihm so viel kinetische Energie gegeben wird, daß er über die Mauer fliegen kann. Anderenfalls wird der Ball von der Mauer reflektiert und rollt zurück. Betrachtet man dieses Problem aber quantenmechanisch, so gibt es für eine hinreichend dünne Barriere eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen auf die andere Seite der Barriere gelangt, obwohl seine kinetische Energie kleiner ist als die potentielle Energie der Barriere [62,63]. Für das obige Beispiel bedeutet dies, daß der Ball durch einen *imaginären* Tunnel in der Mauer auf die andere Seite gelangt.

J. Frenkel [64] wies 1930 erstmals den Tunneleffekt zwischen zwei Metallen nach, die durch ein Vakuum getrennt waren. 1933 bestätigten die Experimente von A. Sommerfeld und H. Bethe [65] den Tunneleffekt in einem System Normalleiter–Isolator–Normalleiter (NIN). Dreißig Jahre später konnte er auch in Anordnungen Normalleiter–Isolator–Supraleiter (NIS) und Supraleiter– Isolator–Supraleiter (SIS) durch Experimente von I. Giaever [66–68] und J. Nicol *et al.* [69] bewiesen werden.

Ein Quasiteilchen kann nur unter der Bedingung von einer Elektrode in die andere tunneln, daß es dort einen freien Zustand gleicher Energie vorfindet. Bei dem einfachen Tunnelprozeß bleibt die Energie des tunnelnden Teilchens konstant. Solche Prozesse werden allgemein als *elastisches Tunneln* bezeichnet [70].

Zur Veranschaulichung der Tunnelprozesse in den verschiedenen Systemen zwischen normalleitenden Metallen (N) und Supraleitern (S) wird die Halbleiter Darstellung gewählt [5,56,57,70]. In den schematischen Diagrammen in Abb. 2.6 bis Abb. 2.9 ist die Elektronenenergie gegen die Zustandsdichte aufgetragen. Für Normalleiter bei der Temperatur T = 0 sind die Zustände gerade bis zur Fermi-Energie $E_{\rm F}$ aufgefüllt. Für T > 0 tritt eine thermische Verschmierung der besetzten Zustände in der Größenordnung ~ $k_{\rm B}T$ um die Fermi-Energie $E_{\rm F}$ auf, die durch die Fermi-Verteilungsfunktion (vgl. Kap. 2.2) beschrieben wird. Der Supraleiter wird genau wie ein Halbleiter mit einer Energielücke um die Fermi-Energie dargestellt.

Liegen die beiden Elektroden auf gleichem Potential, so sind ihre Fermi-Energien gleich. Bei einer angelegten Spannung U beträgt der Potentialunterschied zwischen den beiden Fermi-Energien gerade eU, d. h. im Energiediagramm sind die Energieniveaus um diesen Betrag gegeneinander vertikal verschoben. In diesem Modell finden alle elastischen Tunnelprozesse horizontal bei konstanter Energie statt [56, 57]. In dem Halbleitermodell, welches auch als Einzel-Elektronen-Bild bezeichnet wird [5,56], werden gepaarte Elektronen (Cooperpaare) nicht berücksichtigt. Folglich können in diesen Darstellungen nur Tunnelprozesse von Elektronen oder allgemeiner von Quasiteilchen beschrieben werden.

2.3.1 Normalleiter–Isolator–Normalleiter (NIN)

Zunächst soll der Fall zweier Metalle im normalleitenden Zustand betrachtet werden, die durch eine Barriere (Isolator) voneinander getrennt sind. Liegen die beiden Metalle auf gleichem Potential und sind sie weiterhin im thermischen Gleichgewicht, dann haben die beiden Fermi-Energien das gleiche Niveau, wie in Abb. 2.6(a) dargestellt. Die Anzahl der von Metall 1 nach Metall 2 tunnelnden Teilchen ist gleich und es fließt kein Nettostrom zwischen den beiden Metallen.

Wird eine Spannung U an eine Elektrode angelegt, so ändern sich die Energieniveaus dieses Metalls gerade um eU gegenüber der zweiten Elektrode. Schematisch ist dies in Abb. 2.6(b) dargestellt. Die Anzahl der tunnelnden Elektronen zwischen den beiden Metallen ist nicht mehr gleich. Die Elektronen aus dem Metall 2 finden mehr freie Zustände im Metall 1 als umgekehrt. Also tunneln mehr Elektronen von dem Metall 2 in das Metall 1 und folglich fließt ein Nettostrom entgegen dieses Elektronenstroms von Metall 1 nach Metall 2.

Zur Berechnung des Nettostroms kann man von folgenden Annahmen ausgehen. Die Anzahl der Elektronen, die von rechts (Metall 2) nach links (Metall 1) tunneln, muß direkt proportional zur Anzahl der besetzten Zustände rechts und der Anzahl der freien Zustände links sein [71]. Ebenso hängt der Tunnelstrom vom Transmissionskoeffizienten $|T_{\rm B}|^2$ der Barriere ab, also von der Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons durch die Barriere. $T_{\rm B}$ wird auch als Tunnelmatrixelement bezeichnet [56,70]. Demnach kann der Tunnelstrom I_{12} von Metall 1 nach Metall 2 wie folgt berechnet werden [34,56,71]:

$$I_{12} = A \int_{-\infty}^{\infty} |T_{B_{12}}(E)|^2 N_1(E) f(E) N_2(E+eU) \left[1 - f(E+eU)\right] dE.$$
(2.14)

Dabei ist A eine Proportionalitätskonstante, N(E) die Zustandsdichte und f(E) die Fermi-Verteilungsfunktion (vgl. Kap. 2.2). $|T_{B_{12}}(E)|^2$ beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit von Metall 1 nach Metall 2. Analoge Überlegungen führen zu dem Tunnelstrom von links nach rechts

$$I_{21} = A \int_{-\infty}^{\infty} |T_{B_{21}}(E)|^2 N_1(E) \left[1 - f(E + eU)\right] N_2(E + eU) f(E) dE$$
(2.15)

mit der Tunnelwahrscheinlichkeit $|T_{B_{21}}(E)|^2$ von Metall 2 nach Metall 1.

Für den Fall kleiner Spannungen kann man annehmen, daß die beiden Transmissionskoeffizienten für beide Tunnelrichtungen gleich und energieunabhängig sind. Daraus resultierend kann der Nettotunnelstrom in einem NIN System berechnet werden [34, 56, 57, 70].

$$I_{\rm nn} = A |T_{\rm B}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E) N_2(E + eU) [f(E) - f(E + eU)] \, dE$$
(2.16)

Zur weiteren Vereinfachung nimmt man an, daß die Zustandsdichte eine langsam veränderliche Funktion der Energie ist und betrachtet ihren Wert bei der Fermi-Energie [71].

$$N_1(E) = N_1(0)$$
 und $N_2(E + eU) \cong N_2(E) = N_2(0)$ (2.17)

Für kleine Spannungen lässt sich die Fermi-Funktion in eine Reihe entwickeln [34,71].

$$f(E) - f(E + eU) = -eU\frac{\mathrm{d}f(E)}{\mathrm{d}E}$$
(2.18)



Abbildung 2.6: Tunnelprozeß zwischen zwei Normalleitern bei T = 0. (a) Die Fermi-Energien $E_{\rm F}$ sind bei Abwesenheit einer äußeren Spannung U auf demselben Niveau und (b) verschieben sich bei endlicher Spannung $U \neq 0$. (c) Resultierende Strom-Spannungs-Kennlinie.

Für tiefe Temperaturen kann -df/dE durch eine Delta-Funktion angenähert werden. Damit vereinfacht sich Gl. (2.16) zu

$$I_{\rm nn}(U) = A |T_{\rm B}|^2 N_1(0) N_2(0) eU \equiv G_{\rm nn} U$$
(2.19)

mit $G_{nn} = 1/R_{nn}$ der Leitfähigkeit des NIN Kontaktes. Die Gl. (2.19) entspricht gerade dem Ohmschen Gesetz. In Abb. 2.6(c) ist der Tunnelstrom als Funktion der angelegten Spannung dargestellt. Ferner sei angemerkt, daß in der obigen Näherung die Leitfähigkeit G_{nn} unabhängig von der angelegten Spannung und der Temperatur ist [57,71].

2.3.2 Supraleiter–Isolator–Normalleiter (SIN)

Ist eine der beiden Elektroden im supraleitenden Zustand, so hat dies drastische Auswirkungen auf die Strom-Spannungs-Kennlinie. Im folgenden wird ein BCS-artiger Supraleiter mit isotroper *s*-Wellen-Symmetrie angenommen (vgl. Kap. 2.1). Bei absoluter Temperatur T = 0 sind die Zustände im Normalleiter bis zur Fermi-Energie $E_{\rm F}$ besetzt und im Supraleiter bis zur Energie $E_{\rm F} - \Delta$, also gerade bis zur Energielücke Δ . Abb. 2.7 zeigt die Energiediagramme für T = 0und T > 0. Für endliche Temperaturen gibt es im Supraleiter angeregte Elektronen oberhalb und Löcher unterhalb der Energielücke [71].

Zunächst soll der Fall T = 0 betrachtet werden. Im thermischen Gleichgewicht sind die beiden Fermi-Energien des Normalleiters und des Supraleiters gleich (Abb. 2.7(a)). Liegt eine äußere Spannung $U < \Delta/e$ an dem SIN-Kontakt an, so können keine Elektronen vom Metall in den Supraleiter tunneln, da sie dort keine freien Zustände gleicher Energie vorfinden. Beträgt die angelegte Spannung $U = \Delta/e$, so tritt plötzlich ein steiler Tunnelstrom ein (Abb. 2.8). Der Grund dafür ist nicht nur, daß die Elektronen nun von rechts (Normalleiter) nach links (Supraleiter) tunneln können, sondern daß sie zusätzlich besonders viele freie Zustände in der Zustandsdichte des Supraleiters vorfinden [71]. Wird die angelegte Spannung weiter erhöht, also $U > \Delta/e$, so sind zwar zusätzliche freie Zustände verfügbar, aber die Absolutzahl der neuen Zustände nimmt ab, wodurch die Steigung in der Strom-Spannungs-Kennlinie reduziert wird. Die Tunnelkennlinie nähert sich bei immer größeren Spannungswerten schließlich der Ohmschen Geraden an (vgl. Abb. 2.8).



Abbildung 2.7: Energiediagramm des Tunnelprozesses zwischen einem Supra- und einem Normalleiter für unterschiedliche Spannungen U bei (a–c) T = 0 und (d–f) T > 0.

Auf der anderen Seite genügt bei endlicher Temperatur T > 0 bereits eine kleine Spannung $U < \Delta/e$, um den Stromfluß in Gang zu setzen. Dieser Tunnelstrom wird durch die thermisch angeregten Elektronen verursacht. Der steilste Stromanstieg ist aber weiterhin bei einer Spannung $U = \Delta/e$ zu beobachten, wie es Abb. 2.8 zeigt. Der Stromanstieg bei $U = \Delta/e$ ist für endliche Temperaturen um den Wert $\sim 3.5 k_{\rm B}T$ verbreitert [70].

Der Tunnelstrom in einem SIN-Kontakt läßt sich genauso wie in Kap. 2.3.1 berechnen. Ausgehend von Gl. (2.16) unter Berücksichtigung, daß eine Elektrode supraleitend ist, muß die Zustandsdichte nach Gl. (2.9) ersetzt werden. Mit dem gleichen Argument wie in Gl. (2.17) erhält man schließlich [56, 57, 71]

$$I_{\rm sn} = A |T_{\rm B}|^2 N_{2n}(0) \int_{-\infty}^{\infty} N_{1\rm s}(E) [f(E) - f(E + eU)] dE$$
$$= \frac{G_{\rm nn}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{1\rm s}(E)}{N_{1\rm n}(0)} [f(E) - f(E + eU)] dE.$$
(2.20)

Hierbei ist G_{nn} die in Gl. (2.19) definierte Leitfähigkeit, wenn sich beide Elektroden im normalleitenden Zustand befinden. Die Indizes n und s an den Zustandsdichten N zeigen an, ob die Abbildung 2.8: Strom-Spannungs-Kennlinie für einen SIN-Tunnelkontakt bei unterschiedlichen Temperaturen. Kurve 1: T = 0; der steile Stromanstieg setzt abrupt bei der Spannung $U = \Delta/e$ ein. Kurve 2: $0 < T \ll T_c$; aufgrund der thermischen Anregungen in den Zustandsdichten N(E)ist der Stromanstieg verbreitert. Kurve 3: $T \gg T_c$; der Supraleiter befindet sich im normalleitenden Zustand. Die Kennlinie entspricht der eines NIN-Kontaktes. Nach [31].



Elektrode normalleitend oder supraleitend ist.

Einen besseren Vergleich zwischen Theorie und Experiment bekommt man bei der Betrachtung der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU als Funktion der angelegten Spannung U. Aus Gl. (2.20) folgt direkt:

$$G_{\rm sn} = \frac{\mathrm{d}I_{\rm sn}}{\mathrm{d}U} = G_{\rm nn} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{\rm 1s}(E)}{N_{\rm 1n}(0)} \left[-\frac{\partial f(E+eU)}{\partial (eU)} \right] \,\mathrm{d}E.$$
(2.21)

Der Ausdruck $[-\partial f(E + eU)/\partial(eU)]$ beschreibt eine Glockenfunktion mit einem Maximum bei E = -eU, der Breite $\sim k_{\rm B}T$ und der Einheitsfläche unter der Kurve [57,70]. Für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ vereinfacht sich obiger Ausdruck

$$G_{\rm sn} \bigg|_{T=0} = \frac{\mathrm{d}I_{\rm sn}}{\mathrm{d}U} \bigg|_{T=0} = G_{\rm nn} \frac{N_{\rm 1s}(e|U|)}{N_{\rm 1n}(0)}.$$
(2.22)

Im Grenzfall kleiner Temperaturen ist die differentielle Leitfähigkeit direkt proportional zur Zustandsdichte des Supraleiters. Mit anderen Worten, durch Messen der dI/dU-Kennlinie und Normierung auf die differentielle Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand, erhält man direkte Informationen über die normierte Zustandsdichte des untersuchten Supraleiters. Dies zeigt deutlich die enorme Bedeutung von Tunnelexperimenten zur Untersuchung der Zustandsdichten, besonders für Hochtemperatur-Supraleiter und deren Ordnungsparametersymmetrie.

2.3.3 Supraleiter–Isolator–Supraleiter (SIS)

Sind beide Elektroden supraleitend, so muß prinzipiell zwischen symmetrischen und asymmetrischen SIS-Kontakten unterschieden werden. Ein symmetrischer Kontakt besteht aus identischen Supraleitern mit gleichen Energielücken $\Delta_1 = \Delta_2$. Ein asymmetrischer Kontakt weist hingegen unterschiedliche Supraleiter mit verschiedenen Energielücken $\Delta_1 \neq \Delta_2$ auf. Mathematisch betrachtet genügt es aber nur den zweiten Fall der unterschiedlichen Supraleiter zu behandeln,



Abbildung 2.9: Tunnelprozeß zwischen zwei Supraleitern bei T > 0. (a–d) Energiediagramme für unterschiedliche Spannungen U. (e) Resultierende Strom-Spannungs-Kennlinie [31].

da die Lösung für identische Energielücken lediglich einen Sonderfall des allgemeinen Problems darstellt.

Im folgenden wird ein System S_1IS_2 mit den entsprechenden Energielücken $\Delta_1 \neq \Delta_2$ betrachtet. Ferner wird angenommen, daß $\Delta_1 > \Delta_2$ gilt. Abb. 2.9 zeigt die Energiediagramme für T > 0, sowie den resultierenden Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Spannung. Der Spezialfall $\Delta_1 = \Delta_2 \equiv \Delta$ kann ebenfalls dieser Abbildung entnommen werden, wenn man sich die Energielücken gleich groß vorstellt.

Als erstes wird der Fall T = 0 betrachtet, in dem es keine angeregten Elektronen oberhalb der Energielücken gibt und die beiden Fermi-Energien im thermischen Gleichgewicht identisch sind. Ähnlich wie in einem SIN-Kontakt (vgl. Kap. 2.3.2) können bei einer angelegten Spannung $U < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ keine Elektronen zwischen den Supraleitern tunneln und zu einem Nettostrom beitragen, da sie keine freien Zustände gleicher Energie vorfinden. Erst bei der Spannung $U = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ tritt abrupt der Tunnelstrom ein (gestrichelte Linie in Abb. 2.9(e)), der aber im Vergleich zum SIN-Kontakt viel steiler verläuft. Die Ursache dafür ist, daß in einem SIS-Kontakt bei dieser charakteristischen Spannung viel mehr Elektronen im Vergleich zu einem SIN-Kontakt tunneln können. Der steile Stromanstieg tritt in einem SIS-Kontakt aus identischen Supraleitern gerade bei $U = 2\Delta/e$ auf. Für höhere Spannungen $U > (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ ähnelt die Strom-Spannungs-Kennlinie der eines SIN-Kontaktes und nähert sich ebenfalls der Ohmschen Geraden an.

Bei endlichen Temperaturen T > 0 sei zur Vereinfachung der Betrachtung angenommen, daß die Elektronenzustände oberhalb der größeren Energielücke Δ_1 nicht besetzt sind, aber im Supraleiter mit der kleineren Energielücke Δ_2 angeregte Zustände vorliegen (Abb. 2.9) [71]. Diese Annahmen gelten nur unter der Bedingung, daß sich das SIS-System im thermischen Gleichgewicht befindet.

Liegt eine Spannung am SIS-Kontakt an, so setzt der Stromfluß aufgrund der thermisch angeregten Elektronen unmittelbar ein und nimmt kontinuierlich mit der Spannung zu. Beim Spannungswert $U = |\Delta_1 - \Delta_2|/e$ können alle angeregten Elektronen vom Supraleiter S₂ in den Supraleiter S₁ tunneln (Abb. 2.9(b)). Bei dieser Konstellation liegt die maximale Anzahl freier Zustände im Supraleiter S₁ vor. Bei einer weiteren Spannungserhöhung bleibt die Gesamtzahl der thermisch angeregten Elektronen zwar konstant, es reduziert sich jedoch die Anzahl der freien Zustände in die diese Elektronen tunneln können. Daraus resultierend verringert sich der Tunnelstrom mit zunehmender Spannung [31,57,71]. Die Abnahme des Tunnelstroms dauert bis zum Spannungswert $U = |\Delta_1 + \Delta_2|/e$ an. Bei dieser Spannung (Abb. 2.9(d)) können die Elektronen unterhalb der Energielücke Δ_2 durch die Barriere in die freien Zustände im Supraleiter S₁ tunneln. In der Strom-Spannungs-Kennlinie ist wiederum der steile Anstieg im Tunnelstrom zu beobachten, wie im Fall T = 0 (Abb. 2.9(e)).

Die Strom-Spannungs-Kennlinie für SIS-Kontakte mit unterschiedlichen Energielücken weist demnach einen negativen Widerstand im Bereich

$$\frac{|\Delta_1 - \Delta_2|}{e} < U < \frac{|\Delta_1 + \Delta_2|}{e} \tag{2.23}$$

auf, wie in Abb. 2.9(e) dargestellt. Das Auftreten eines negativen Widerstandes wurde erstmals von I. Giaever [67] und J. Nicol *et al.* [69] beschrieben.

Sind beide Elektroden supraleitend, so kann der Tunnelstrom ausgehend von Gl. (2.16) und Gl. (2.20) wie folgt berechnet werden

$$I_{\rm ss} = A |T_{\rm B}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} N_{\rm 1s}(E) N_{\rm 2s}(E + eU) [f(E) - f(E + eU)] dE$$
$$= \frac{G_{\rm nn}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{\rm 1s}(E)}{N_{\rm 1n}(0)} \frac{N_{\rm 2s}(E + eU)}{N_{\rm 2n}(0)} [f(E) - f(E + eU)] dE.$$
(2.24)

 G_{nn} ist die in Gl. (2.19) definierte Leitfähigkeit eines NIN-Kontaktes. Setzt man in Gl. (2.24) die Zustandsdichten der Supraleiter ein, so läßt sich dieses Integral nur numerisch lösen.

2.3.4 Theoretische Tunnelkennlinien für SIN- und SIS-Kontakte

Ausgehend von Gl. (2.20) und Gl. (2.24) können die Tunnelströme in einem SIN-, bzw. SIS-Kontakt numerisch berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Die Energielückenstruktur ist in den differentiellen Leitfähigkeiten dI/dU weitaus deutlicher als in den Strom-Spannungs-Kennlinien. Aus diesem Grund ist es empfehlenswert, diese Kennlinien miteinander zu vergleichen. In diesem Abschnitt wird ein eigens entwickelter Algorithmus zur numerischen Lösung dieser Integrale vorgestellt. Die Umsetzung des Programms erfolgte in der Programmiersprache *Fortran 90*. Im Anhang können die Quellcodes beispielhaft für SIS-Kontakte mit isotroper *s*und *d*-Wellen-Symmetrie nachgelesen werden.

Zur Vereinfachung der Schreibweise beschreibt $N(E) = N_{\rm s}(E)/N_{\rm n}(0)$ die normierte Zustandsdichte des Supraleiters und die Energie E = 0 entspricht der Fermi-Energie. SIS-Kontakte sind im folgenden als symmetrische Kontakte aus zwei identischen Supraleitern mit gleicher Zustandsdichte $N(E) \equiv N_{\rm 1s}/N_{\rm n}(0) = N_{\rm 2s}/N_{\rm 2n}(0)$ zu betrachten. Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich der Tunnelstrom, bzw. die differentielle Leitfähigkeit eines SIN-Kontaktes nach

$$I_{\rm ns} = \frac{1}{eR_{\rm n}} \int_{-\infty}^{\infty} N(E) \left[f(E) - f(E + eU) \right] \, dE$$
(2.25)

$$\frac{\mathrm{d}I_{\mathrm{ns}}}{\mathrm{d}U} = \frac{1}{R_{\mathrm{n}}} \int_{-\infty}^{\infty} N(E) \left[-\frac{\partial f(E+eU)}{\partial (eU)} \right] \,\mathrm{d}E.$$
(2.26)

Korrespondierend gilt für einen symmetrischen SIS-Kontakt

$$I_{\rm ss} = \frac{1}{eR_{\rm n}} \int_{-\infty}^{\infty} N(E)N(E+eU) \left[f(E) - f(E+eU)\right] \, dE$$
(2.27)

$$\frac{\mathrm{d}I_{\mathrm{ss}}}{\mathrm{d}U} = \frac{1}{R_{\mathrm{n}}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ N(E) \frac{\partial N(E+eU)}{\partial (eU)} \left[f(E) - f(E+eU) \right] - N(E)N(E+eU) \frac{\partial f(E+eU)}{\partial (eU)} \right\} \,\mathrm{d}E.$$
(2.28)

 R_n ist jeweils der Kontaktwiderstand im normalleitenden Zustand. Die partielle Ableitung der Fermi-Funktion nach der Spannung lautet explizit

$$\frac{\partial f(E+eU)}{\partial (eU)} = -\frac{1}{k_{\rm B}T} \exp\left[\frac{E+eU}{k_{\rm B}T}\right] f^2(E+eU).$$
(2.29)

In Anlehnung an Kap. 2.2 wird für die Zustandsdichte der Supraleiter die verallgemeinerte Gl. (2.10) angesetzt. Ihre partielle Ableitung nach der Spannung berechnet sich nach

$$\frac{\partial N(E+eU)}{\partial (eU)} = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \Re\left\{\frac{\partial |E+eU|}{\partial (eU)} \frac{-\Delta^2(\theta)}{\left[(E+eU)^2 - \Delta^2(\theta)\right]^{3/2}}\right\} d\theta,$$
(2.30)

 mit

$$\frac{\partial |E + eU|}{\partial (eU)} \equiv \begin{cases} +1 & \text{für } E + eU \ge 0\\ -1 & \text{für } E + eU < 0. \end{cases}$$
(2.31)

Zunächst muß das Integral Gl. (2.30) numerisch berechnet werden, ehe die Integrale für die Strom-Spannungs-Kennlinien und deren ersten Ableitungen gelöst werden können. Nur im Falle einer isotropen s-Wellen-Symmetrie ist dieser Schritt nicht notwendig, da der Ordnungsparameter für alle Winkel θ konstant ist. Unter Ausnutzung der Periodizität des Integranden bezüglich des Winkels θ genügt es, das Integral Gl. (2.10) und Gl. (2.30) statt bis 2π nur bis $\pi/4$ zu integrieren und den Wert mit 8 zu multiplizieren. Dadurch wird die Rechenzeit bei gleicher Genauigkeit um diesen Faktor reduziert.

Zur numerischen Berechnung werden die Integrale in Summen überführt

$$N(E) = \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{N-1} \Re \left\{ \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(\nu\varepsilon)}} \right\} \varepsilon$$
(2.32)

$$\frac{\partial N(E+eU)}{\partial (eU)} = \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{N-1} \Re \left\{ \frac{\partial |E+eU|}{\partial (eU)} \frac{-\Delta^2(\nu\varepsilon)}{\left[(E+eU)^2 - \Delta^2(\nu\varepsilon)\right]^{3/2}} \right\} \varepsilon.$$
(2.33)

 \mathcal{N} beschreibt die Anzahl der Summanden, also die Integrationsgenauigkeit, und $\varepsilon = \frac{4}{\pi}/\mathcal{N}$ die Schrittweite.

Auf analoge Weise werden auch die Integrale Gl. (2.25) bis Gl. (2.28) in Summen umgeformt. Obwohl sich jedes dieser vier Integrale über alle Energien E erstreckt, trägt nur ein endliches Energieintervall zum Gesamtwert bei. Der Energiebereich, in dem die Integranden signifikant von Null verschieden sind, wird im wesentlichen durch die Differenz der Fermi-Funktionen [f(E) - f(E + eU)] bestimmt. Für die absolute Temperatur T = 0 beträgt die Energiebreite der Differenzfunktion gerade eU. Für endliche Temperaturen sind zusätzlich die Übergangsbreiten der einzelnen Fermi-Funktionen zu berücksichtigen.

Ein Wert von 10^{-100} ist für eine üblich gewählte, doppelt genaue Darstellung nicht mehr von Null zu unterscheiden. Für die Fermi-Verteilung f(E) wird dieser Wert in einem Intervall der Breite 2δ um den Punkt E gemessen. Für E = 0 und endlicher Temperatur T ergibt sich damit

$$f(\delta) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\delta}{k_{\rm B}T}\right] + 1} = 10^{-100} \qquad \Longleftrightarrow \qquad \delta = k_{\rm B}T \cdot 100\ln 10. \tag{2.34}$$

Daraus bestimmt sich die Breite des notwendigen Integrationsbereichs \mathfrak{E} zu

$$\mathfrak{E} = eU + 2\delta. \tag{2.35}$$

Das relevante Integrationsintervall erstreckt sich somit über die Energien

$$E \in \left[-(eU+\delta), \delta\right]. \tag{2.36}$$

Resultierend lassen sich die Integrale Gl. (2.25) bis Gl. (2.28) zur numerischen Berechnung in die nachfolgenden Summen umformen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie und die differentielle Leitfähigkeit für einen SIN-Kontakt berechnen sich demnach aus

$$I_{\rm ns} = \frac{1}{eR_{\rm n}} \sum_{\mu=0}^{\mathcal{M}-1} N(E(\mu)) \left[f(E(\mu)) - f(E(\mu) + eU) \right] \varepsilon$$
(2.37)

$$\frac{\mathrm{d}I_{\mathrm{ns}}}{\mathrm{d}U} = \frac{1}{R_{\mathrm{n}}} \sum_{\mu=0}^{\mathcal{M}-1} N(E(\mu)) \left[-\frac{\partial f(E(\mu) + eU)}{\partial(eU)} \right] \varepsilon.$$
(2.38)

Korrespondierend lauten die Summen für einen symmetrischen SIS-Kontakt

$$I_{\rm ss} = \frac{1}{eR_{\rm n}} \sum_{\mu=0}^{\mathcal{M}-1} N(E(\mu))N(E(\mu) + eU) \left[f(E(\mu)) - f(E(\mu) + eU)\right]\varepsilon$$
(2.39)

$$\frac{\mathrm{d}I_{\mathrm{ss}}}{\mathrm{d}U} = \frac{1}{R_{\mathrm{n}}} \sum_{\mu=0}^{\mathcal{M}-1} \left\{ N(E(\mu)) \frac{\partial N(E(\mu) + eU)}{\partial(eU)} \left[f(E(\mu)) - f(E(\mu) + eU) \right] - N(E(\mu)) N(E(\mu) + eU) \frac{\partial f(E(\mu) + eU)}{\partial(eU)} \right\} \varepsilon.$$
(2.40)

Dabei beschreibt die Integrationsgenauigkeit \mathcal{M} erneut die Anzahl der Summanden. Für die Energien $E(\mu)$ und die Schrittweite ε gelten folgende Definitionen:

$$E(\mu) = \left(\frac{\mu}{\mathcal{M}} - 1\right) \mathfrak{E} + \delta \tag{2.41}$$

$$\varepsilon = \frac{\mathfrak{E}}{\mathcal{M}}.\tag{2.42}$$

Bei den Summen Gl. (2.37) bis Gl. (2.40) sind jeweils die dementsprechenden Summen über die Zustandsdichten Gl. (2.32) und Gl. (2.33) für jede einzelne Energie $E(\mu)$ zu berücksichtigen. Für die Berechnung einer Strom-Spannungs-Kennlinie I(U) oder differentiellen Leitfähigkeit dI/dU mit \mathcal{U} Spannungswerten, sind folglich $\mathcal{M} \cdot \mathcal{N} \cdot \mathcal{U}$ Teilsummen zu berechnen. Die Integrationsgenauigkeiten \mathcal{M} und \mathcal{N} bestimmen im wesentlichen die Rechenzeit der Simulation. Eine unzureichende Integrationsgenauigkeit äußert sich durch periodische Oszillationen um die korrekten Werte in den Kennlinien. Das Auftreten dieser Oszillationen hat jedoch keine physikalische Bedeutung. In der Arbeit von H. Schmidt [72] werden die Kriterien einer ausreichenden Integrationsgenauigkeit ausführlich diskutiert.

Die Ergebnisse der numerisch berechneten I(U)- und dI/dU-Kennlinien eines SIN-Kontaktes sind in Abb. 2.10 für eine isotrope *s*-Wellen- (a, b) und *d*-Wellen-Symmetrie (c, d) gegenübergestellt. Als Parameter wurden eine Energielücke $\Delta(0) = 25$ meV und eine kritische Temperatur $T_c = 85$ K angenommen. Diese Werte sind charakteristisch für eine optimal dotierte Bi-2212 Probe. Jeder Graph beinhaltet die Simulationen für verschiedene, reduzierte Temperaturen $t = T/T_c$ zwischen t = 0.1 und t = 0.9. Die Schrittweite beträgt jeweils 0.1. Um die Übersicht der Abbildung zu bewahren, sind nur jeweils der Anfangs- und Endwert des Temperaturintervalls eingetragen. Um die Kennlinien verschiedener Temperaturen direkt miteinander vergleichen zu können, sind die Ergebnisse normiert dargestellt. Im Fall eines SIN-Kontaktes ist der Einfluß der Temperaturänderung sowohl in der I(U)-Kennlinie, als auch in der differentiellen Leitfähigkeit deutlich zu beobachten.

Für Supraleiter mit isotroper s-Wellen-Symmetrie (Abb. 2.10 (oben)) ist nur bei der reduzierten Temperatur t = 0.1 noch ein verhältnismäßig steiler Stromanstieg zu beobachten. Bereits bei dieser niedrigen Temperatur ist ein kleiner Stromanteil unterhalb der Energielückenspannung nicht zu vernachlässigen, der durch die thermischen Anregungen verursacht wird. Deutlicher wird dies in der dI/dU-Kennlinie, wo ein Einsetzen des Tunnelstroms bereits bei $eU/\Delta(T) \approx 0.8$ abgelesen werden kann. Zusätzlich führen die thermisch angeregten Quasiteilchen zu einer Verbreiterung des Stromanstiegs [70]. Diese beiden Effekte verstärken sich drastisch mit zunehmender Temperatur. Der Tunnelstrom setzt unmittelbar für Spannungen $U \neq 0$ ein, wenn die reduzierte Temperatur einen Wert von t = 0.5 überschreitet.



Abbildung 2.10: Numerisch berechnete I(U)- und dI/dU-Kennlinien in normierter Darstellug für einen SIN-Kontakt mit (a, b) isotroper *s*-Wellen-Symmetrie und (c, d) *d*-Wellen-Symmetrie. Die reduzierte Temperatur $t = T/T_c$ variiert zwischen 0.1 und 0.9, in Schritten von 0.1 je Kurve. Parameter der Rechnungen: $\Delta(0) = 25$ meV und $T_c = 85$ K.

Aufgrund der normierten Darstellung der Kennlinien wird ein besonders wichtiges Charakteristikum der differentiellen Leitfähigkeit deutlich. Das Maximum in der dI/dU-Kennlinie entspricht *nicht* dem Energielückenwert, der in dieser Darstellung gerade bei $eU/\Delta(T) = 1$ liegt. Diese Übereinstimmung gilt nur für sehr kleine Temperaturen $T \rightarrow 0$, bei denen die Ableitung dI/dU direkt proportional zur Zustandsdichte des Supraleiters ist (vgl. Kap. 2.3.2).

Im unteren Teil der Abb. 2.10 sind die entsprechenden Simulationen für einen SIN-Kontakt mit *d*-Wellen-Symmetrie normiert dargestellt. Ein endlicher Tunnelstrom bei $U \neq 0$ ist bereits für die kleinste reduzierte Temperatur t = 0.1 deutlich sichtbar. Die physikalische Ursache liegt in dem Fall nicht in den thermischen Anregungen, sondern in den auch bei T = 0 be-



Abbildung 2.11: Abhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ von der Temperatur T für Supraleiter mit s-Wellen-Symmetrie (durchgezogene Linie), bzw. d-Wellen-Symmetrie (gestrichelte Linie). Die Kurven sind normiert aufgetragen.

setzten Zuständen unterhalb der Energielücke $\Delta(0)$, wie sie die Zustandsdichte eines *d*-Wellen-Supraleiters in Abb. 2.4(b) auf Seite 11 zeigt. Diese Zustände führen auch zu einer Verbreiterung des Maximums in der differentiellen Leitfähigkeit. Im Vergleich zu den *s*-Wellen-Ergebnissen ist es weniger stark ausgeprägt.

Mit steigender Temperatur ist ein ähnliches Verhalten wie für einen SIN-Kontakt mit isotropem s-Wellen-Supraleiter zu beobachten. Die thermischen Anregungen tragen einerseits immer stärker zu einem erhöhten Stromanteil unterhalb der Energielückenspannung bei, und andererseits wird der Stromanstieg um diese Spannung deutlich verbreitert. Auch für einen d-Wellen-Supraleiter stimmt das Maximum in der dI/dU-Kennlinie nicht mit der Energielücke überein. Diese Ergebnisse zeigen ganz klar die Notwendigkeit, die experimentellen Daten aus SIN-Tunnelexperimenten mit den theoretischen Kennlinien zu vergleichen, um insbesondere für höhere Temperaturen einen korrekten Wert für die Energielücke $\Delta(T)$ zu erhalten.

In den Rechnungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ nach der Thouless Beziehung [73]

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = \tanh\left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}\frac{T_{\rm c}}{T}\right]$$
(2.43)

berechnet. Sie beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ eines BCS-artigen Supraleiters im gesamten Temperaturbereich. Die transzendente Gl. (2.43) läßt sich für diese Zwecke mit dem Computer einfach lösen.

Die gleiche Temperaturabhängigkeit wurde auch für den d-Wellen-Supraleiter angesetzt. H. Won und K. Maki [59] haben den exakten $\Delta(T)$ -Verlauf für einen d-Wellen-Supraleiter berechnet, indem sie die Energielückengleichung numerisch gelöst haben. Das Ergebnis zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie ein isotroper s-Wellen-Supraleiter. Abb. 2.11 vergleicht die $\Delta(T)$ -Abhängigkeiten für die beiden Ordnungsparametersymmetrien. In normierter Darstellung liegt die gestrichelte Kurve für die d-Wellen-Symmetrie etwas unterhalb der BCS-Abhängigkeit. Diese Abweichung beträgt allerdings nicht mehr als fünf Prozent. Somit ist zur Vereinfachung der Simulationsrechnungen eine BCS-artige Abhängigkeit von $\Delta(T)$ auch für einen d-Wellen-Supraleiter durchaus vertretbar.


Abbildung 2.12: Numerisch berechnete I(U)-Kennlinien für einen SIS-Kontakt mit isotroper s-Wellen-Symmetrie. Die einzelnen Kennlinien für verschiedene, reduzierte Temperaturen $t = T/T_c$ sind zur besseren Unterscheidung jeweils um 0.5 Einheiten nach oben verschoben. Die zugehörigen Nullinien sind gestrichelt eingezeichnet.

Die numerisch berechneten Strom-Spannungs-Kennlinien für einen SIS-Kontakt, bestehend aus zwei identischen *s*-Wellen-Supraleitern, zeigt Abb. 2.12. Im Gegensatz zu den Simulationen eines NIS-Kontaktes sind zur deutlicheren Darstellung die Kennlinien nicht auf den jeweiligen temperaturabhängigen Energielückenwert $\Delta(T)$ normiert, sondern auf den $\Delta(0)$ -Wert bei absoluter Temperatur Null. Zusätzlich sind die einzelnen I(U)-Kennlinien um 0.5 Einheiten vertikal gegeneinander verschoben. Die jeweiligen Nullinien sind dazu gestrichelt eingezeichnet. Die unterschiedlichen, reduzierten Temperaturen $t = T/T_c$ stehen an jeder Kennlinie.

Im Vergleich zu Abb. 2.10 (oben) weisen alle Strom-Spannungs-Kennlinien einen sehr scharfen Stromanstieg bei $eU = 2\Delta(T)$ auf. Seine Steilheit bleibt für alle Temperaturen unverändert. Der Grund dafür sind die sich gegenüberliegenden Singularitäten der beiden Zustandsdichten [70]. Im Gegensatz zu SIN-Kontakten entspricht in diesem Fall die Energie des steilen Stromanstiegs genau dem Energielückenwert $\Delta(T)$. Dies ist für alle Temperaturen $T < T_c$ gültig, so daß diese wichtige Größe direkt auf bequeme Weise aus den Strom-Spannungs-Kennlinien abgelesen werden kann. Mit zunehmender Temperatur ist ein immer stärkerer Strombeitrag bei Energien $eU < 2\Delta(T)$ zu beobachten, der auf die thermisch angeregten Quasiteilchen zurückzuführen ist. Aufgrund der endlichen Auflösung in Abb. 2.12 wird dies erst für reduzierte Temperaturen t > 0.7 deutlich.

Die simulierten Kennlinien, wie sie Abb. 2.12 zeigen, stehen jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Derart steile Stromanstiege, insbesondere bei höheren Temperaturen, wurden selbst an klassischen BCS-Supraleitern nie in SIS-Tunnelexperimenten beobachtet. Tunnelexperimente an beispielsweise Al – Al₂O₃ – Al Kontakten haben sowohl eine Abnahme der Steilheit, als auch einen kontinuierlich ansteigenden Strombeitrag für $eU < 2\Delta(T)$ mit zunehmender Temperatur gezeigt [74]. Ein solches, realistisches Verhalten kann physikalisch durch eine Zeit-, bzw. Energieunschärfe erklärt werden, die auf eine endliche Lebenszeit der Quasiteilchen zurückgeführt werden kann [70]. Diese führt wiederum zu einer Aufweitung des steilen Stromanstiegs und zu endlichen Strombeiträgen unterhalb der doppelten Energielückenspannung.

R.C. Dynes *et al.* [75] haben zu diesem Zweck ein einfaches Modell zur Berechnung von Tunnelkennlinien vorgestellt, das diese Unschärfeeffekte berücksichtigt. Als zentraler Punkt dient die eingeführte endliche Lebenszeit der Quasiteilchen, die oftmals auch als Rekombinationszeit $\tau_{\rm R}$ bezeichnet wird. Sie ist als die Zeit definiert, die zwei Quasiteilchen benötigen, um zu einem Cooperpaar zu rekombinieren. Die Quasiteilchenenergie entspricht dabei in etwa der Energielücke. Die Rekombinationszeit steht im unmittelbarem Zusammenhang mit einer Energieunschärfe $\Gamma = \hbar/\tau_{\rm R}$. Mit zunehmender Temperatur verkürzt sich die Rekombinationszeit $\tau_{\rm R}(T)$, da die Wahrscheinlichkeit der Elektron-Phonon-Streuprozesse zunimmt [75]. Infolgedessen ist die Verschmierung der Energielückenstruktur in der I(U)-Kennlinie temperaturabhängig.

Im Dynes-Modell wird die endliche Lebenszeit der Quasiteilchen durch das Einbringen eines zusätzlichen Imaginäranteils i Γ zur Energie in der Zustandsdichte berücksichtigt

$$N(E,\Gamma) = \Re\left[\frac{|E| - i\Gamma}{\left(|E| - i\Gamma\right)^2 - \Delta^2}\right].$$
(2.44)

Für die Berechnung der Kennlinien eines SIS-Kontaktes ist diese Zustandsdichte für einen isotropen *s*-Wellen-Supraleiter in die Integrale Gl. (2.27) und Gl. (2.28) einzusetzen. Somit können die experimentellen Strom-Spannungs-Kennlinien, sowie deren differentiellen Leitfähigkeiten durch Variation von $\Delta(T)$ und $\Gamma(T)$ mit den theoretischen Kennlinien verglichen werden. Dies ist insbesondere für starke Verschmierungseffekte wichtig, da in diesem Fall das Maximum in der differentiellen Leitfähigkeit nicht mehr mit dem $2\Delta(T)$ -Wert übereinstimmt [75].

R.C. Dynes *et al.* konnten eine exzellente Übereinstimmung zwischem ihrem Modell und experimentellen Tunneldaten an stark koppelnden $Pb_{0.9}Bi_{0.1}$ SIS-Kontakten in einem weiten Temperaturbereich nachweisen [75]. Ebenso wurde das Dynes-Modell oftmals für den Vergleich mit Tunneldaten von Hochtemperatur-Supraleitern herangezogen [76–79].

Den Einfluß der endlichen Quasiteilchenlebenszeit auf die Kennlinien eines SIS-Kontaktes mit isotroper s-Wellen-Symmetrie zeigt Abb. 2.13 für unterschiedliche Γ -Werte. Die Teilbilder (a, c) zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien, die Teilbilder (c, d) die differentiellen Leitfähigkeiten und die Nebenbilder die korrespondierenden Zustandsdichten N(E). Als Parametersatz für die numerischen Rechnungen wurde eine Energielücke $\Delta = 25$ meV und eine Temperatur T = 4.2 K gewählt. Die Kennlinien wurden normiert aufgetragen, so daß die Energielückenstruktur bei $eU/\Delta = 2$ abzulesen ist. Zur besseren Übersicht sind die Kennlinien auf die Diagramme (a, b) und (c, d) aufgeteilt, wobei die Kurve für $\Gamma/\Delta = 0.001$ zum Vergleich in allen Teilbildern (a–d) eingezeichnet ist.

Mit wachsenden Γ -Werten ist eine deutliche Ausschmierung der Energielückenstruktur bei $eU/\Delta = 2$ zu beobachten. In den I(U)-Charakteristiken nimmt die Stromanstiegssteilheit zunehmend ab und sowohl in den Zustandsdichten als auch in den dI/dU-Kennlinien liegen die Maxima bei höheren Energien als der Energielückenwert. Wie bereits angesprochen, kann bei solchen verschmierten Kennlinien die Energielücke nicht direkt an den Maxima in der differentiellen Leitfähigkeit abgelesen werden. Dieser Effekt verstärkt sich zusätzlich bei höheren Temperaturen.

Aufgrund der Verschmierungseffekte sind auch bei tiefen Temperaturen endlich viele Zustände unterhalb der Energie $E < \Delta$ in der Zustandsdichte N(E) besetzt. Dies ist in den



Abbildung 2.13: Numerisch berechnete Charakteristiken eines SIS-Kontaktes mit isotroper *s*-Wellen-Symmetrie im Rahmen des Dynes-Modells. Parameter der Rechnungen: $\Delta = 25 \text{ meV}$ und T = 4.2 K. (a, c) I(U)-Kennlinien. (b, d) dI/dU-Kennlinien. Die Nebenbilder zeigen die dazugehörigen Zustandsdichten N(E).

Nebenbildern deutlich zu erkennen. Bei höheren Temperaturen müssen zusätzlich noch die thermisch angeregten Zustände berücksichtigt werden. Da die Simulationen in Abb. 2.13 für eine sehr niedrige Temperatur $k_{\rm B}T \ll \Delta$ gerechnet wurden, können die thermisch angeregten Zustände vernachlässigt werden. In den dI/dU-Kennlinien ist bei der Energie $eU = \Delta$ die Ausbildung eines kleinen Maximums zu beobachten. Mit wachsenden Γ -Werten wird dieses Maximum immer ausgeprägter und geht schließlich in eine Art *Schulter* über. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit einem SIS-Kontakt aus zwei unterschiedlichen Supraleitern bei einer Temperatur T > 0. Den Γ -angeregten Zuständen steht gerade bei der Energie $E = \Delta$ eine maximale Anzahl freier Zustände gegenüber.



Abbildung 2.14: Numerisch berechnete Charakteristiken eines SIS-Kontaktes mit isotroper s-Wellen-Symmetrie im Rahmen des Dynes-Modells für unterschiedliche Temperaturen T. Zusätzlich wurde eine Temperaturabhängigkeit der Energieunschärfe Γ berücksichtigt. Parameter der Rechnungen: $\Delta(0) = 25 \text{ meV}, T_c = 85 \text{ K}$ und $\Gamma(T) = 6.86 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \text{ meV/K}^3$. (a) I(U)-Kennlinien, (b) dI/dU-Kennlinien. Die Pfeile markieren den Energielückenwert $2\Delta(T)$.

A.A. Mikhailovsky *et al.* [80] haben die Temperaturabhängigkeit der Energieunschärfe $\Gamma(T)$ im Rahmen der für stark koppelnde Supraleiter gültigen Eliashberg Theorie [81] untersucht. Ihr Ergebnis einer kubischen Temperaturabhängigkeit

$$\frac{\Gamma(T)}{\Delta(0)} \propto \left(\frac{T}{T_{\rm c}}\right)^3 \tag{2.45}$$

steht nicht nur in guter Übereinstimmung mit stark koppelnden Tieftemperatur-Supraleitern, sondern auch mit Hochtemperatur-Supraleitern [82,83].

Unter der Annahme $\Gamma(T) = 6.86 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \text{ meV/K}^3$, wie sie für optimal dotierte Bi-2212 Proben beobachtet wurde [83,84], können die Tunnelkennlinien eines SIS-Kontaktes im Rahmen des Dynes-Modells berechnet werden. Abb. 2.14 zeigt die Resultate der numerischen Rechnungen für eine Energielücke $\Delta(0) = 25 \text{ meV}$ und eine kritische Temperatur $T_c = 85 \text{ K}$. Die Spannungswerte sind auf die Energielücke $\Delta(0)$ bei absoluter Temperatur T = 0 normiert.

Im Vergleich zu Abb. 2.13 schmiert der Stromanstieg an der Stelle $eU = 2\Delta(T)$ in den I(U)-Kennlinien mit steigender Temperatur immer mehr aus. Dieser Verlauf beschreibt die experimentellen Daten weitaus besser. In der differentiellen Leitfähigkeit werden die Maxima dementsprechend mit wachsender Temperatur zunehmend breiter. Die Pfeile entsprechen den exakten Werten für den doppelten Energielückenwert $eU = 2\Delta(T)$. Insbesondere für hohe Temperaturen ist eine Abweichung von den Positionen der Leitfähigkeitsmaxima zu beobachten. Mit steigender Temperatur bildet sich ein Maximum bei Nullspannung aus. Es ist auf die thermisch angeregten Zustände zurückzuführen [70].

Das phänomenologische Dynes-Modell wurde vor Entdeckung der HTSL für Supraleiter mit isotropem Ordnungsparameter entwickelt. Durch die einfache Annahme einer Verallgemeinerung



Abbildung 2.15: Numerisch berechnete Charakteristiken eines SIS-Kontaktes mit *d*-Wellen-Symmetrie unter Berücksichtigung einer endlichen Energieunschärfe Γ . Parameter der Rechnungen: $\Delta_0 = 25 \text{ meV}$ und T = 4.2 K. (a) I(U)-Kennlinien, (b) dI/dU-Kennlinien.

von Gl.(2.10) auf Seite 9 zu

$$N(E,\Gamma) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \Re \left[\frac{|E| - i\Gamma}{\left(|E| - i\Gamma\right)^2 - \Delta^2(\theta)} \right] d\theta$$
(2.46)

können die Zustandsdichten für Supraleiter mit isotropem oder anisotropem Ordnungsparameter beschrieben werden [85–88]. Dabei werden Verschmierungseffekte, die allgemein zu einer Verbreiterung der Energielückenstruktur führen, durch den Parameter Γ berücksichtigt.

Abb. 2.15 zeigt die Ergebnisse für einen SIS-Kontakt aus identischen d-Wellen-Supraleitern. Als Parameter für die numerischen Rechnungen wurde eine richtungsabhängige Energielücke mit dem Maximalwert $\Delta_0 = 25$ meV und eine Temperatur T = 4.2 K angenommen. Entsprechend Abb. 2.13 sind die Kennlinien normiert dargestellt. Auf eine zusätzliche Darstellung der Zustandsdichten N(E) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Der Einfluß einer endlichen Energieunschärfe Γ führt erneut zu einer Verschmierung der Zustandsdichte N(E), wie sie bereits in den Nebenbildern in Abb. 2.13 dargestellt wurde. Die Kennlinien unterscheiden sich deutlich von denen eines SIS-Kontaktes mit isotroper *s*-Wellen-Symmetrie. Der Unterschied ist sogar noch viel ausgeprägter als bei einem SIN-Kontakt (vgl. Abb. 2.10). Der endliche Strombeitrag für eine hinreichend kleine Energieunschärfe Γ (durchgezogene Kurven) ist auf die auch bei T = 0 vorhandenen Zustände in der Zustandsdichte N(E) zurückzuführen (vgl. Abb. 2.4 in Kap. 2.2).

Im Gegensatz zu den *s*-Wellen-Resultaten ist das Maximum bei $eU = 2\Delta_0$ in der differentiellen Leitfähigkeit nicht symmetrisch. Die Kennlinie zeigt für vernachlässigbare Γ -Werte einen steilen Abfall bei der doppelten Energielückenspannung $U = 2\Delta_0/e$. Mit zunehmender Energieunschärfe wandert das Maximum zu niedrigeren Spannungswerten. Wird die Energielücke eben an diesem Extremwert abgelesen, so ist ihr Wert *unterbestimmt*. Für kleine Γ - Werte kann bei einem SIS-Kontakt aus identischen s-Wellen-Supraleitern die doppelte Energielückenspannung direkt an dem Leitfähigkeitsmaximum hinreichend genau abgelesen werden. Wie Abb. 2.15(b) zeigt, ist diese Methode für einen entsprechenden SIS-Kontakt aus identischen d-Wellen-Supraleitern nicht möglich. Die Spannung des steilsten Abfalls in der dI/dU-Kennlinie und nicht das Maximum entspricht der doppelten Energielückenspannung $U = 2\Delta_0/e$. Mathematisch betrachtet kann die Energielücke dann aus dem Minimum der zweiten Ableitung d^2I/dU^2 bestimmt werden. Vergleichbar mit dem Fall einer isotropen s-Welle wandert dieses Energielückenkriterium mit zunehmender Energieunschärfe Γ zu höheren Spannungen, so daß beim direkten Ablesen des Minimums in der d^2I/dU^2 -Kennlinie die Energielücke Δ_0 überbestimmt ist. Aufgrund der besetzten Zustände für $E < \Delta_0$ zeigt die differentielle Leitfähigkeit auch für $\Gamma \to 0$ eine Schulter bei $eU = \Delta_0$.

Insgesamt zeigen die bisher vorgestellen numerischen Rechnungen für SIN- und SIS-Kontakte mit s-Wellen-, bzw. d-Wellen-Symmetrie, daß für Tunnelexperimente zur Bestimmung der Ordnungsparametersymmetrie eine SIS-Geometrie weitaus vorteilhafter ist als eine SIN-Geometrie. In Abb. 2.10 wurden die Einflüsse einer endlichen Energieunschärfe nicht berücksichtigt ($\Gamma \equiv 0$), die insbesondere bei s-Wellen-Supraleitern zu besetzten Zuständen für $E < \Delta$ führen. Als Konsequenz ähneln sich die SIN-Tunnelkennlinien eines s-Wellen-Supraleiters mit endlichen Γ -Werten und die eines d-Wellen-Supraleiters mit verschwindender Energieunschärfe. Diese Ähnlichkeit ist auch für tiefe Temperaturen gültig.

Die Resultate der numerischen Rechnungen für einen symmetrischen SIS-Kontakt mit anisotroper s-Wellen-Symmetrie sind in Abb. 2.16 zusammengefaßt. Die Teilbilder (a) und (c) zeigen die I(U)-Kennlinien und die Teilbilder (b) und (d) die entsprechenden differentiellen Leitfähigkeiten für $\Gamma = 0.1$ meV (a, b) und $\Gamma = 1$ meV (c, d). Als Parameter der Rechnungen wurde eine Energielücke ($\Delta_0 + \Delta_1$) = 25 meV und eine Temperatur T = 4.2 K angenommen. Die Kennlinien werden anhand der aussagekräftigeren differentiellen Leitfähigkeiten erklärt. Vergleichbar mit den Ergebnissen der *d*-Wellen-Supraleiter für kleine Γ -Werte entspricht die doppelte Energielückenspannung $U = 2(\Delta_0 + \Delta_1)/e$ dem steilsten Abfall in der Leitfähigkeit. Desweiteren sind aber noch zwei Maxima in den Kennlinien erkennbar. Sie sind auf die zweite Singularität in der Zustandsdichte N(E) bei der Energie $E = \Delta_1$ zurückzuführen.

Im Sinne der Tunneldiagramme, wie sie beispielsweise Abb. 2.9 zeigen, können die dI/dU-Kennlinien folgendermaßen verstanden werden. Wenn im folgenden von einem *rechten* und einem *linken* Supraleiter die Rede ist, bezieht man sich immer auf ein solches Tunneldiagramm. Abgesehen von thermischen Anregungen und Zuständen bedingt durch eine endliche Energieunschärfe, setzt der Tunnelprozeß erst bei einer Potentialdifferenz $U = 2\Delta_1/e$ ein. Dann steht den maximal besetzten Zuständen eine maximale Anzahl freier Zustände gegenüber. Mit anderen Worten, die beiden Δ_1 -Singularitäten des linken und des rechten Supraleiters stimmen in ihren Energiewerten überein, so daß die Quasiteilchen aus dem rechten Supraleiter elastisch in die freien Zustände des linken Supraleiters tunneln können. Für eine angelegte Spannung $U = (\Delta_0 + 2\Delta_1)/e$ liegen sowohl die Δ_1 -Singularität des rechten Supraleiters und die $(\Delta_0 + \Delta_1)$ -Singularität des linken Supraleiters, als auch die $(\Delta_0 + \Delta_1)$ -Singularität (rechts) und die Δ_1 -Singularität (links) bei gleicher Energie. Dies führt zu dem zweiten Maximum in der differentiellen Leitfähigkeit. Aufgrund der zwei gegenüberliegenden Singularitätenpaare ist dieses Maximum höher als das erste.

Mit zunehmender Energieunschärfe Γ werden die Maxima in der differentiellen Leitfähigkeit immer breiter. Im Teilbild (d) ist bereits ein Verschmelzen der Extrema zu beobachten. Die Kennlinie für $\Delta_0/\Delta_1 = 0.25$ zeigt nur ein annähernd symmetrisches Maximum, dessen Spannungswert jedoch unterhalb der doppelten Energielückenspannung liegt. Wird die Spannung dieses Extremwerts als Energielückenkriterium abgelesen, so ist die Energielücke unterbestimmt.



Abbildung 2.16: Numerisch berechnete Charakteristiken eines SIS-Kontaktes mit anisotroper *s*-Wellen-Symmetrie unter Berücksichtigung einer endlichen Energieunschärfe Γ . Parameter der Rechnungen: $(\Delta_0 + \Delta_1) = 25$ meV und T = 4.2 K. (a, b) $\Gamma/(\Delta_0 + \Delta_1) = 4 \cdot 10^{-3}$, (c, d) $\Gamma/(\Delta_0 + \Delta_1) = 4 \cdot 10^{-2}$.

Die Zustandsdichte N(E) eines Supraleiters mit erweiterter *s*-Wellen-Symmetrie zeigt ebenfalls zwei Singularitäten bei den Energien $E = \alpha^2 \Delta_0$ und $E = \Delta_0$ (vgl. Abb. 2.4(d) auf Seite 11). Auch hier ist ein ähnliches Ergebnis für die Tunnelkennlinien zu erwarten. Abb. 2.17 zeigt die numerisch berechneten I(U)-Kennlinien (a, c) und dI/dU-Kennlinien (b, d) für unterschiedliche α -Werte. Als Parameter wurden wiederum eine Energielücke $\Delta_0 = 25$ meV und eine Temperatur T = 4.2 K angenommen. Die Teilbilder (a, b) zeigen die Resultate für eine Energieunschärfe $\Gamma = 0.1$ meV und die Teilbilder (c, d) dementsprechend für $\Gamma = 1$ meV.



Abbildung 2.17: Numerisch berechnete Charakteristiken eines SIS-Kontaktes mit erweiterter *s*-Wellen-Symmetrie unter Berücksichtigung einer endlichen Energieunschärfe Γ für $\alpha = 0.4, 0.6$ und 0.8. Die I(U)-Kennlinien sind zur besseren Unterscheidung gegeneinander verschoben. Parameter der Rechnungen: $\Delta_0 = 25 \text{ meV}$ und T = 4.2 K. (a, b) $\Gamma/\Delta_0 = 4 \cdot 10^{-3}$, (c, d) $\Gamma/\Delta_0 = 4 \cdot 10^{-2}$.

Da sich die Strom-Spannungs-Kennlinien für die unterschiedlichen α -Werte nicht signifikant voneinander unterscheiden, sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Nullpunktverschiebung des Stroms ist jeweils eingetragen. Wie in den vorherigen Abbildungen wurde eine normierte Darstellung gewählt.

Aufgrund der direkt unterhalb der Fermi-Energie besetzten Zustände setzt der Tunnelstrom unmittelbar bei einer Spannung $U \neq 0$ ein. Dieses Verhalten gleicht den Ergebnissen für einen



Abbildung 2.18: Numerisch berechnete Charakteristiken eines SIS-Kontaktes mit gemischter (s + d)-Wellen-Symmetrie unter Berücksichtigung einer endlichen Energieunschärfe Γ . Parameter der Rechnungen: $(\Delta_0 + \Delta_1) = 25$ meV und T = 4.2 K. (a, b) $\Gamma/(\Delta_0 + \Delta_1) = 4 \cdot 10^{-3}$, (c, d) $\Gamma/(\Delta_0 + \Delta_1) = 4 \cdot 10^{-2}$.

d-Wellen-Supraleiter. Die beiden Maxima in der differentiellen Leitfähigkeit können ähnlich dem Fall einer anisotropen s-Welle erläutert werden. Für eine Potentialdifferenz $U = 2\alpha^2 \Delta_0/e$ liegen sich die beiden $\alpha^2 \Delta_0$ -Singularitäten des rechten und linken Supraleiters gegenüber, so daß die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß hoch ist. Als Folge ist ein steiler Stromanstieg in der I(U)-Kennlinie, bzw. ein Maximum in der dI/dU-Kennlinie zu beobachten. Beträgt die angelegte Spannung gerade $U = (1 + \alpha^2)\Delta_0/e$, befinden sich zwei Singularitätenpaare auf gleicher Energie. Der $\alpha^2 \Delta_0$ - bzw. Δ_0 -Singularität des rechten Supraleiters steht die Δ_0 - bzw. $\alpha^2 \Delta_0$ -Singularität des linken Supraleiters gegenüber, so daß dieses Maximum wiederum höher ist als das erste. Schließlich befinden sich die beiden Δ_0 -Singularitäten bei der Spannung $U = 2\Delta_0/e$ bei derselben Energie. Das Verhalten der Kennlinie ähnelt dann den Ergebnissen einer *d*-Wellen-Symmetrie.

Abschließend werden die Ergebnisse für einen möglichen Mischzustand (s + d)-Welle diskutiert. In dem Fall läßt sich der Ordnungsparameter durch die einfache Summe

$$\Delta(\theta) = \Delta_s + \Delta_d = \Delta_1 + \Delta_0 \cos(2\theta) \tag{2.47}$$

ausdrücken. Dies entspricht der Gl. (2.13) auf Seite 12 ohne explizite Berücksichtigung der Vorfaktoren ζ und $(1-\zeta)$. Die Resultate der numerischen Rechnungen sind in Abb. 2.18 dargestellt. Als Parameter wurden eine maximale Energielücke $(\Delta_0 + \Delta_1) = 25$ meV und eine Temperatur T = 4.2 K angenommen.

In den Kennlinien ist deutlich der Einfluß des Verhältnisses Δ_0/Δ_1 zu erkennen. Der Tunnelstrom setzt unter Vernachlässigung angeregter Zustände erst bei einer Spannung $U > 2\Delta_1/e$ ein. Je höher der *s*-Wellen-Anteil ist, desto stärker ist das Leitfähigkeitsmaximum ausgeprägt. Auch bei einem Mischzustand (s+d)-Welle liegt dieses Maximum nicht bei der doppelten Energielückenspannung $U = 2(\Delta_0 + \Delta_1)/e$, sondern erneut darunter. Dies ist auf den Einfluß des *d*-Wellen-Anteils zurückzuführen.

Besonders bemerkenswert ist, daß das Leitfähigkeitsmaximum mit zunehmender Energieunschärfe Γ immer mehr eine symmetrische Form annimmt. So sind beispielsweise die I(U)und dI/dU-Kennlinien in den Teilbildern (c) und (d) für einen subdominanten *d*-Wellen-Anteil nur noch schwer von einer *reinen s*-Welle zu unterscheiden. Allerdings nimmt auch der Spannungswert des Leitfähigkeitsmaximums mit wachsenden Γ -Werten ab, so daß erneut die Gefahr einer Unterbestimmung der Energielücke besteht.

2.4 Cooperpaartunneln — Josephson-Effekt

Im Jahre 1962 publizierte B.D. Josephson ein theoretisches Papier [89], in dem er zwei faszinierende Effekte vorhersagte, die in supraleitenden Tunnelkontakten (SIS) beobachtet werden sollten. Der erste Effekt besteht darin, daß ein SIS-Tunnelkontakt einen endlichen *Suprastrom* bei Null-Spannung aufzeigen soll, der durch Cooperpaartunneln hervorgerufen wird. Voraussetzung sollte allerdings eine Barrierendicke sein, die in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ_0 liegt. Die Größe des auch als *kritischer Strom* I_c bezeichneten Suprastroms wurde in komplizierter Abhängigkeit von einem externen Magnetfeld vorausgesagt. Wenn der Strom seinen kritischen Wert, der eine charakteristische Größe für einen solchen Josephson-Kontakt ist, erreicht hat, dann beginnt der Kontakt hochfrequente elektromagnetische Wellen zu erzeugen. Mit anderen Worten, liegt eine Potentialdifferenz an einem Josephson-Kontakt an, dann wird ein hochfrequenter Cooperpaarwechselstrom generiert. Das Bemerkenswerte ist, daß dieser Wechselstrom durch eine Gleichspannung hervorgerufen wird. Dies ist der zweite von B.D. Josephson vorhergesagte Effekt.

Oftmals wird das zuerst beschriebene Phänomen als DC-Josephson-Effekt bezeichnet, da der Suprastrom über den Josephson-Kontakt ein Gleichstrom ist. Im Gegensatz dazu beschreibt der zweite Effekt einen Wechselstrom und folglich spricht man allgemein vom AC-Josephson-Effekt. Die beiden vorausgesagten Phänomene wurden kurze Zeit später experimentell beobachtet. P.W. Anderson und J.M. Rowell [90, 91] wiesen im Jahr 1963 den Suprastrom und seine Magnetfeldabhängigkeit nach. Auf die Existenz eines Wechselstroms schloß S. Shapiro [92] im selben Jahr aus der Beobachtung von Stromstufen in der I(U)-Kennlinie von Josephson-Kontakten unter Einluß eines externen Mikrowellenfeldes. Nur zwei Jahre später wurde die Mikrowellenemission von Josephson-Kontakten durch I.K. Yanson *et al.* [93] nachgewiesen. D.N. Langenberg *et al.* [94] gelang im Jahr 1966 die eindrucksvolle Bestimmung des Naturkonstantenverhältnisses e/h mit Hilfe von Josephsonexperimenten. Wenig später konnte die Genauigkeit von e/h noch weiter verbessert werden [95,96].

Die Tragweite der Josephson-Effekte geht aber viel weiter als von Josephson selbst erwartet. Der Gültigkeitsbereich für diese Phänomene begrenzt sich nicht nur auf SIS-Tunnelanordnungen mit dünner, isolierender Barriere, sondern allgemein können Josephson-Effekte an sogenannten weak link Kontakten beobachtet werden [32, 34, 57, 97]. Bei einem weak link Kontakt handelt es sich allgemein um ein System aus zwei schwach koppelnden Supraleitern, deren einzelne Cooperpaar-Wellenfunktionen nicht mehr unabhängig voneinander sind. Ferner ist der maximale kritische Strom I_c durch die Barriere wesentlich kleiner als der maximale Strom in den angrenzenden Supraleitern [32, 90, 98].

Es gibt eine große Anzahl von Möglichkeiten Josephson-Kontakte zu realisieren. An dieser Stelle sei auf die umfangreichen Übersichtsartikel von K.K. Likharev [98, 99] über klassische Tieftemperatur-Supraleiter und von R. Gross [100, 101] über Hochtemperatur-Supraleiter verwiesen. Die wichtigsten Vertreter der Josephson-Kontakte seien hier nur kurz vorgestellt.

Für Tieftemperatur-Supraleiter liegt die Barrierendicke der bereits erwähnten SIS-Tunnelkontakte in der Größenordnung von 1 nm [89]. Ersetzt man die isolierende Barriere durch einen Halb- oder Normalleiter, so können die Wellenfunktionen der angrenzenden Supraleiter aufgrund des Proximity-Effekts (vgl. Kap. 2.6.1) tiefer in die Barriere eindringen und über einen weitaus größeren Abstand, der bis zu einigen µm betragen kann, koppeln [102]. Eine weitere Methode den Proximity-Effekt direkt auszunutzen besteht darin, ein normalleitendes Metall teilweise auf den Supraleiter aufzutragen, um die Supraleitung lokal zu schwächen. Das Resultat ist ein sogenannter *weak link* Kontakt [103]. Weiterhin zählen Punktkontakte [104, 105] und Dayem-Mikrobrücken [106] zu den klassischen Josephson-Kontakten.

Hochtemperatur-Supraleiter weisen im Vergleich zu klassischen Supraleitern eine wesentlich kürzere Kohärenzlänge ξ_0 auf [5, 36]. Dadurch ist die Herstellung von Josephson-Kontakten für diese Klasse von Supraleitern mit großen technologischen Schwierigkeiten verbunden. Eine Korngrenze führt in den Hochtemperatur-Supraleitern aufgrund der geringen Kohärenzlänge zu einer schwachen Kopplung, die zur Herstellung von Josephson-Kontakten ausgenutzt werden kann. Neben der Gruppe der Korngrenzenkontakte, zu denen Bikristallkontakte [107–110], biepitaktische Kontakte [111–114] und Stufenkantenkontakte [115–120] zählen, bilden Rampenkontakte [121–123] die technologische Grundlage zur Realisierung von HTSL-Josephson-Kontakten.

2.4.1 DC-Josephson-Effekt

Betrachtet man ein System aus zwei schwach koppelnden Supraleitern, wie es Abb. 2.19 schematisch zeigt, so läßt sich gemäß Gl. (2.1) jeder der beiden Supraleiter durch eine orts- und zeitabhängige Cooperpaar-Wellenfunktion beschreiben.

$$\Psi_{1,2}(\vec{r},t) = \phi_{1,2}(\vec{r},t) \cdot e^{i\Theta_{1,2}(\vec{r},t)}$$
(2.48)

Die Amplituden der Cooperpaar-Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 fallen von der Grenzschicht aus exponentiell in den Bereich der Barriere ab [124]. Cooperpaare können zwischen den beiden Supraleitern nur dann tunneln, wenn die Barriere hinreichend dünn ist, so daß sich die Wellenfunktionen endlich überlappen. In dieser Konstellation sind die Phasen Θ_1 und Θ_2 nicht mehr



Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines Josephson-Kontaktes. Die Cooperpaar-Wellenfunktionen $\Psi_{1,2}$ der Supraleiter S_{1,2} fallen exponentiell im Bereich der Barriere B ab. Ψ_1 und Ψ_2 können durch den endlichen Überlapp koppeln.

unabhängig voneinander, sondern gekoppelt. Nach einer Idee von R.P. Feynman [125] setzt man die Cooperpaar-Wellenfunktionen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi \tag{2.49}$$

ein und stellt damit ein gekoppeltes System von Wellenfunktionen auf.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = E_1 \Psi_1 + K \Psi_2$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -E_2 \Psi_2 + K \Psi_1$$
(2.50)

 $E_{1,2}$ sind die potentiellen Energien der beiden Supraleiter im Grundzustand. K spiegelt die Kopplungskonstante des Systems wider und ist ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen den beiden Supraleitern [124]. Setzt man die Wellenfunktionen (2.48) unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung $\phi_{1,2}^2 = n_{s1,2}^{\star}$ explizit in das Gleichungssystem (2.50) ein, können die Real- und Imaginärteile separiert werden.

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{s1}}^{\star}}{\mathrm{d}t} = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{n_{\mathrm{s1}}^{\star} n_{\mathrm{s2}}^{\star}} \sin\varphi$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{s2}}^{\star}}{\mathrm{d}t} = -\frac{2K}{\hbar} \sqrt{n_{\mathrm{s1}}^{\star} n_{\mathrm{s2}}^{\star}} \sin\varphi$$
(2.51)

$$\frac{\mathrm{d}\Theta_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{n_{\mathrm{s}2}^*}{n_{\mathrm{s}1}^*}} \cos\varphi - \frac{E_1}{\hbar}$$

$$\frac{\mathrm{d}\Theta_2}{\mathrm{d}t} = -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{n_{\mathrm{s}1}^*}{n_{\mathrm{s}2}^*}} \cos\varphi - \frac{E_2}{\hbar}$$
(2.52)

Dabei sind $n_{s1,2}^{\star}$ die Cooperpaardichten der beiden Supraleiter und $\varphi \equiv \Theta_2 - \Theta_1$ ist die Phasendifferenz der Wellenfunktionen. Für einen Austausch von Cooperpaaren zwischen den Supraleitern und die damit verbundene Stromdichte J_s gilt [124]:

$$J_{\rm s} \equiv \frac{\mathrm{d}n_{\rm s1}^{\star}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}n_{\rm s2}^{\star}}{\mathrm{d}t}.$$
(2.53)



Abbildung 2.20: Normierte Strom-Spannungs-Kennlinie für einen idealen SIS-Josephson-Kontakt bei T = 0. Der maximale Josephson-Gleichstrom $I_c(0)$ erreicht den $\pi/4$ -fachen Wert des Stroms im normalleitenden Zustand bei einer Spannung $U = 2\Delta/e$. Die gestrichelte Linie entspricht der Ohmschen Geraden R_n .

Unter der Annahme $n_{s1}^{\star} = n_{s2}^{\star} \equiv n_s^{\star}$ für zwei identische Supraleiter und einer Potentialdifferenz $E_1 - E_2 \equiv 2eU$ folgen aus Gl. (2.51) und Gl. (2.52) unmittelbar die beiden Josephsongleichungen

$$J_{\rm s} = J_{\rm c} \sin \varphi$$
 1. Josephsongleichung (2.54)

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = \frac{2eU}{\hbar} \qquad 2. \text{ Josephsongleichung} \qquad (2.54)$$

mit $J_{\rm c} = (2K/\hbar)n_{\rm s}^{\star}$. Liegt keine Potentialdifferenz am Josephson-Kontakt an, so folgt aus der zweiten Josephsongleichung (2.55) eine zeitlich konstante Phasendifferenz φ und damit aus der ersten Josephsongleichung (2.54) eine endliche Stromdichte $J_{\rm s}$ über dem Kontakt. Der von Cooperpaaren getragene kritische Strom $I_{\rm c}$ ist direkt proportional zu $J_{\rm c}$ und hängt damit von der Kopplungsstärke zwischen den Supraleitern ab. Die Kontaktgeometrie, das Kontaktmaterial, die Eigenschaften der Barriere oder die Temperatur beeinflussen die Kopplungsstärke.

Ein anderer Ansatz zur Herleitung der Josephsongleichungen wurde von L.G. Aslamazov und A.I. Larkin [126] gewählt. Die Rechnungen basieren auf den Ginzburg-Landau Gleichungen ohne externes Magnetfeld und führen zu den gleichen Ergebnissen.

V. Ambegaokar und A. Baratoff [127, 128] haben für den Fall von Cooperpaartunneln in einem SIS-Kontakt mit identischen Supraleitern die folgende Temperaturabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms I_c gefunden:

$$\frac{I_{\rm c}(T)}{I_{\rm c}(0)} = \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_{\rm B}T}\right)$$
(2.56)

mit
$$I_{\rm c}(0) = \frac{\pi \Delta(0)}{2eR_{\rm n}}.$$
 (2.57)

 $\Delta(T)$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Energielücke, $k_{\rm B}$ ist die Boltzmann-Konstante und $R_{\rm n}$ der Widerstand des Josephson-Kontaktes, wenn beide Supraleiter normalleitend sind. Die Spannung $(\pi/4)(2\Delta/e)$ auf der rechten Seite in Gl. (2.57) hat eine physikalische Bedeutung. Für $T \ll T_{\rm c}$ beträgt der maximale kritische Josephsonstrom nach Gl. (2.54) mit $\varphi = \pi/2$ gerade den $\pi/4$ -fachen Wert ($\approx 80\%$) des Stroms im normalleitenden Zustand des Josephson-Kontaktes bei einer Spannung von $U = 2\Delta/e$, die gerade der Energielückenspannung entspricht. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.20 wiedergegeben. Das Produkt $I_c R_n$ wird charakteristische Spannung U_c eines Josephson-Kontaktes genannt. Sein theoretischer Wert berechnet sich gerade nach Gl. (2.57). Messungen an realen Josephson-Kontakten haben bis heute jedoch nur Werte unterhalb dieser theoretischen Grenze erbracht [60, 99].

Für eine normalleitende Barriere im Josephson-Kontakt ändert sich qualitativ der $I_c(T)$ -Verlauf [97,98]. P.G. de Gennes [102] gibt folgenden Zusammenhang an:

$$I_{\rm c}(T,L) = \frac{\pi}{4eR_{\rm n}} \frac{|\Delta(T)|^2}{k_{\rm B}T_{\rm c}} \frac{L/\xi_{\rm n}}{\sinh(L/\xi_{\rm n})} \cong \frac{\pi}{2eR_{\rm n}} \frac{|\Delta(T)|^2}{k_{\rm B}T_{\rm c}} \frac{L}{\xi_{\rm n}} e^{-L/\xi_{\rm n}}.$$
 (2.58)

Dabei beschreibt L die Länge des Kontaktes und ξ_n die effektive Kohärenzlänge im Normalleiter. Die Bedeutung der Kohärenzlänge ξ_n wird im Kap. 2.6.1 diskutiert. Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit ist die Abhängigkeit $\xi_n \propto 1/\sqrt{T}$ zu berücksichtigen. Die Gültigkeit von Gl. (2.58) ist gegeben, wenn sowohl die mittlere freie Weglänge in der Barriere klein gegen die Kohärenzlänge ξ_n ist als auch die Länge des Josephson-Kontaktes L groß gegen ξ_n ist.

2.4.2 AC-Josephson-Effekt

Befindet sich der Josephson-Kontakt in einer stromgespeisten Schaltung und überschreitet der Strom I den kritischen Strom I_c , so muß ein Teil des Stroms durch einen normalleitenden Stromanteil I_n getragen werden [99, 124]. Für $|I| > I_c$ befindet sich demnach der Josephson-Kontakt im resistiven Zustand, der zu einem Spannungsabfall U führt. Eine solche Potentialdifferenz zwischen den beiden supraleitenden Elektroden erhält man ebenso durch eine spannungsgespeiste Schaltung auf direktem Weg. Wenn die Potentialdifferenz U konstant und endlich ist, folgt direkt aus Integration der zweiten Josephsongleichung (2.55) eine zeitlich veränderliche Phase $\varphi(t)$. Einsetzen in die erste Josephsongleichung (2.54) zeigt, daß als Folge ein Cooperpaarwechselstrom

$$I_{\rm s} = I_{\rm c} \sin\left(\varphi_0 + \frac{2e}{\hbar}Ut\right) \tag{2.59}$$

mit der Frequenz $\omega_{\rm J} = 2\pi\nu_{\rm J} = 2eU/\hbar$ durch den Kontakt fließt. Das Verhältnis aus Frequenz und Spannung $\nu_{\rm J}/U \approx 483.6 \text{ GHz/mV}$ zeigt, daß es sich um einen sehr hochfrequenten Wechselstrom handelt, der für verschiedene Supraleiter um weiger als 10^{-16} schwankt [129–132].

Zusätzlich zu dem bereits angesprochenen einfachen Quasiteilchenstrom sagte B.D. Josephson einen weiteren *phasenabhängigen* Quasiteilchenstrom voraus [89, 133–135]. Dadurch verallgemeinert sich der Gesamtstrom (2.54) durch einen Josephson-Kontakt bei konstanter Gleichspannung U zu:

$$I_{\rm s}(t, U, T) = I_{\rm c}(U, T) \sin \varphi(t) + \left(R_{\rm n}^{-1}(U, T) + R_{\rm w}^{-1}(U, T) \cos \varphi(t)\right) U.$$
(2.60)

Der erste Term beschreibt den von Cooperpaaren getragenen Josephsonstrom und der zweite Term den gewöhnlichen Quasiteilchenstrom. Der dritte Term wird auf eine Interferenz zwischen dem Cooperpaarstrom und dem Quasiteilchenstrom zurückgeführt [136,137]. Dieser dissipative, aber phasenabhängige Strom kann durch folgenden Prozeß veranschaulicht werden. Cooperpaare werden in einer Elektrode aufgebrochen, die Quasiteilchen tunneln durch die Barriere und bilden in der anderen Elektrode wieder Cooperpaare [138]. Dieser Strom wurde erstmals von S.B. Nam [139] numerisch berechnet und von N.F. Pedersen *et al.* [137] durch Messung der Josephson Plasmafrequenz $\omega_{\rm J}$ nachgewiesen. Der phasenabhängige cos φ Term trägt jedoch



Abbildung 2.21: Numerisch berechnete Amplitude des AC-Josephsonstroms I_c in Abhängigkeit der Spannung U bei T = 0. Die Singularität bei der Spannung $U = 2\Delta$ wird als *Riedel-Peak* bezeichnet.

nicht zur Gleichstrom-Spannungs-Kennlinie des Josephson-Kontaktes bei und kann daher für Gleichspannungsmessungen vernachlässigt werden [57, 70, 140, 141].

Im Rahmen einer mikroskopischen Theorie kann gezeigt werden, daß die Amplitude des AC-Josephsonstroms I_c nicht nur temperatur- sondern auch spannungsabhängig ist [70,99,124,142]. In der BCS-Näherung bei konstanter Temperatur weist $I_c(U)$ eine logarithmische Singularität bei der Energielückenspannung $U = 2\Delta/e$ auf. Dieses Verhalten wurde von E. Riedel [143] im Jahr 1964 vorhergesagt und durch eine Vielzahl von numerischen Berechnungen verifiziert [136,141,144–147]. A.C. Hamilton und S. Shapiro [148] gelang es im Jahr 1971 den *Riedel-Peaks* experimentell zu beweisen. Die Ursache für das Auftreten des *Riedel-Peaks* ist die Singularität in der Zustandsdichte des Supraleiters (vgl. Kap. 2.2). Der Verlauf $I_c(U)$ ist somit von der Symmetrie des Ordnungsparameters abhängig. Das Ergebnis der numerischen Berechnung von $I_c(U,0)$ für zwei identische BCS-Supraleiter und T = 0 zeigt Abb. 2.21. Im Fall eines anisotropen Ordnungsparameters ist der *Riedel-Peak* stark verschmiert [149]. Dies ist auf den Verlauf der Zustandsdichte zurückzuführen.

2.4.3 RSJ-Modell zur Beschreibung von Josephson-Kontakten

Die Josephsongleichungen (2.54) und (2.55) gelten nur im idealisierten Fall, in dem der Gesamtstrom von Cooperpaaren transportiert wird. Dies ist aber nur für T = 0 gültig. Für Temperaturen T > 0 nimmt die Anzahl thermisch aufgebrochener Cooperpaare mit wachsender Temperatur $T < T_c$ stetig zu. Diese Quasiteilchen verursachen bei Spannungen $U \neq 0$ einen zusätzlichen Strombeitrag $I_n(t, U) = U(t)/R(U)$, wobei R(U) im allgemeinen einen spannungsabhängigen Widerstand darstellt. Ein realer Josephson-Kontakt stellt mit seiner niemals perfekten Barriere eine endliche Kapazität dar, die zusammen mit der hochfrequenten Wechselspannung (2.55) zu einem Verschiebungsstrom $I_d(t) = CdU(t)/dt$ führt. Der Gesamtstrombilanz ist noch ein Fluktuationsstromterm $I_f(t)$ hinzuzufügen, der das thermische Rauschen (Johson-Nyquist Rauschen) bei Temperaturen T > 0 im Grenzfall $k_BT \gg eU$ berücksichtigt.

Das elektrische Ersatzschaltbild für einen *realen* Josephson-Kontakt in einer stromgespeisten Schaltung unter Berücksichtigung der eben genannten Zusatzstromterme zeigt Abb. 2.22. Der Gesamtstrom über dem Josephson-Kontakt setzt sich demnach aus vier Komponenten zusam-



Abbildung 2.22: Ersatzschaltbild für einen Josephson-Kontakt nach dem RSJ-Modell.

men:

$$I = I_{\rm c} \sin \varphi(t) + \frac{U(t)}{R(U)} + C \frac{{\rm d}U(t)}{{\rm d}t} + I_{\rm f}(t).$$
(2.61)

Ausgehend von einem Ersatzschaltbild, wie es Abb. 2.22 zeigt, haben D.E. McCumber [150, 151] und W.C. Stewart [152] unabhängig voneinander ein *Resistively Shunted Junction (RSJ)* Modell zur Beschreibung von realen Josephson-Kontakten vorgeschlagen.² Da der nichtlineare Widerstand R(U) zu Schwierigkeiten in der Beschreibung der Josephsondynamik führt [141], wird in dem RSJ-Modell ein spannungsunabhängiger Widerstand R_n angenommen und die Quasiteilchenkennlinie durch eine einfache Ohmsche Gerade angenähert. Der Gültigkeitsbereich des Modells liegt bei Spannungen $U < 2\Delta/e$ und Temperaturen nahe T_c und wurde durch eine mikroskopische Theorie bestätigt [153]. Weist hingegen der parallele Widerstand eine geringe Induktivität auf, ist das RSJ-Modell für den gesamten Temperaturbereich gültig [99].

Zur Vereinfachung des Problems wird der Fluktuationsstrom $I_{\rm f}(t)$ zunächst vernachlässigt. Mit Hilfe der zweiten Josephsongleichung (2.55) kann Gl. (2.61) dimensionslos geschrieben werden.

$$i = \sin\varphi + \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\tau} + \beta_C \frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}\tau^2} \tag{2.62}$$

$$i = \frac{I}{I_{\rm c}}, \quad \tau = \omega_{\rm c} t, \quad \omega_{\rm c} = \frac{2eI_{\rm c}R_{\rm n}}{\hbar}, \quad \beta_C = \omega_{\rm c}R_{\rm n}C$$
 (2.63)

Die charakteristische Frequenz ω_c des Josephson-Kontaktes ist mit der charakteristischen Spannung $U_c = I_c R_n$ verknüpft. Die normalleitende Stromkomponente im Parallelschwingkreis (vgl. Abb. 2.22) verursacht eine Dämpfung mit gerade dieser Grenzfrequenz ω_c . Der eingeführte Parameter β_C ist ein Maß für die Schwingkreisgüte und wird allgemein als Stewart-McCumber-Parameter bezeichnet. Führt man zusätzlich die Plasmafrequenz ω_p des Josephson-Kontaktes ein, kann der Stewart-McCumber-Parameter als einfaches Frequenzverhältnis angegeben werden:

$$\beta_C = \left(\frac{\omega_c}{\omega_p}\right)^2, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{2eI_c}{\hbar C}}.$$
(2.64)

Für kleine Josephson-Kontakte ist die Phase φ unabhängig von der Ortskoordinate und Gl. (2.62) kann für endliche Werte von β_C nur numerisch gelöst werden [151,152]. Dominiert der Normalwiderstand R_n im Parallelschwingkreis Abb. 2.22, kann die Kapazität vernachlässigt werden. In

² Eine ausführliche Darstellung des RSJ-Modells findet man beispielsweise in [99, 124].



Abbildung 2.23: (a) Strom-Spannungs-Charakteristik für einen Josephson-Kontakt im Rahmen des RSJ-Modells mit vernachlässigbarer Kapazität ($\beta_C \ll 1$). Die gestrichelte Linie entspricht der Ohmschen Geraden R_n . (b) Spannungsoszillationen über demselben Josephsonkontakt für drei unterschiedliche Spannungswerte A, B und C aus Teilbild (a).

diesem Grenzfall $\beta_C \to 0$ ist Gl. (2.62) jedoch analytisch lösbar [153–155]. Als Lösung erhält man die dimensionslose zeitabhängige Spannung $u(\tau) = d\varphi/d\tau$ über einem Josephson-Kontakt [71].

$$u(\tau) = \frac{i^2 - 1}{i + \sin\left(\sqrt{i^2 - 1}\,\tau + \chi\right)} \tag{2.65}$$

$$\operatorname{mit} \quad \tan \chi = \frac{1}{\sqrt{i^2 - 1}} \tag{2.66}$$

Durch Integration von Gl. (2.65) über eine Periode $2\pi/\sqrt{i^2-1}$ erhält man die zeitlich gemittelte Spannung $\overline{u}(\tau)$ und kann damit die normierte I(U)-Kennlinie berechnen.

$$\overline{u}(\tau) = \sqrt{i^2 - 1} \tag{2.67}$$

Abb. 2.23(a) zeigt die theoretische Strom-Spannungs-Charakteristik nach dem RSJ-Modell für $\beta_C \ll 1$. Wird der kritische Strom I_c (i < 1) nicht überschritten, fällt keine Spannung am Josephson-Kontakt ab. Höhere Stromwerte (i > 1) rufen einen endlichen Spannungsabfall hervor, wobei sich die I(U)-Kennlinie mit wachsenden Stromwerten $(i \gg 1)$ der Ohmschen Geraden R_n asymptotisch annähert. Dieses Verhalten ist auf die Präsenz des AC-Josephsonstroms bei endlichen Spannungswerten zurückzuführen [124]. Um dieses zu veranschaulichen sind die zeitlichen Oszillationen für drei unterschiedliche Spannungen in Abb. 2.23(b) dargestellt. Für kleine Ströme $i \gtrsim 1$ (Punkt A) oszilliert die Spannung $u(\tau)$ pulsartig. Die zeitliche Mittelung des AC-Josephsonstroms liefert einen endlichen Beitrag zur Gleichstromkomponente. Wird der Ström erhöht $(i \gg 1$, Punkt B und Punkt C), nimmt die Periode zwischen den Pulsen ab. Die Spannungsoszillationen nähern sich immer mehr einem sinusartigen Verhalten mit einem DC-Hintergrund an [124]. Deswegen tendiert mit steigendem Strom der zeitliche Mittelwert der



Abbildung 2.24: Einfluß der Dämpfung auf die Strom-Spannungs-Charakteristik eines Josephson-Kontaktes für unterschiedliche Parameterwerte von $\beta_{\rm C}$ [99]; (a) nach dem RSJ-Modell; (b) nach dem RSJN-Modell für $R_{\rm l}/R_{\rm n} = 4$.

AC-Josephsonkomponente gegen Null und hat somit keinen Beitrag zum gesamten Gleichstrom. Die I(U)-Kennlinie nähert sich der Ohmschen Gerade R_n an.

Die numerisch berechneten Strom-Spannungs-Kennlinien für unterschiedliche β_C -Werte sind in Abb. 2.24(a) dargestellt. Nur für den eben besprochenen Grenzfall $\beta_C \to 0$ mit dominierendem Normalwiderstand R_n ist die Kennlinie für beide Stromrichtungen eindeutig. Ein Josephson-Kontakt ohne oder mit vernachlässigbar kleiner Hysterese wird allgemein als *gedämpfter* Kontakt bezeichnet. Im anderen Grenzfall $\beta_C \to \infty$ überwiegt die Kapazität im Ersatzschaltbild und die I(U)-Kennlinie folgt für abnehmenden Strom gerade der Ohmschen Geraden R_n . Josephson-Kontakte mit ausgeprägter Hysterese in der I(U)-Kennlinie werden als *ungedämpft* bezeichnet. Für eine ausgeprägte Hysterese in der I(U)-Kennlinie genügen bereits Werte $\beta_C > 1$.

Die Vereinfachung im RSJ-Modell, den nichtlinearen Widerstand R(U) durch einen spannungsunabhängigen Widerstand R_n zu ersetzen, führt teilweise zu deutlichen Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen I(U)-Kennlinien [70,71,99]. Aus diesem Grund wurde das RSJ-Modell von W.C. Scott [156] erweitert (RSJN-Modell), indem wieder ein realistischer nichtlinearer Widerstand R(U) eingeführt wurde. Im einfachsten Fall wird R(U) aus zwei linearen Funktionen approximiert.

$$R(U) = \begin{cases} R_{\rm l} & \text{für } |U| < 2\Delta/e \\ R_{\rm n} & \text{für } |U| > 2\Delta/e \end{cases}$$
(2.68)

Dabei wird typischerweise $R_l \gg R_n$ gewählt, um eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Auch verschiedene Potenzabhängigkeiten einfacher [157, 158] und komplexer [159] Art wurden für eine Annäherung an R(U) verwendet, die allerdings eine enorme



Abbildung 2.25: Einfluß des thermischen Rauschens auf die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Kontaktes im Rahmen des RSJ-Modells für unterschiedliche Parameterwerte von γ [99]; (a) starke Dämpfung ($\beta_C \ll 1$); (b) schwache Dämpfung ($\beta_C = 4$).

Rechenkapazität voraussetzen [99]. Die numerisch berechneten I(U)-Kennlinien für verschiedene β_C -Werte nach dem RSJN-Modell sind in Abb. 2.24(b) dargestellt.

Besonders für endliche Temperaturen darf der Fluktuationsterm $I_{\rm f}$ in Gl. (2.61) nicht vernachlässigt werden. Zur numerischen Lösung von Gl. (2.62) ist das thermische Rauschen durch den dimensionslosen Parameter γ zu berücksichtigen [160].

$$\gamma = \frac{I_{\rm f}}{I_{\rm c}}, \quad I_{\rm f} = \frac{2ek_{\rm B}T}{\hbar} \tag{2.69}$$

Die Lösungen der numerischen Rechnungen im Rahmen des RSJ-Modells für unterschiedliche γ -Werte zeigt Abb. 2.25. Teilbild (a) spiegelt die Ergebnisse für einen stark gedämpften ($\beta_C \ll 1$) und Teilbild (b) für einen schwach gedämpften ($\beta_C = 4$) Josephson-Kontakt wider. Das thermische Rauschen bewirkt eine Verringerung des kritischen Stroms und eine Verrundung der I(U)-Kennlinie für sehr kleine Spannungswerte.

2.4.4 Einfluß externer Magnetfelder

Bisher wurde der Einfluß sowohl externer Magnetfelder als auch der von Eigenmagnetfeldern, die vom Strom durch den Josephson-Kontakt hervorgerufen werden, vernachlässigt. Die erste Josephsongleichung (2.54) (vgl. Kap. 2.4.1) gibt die Phasendifferenz φ eines Josephson-Kontaktes wieder. Befindet sich der Josephson-Kontakt in einem geschlossenen Stromkreis, dann ist seine Phasendifferenz φ auch vom Magnetfeld \vec{H} abhängig [34, 124]. Insgesamt sind dann die Größe des Suprastroms, der fließen kann, und der Magnetfluß im Stromkreis voneinander abhängig.

In Gegenwart eines Vektorpotentials \vec{A} kann die Suprastromdichte \vec{J}_{s} wie folgt ausgedrückt werden:

$$\vec{J}_{\rm s} = -\frac{{\rm i}\hbar e^{\star}}{2m^{\star}} \left(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*\right) - \frac{e^{\star 2}}{m^{\star}} \vec{A} \, |\Psi|^2 \,.$$
(2.70)



Abbildung 2.26: Schematische Darstellung eines Josephson-Kontaktes in einem homogenen externen Magnetfeld H_y .

Dabei ist e^* und m^* die Ladung, bzw. Masse eines Cooperpaares. Das Vektorpotential \vec{A} ist mit dem Magnetfeld \vec{H} durch die Beziehung $\nabla \times \vec{A} = \mu_0 \vec{H}$ verknüpft. Unter Berücksichtigung der Cooperpaar-Wellenfunktion (2.48) $\Psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \cdot e^{i\Theta(\vec{r})}$, sowie $e^* = 2e$, $m^* = 2m$ und $\phi^2 = n_s^*$ berechnet sich die Cooperpaarstromdichte explizit zu:

$$\vec{J}_{\rm s} = \frac{\hbar e}{m} n_{\rm s}^{\star} \left(\nabla \Theta - \frac{2e}{\hbar} \vec{A} \right). \tag{2.71}$$

Zur Vereinfachung des Problems betrachten wir den in Abb. 2.26 schematisch dargestellten Josephson-Kontakt. Die Barrierennormale \vec{n} weist in z-Richtung. Ferner soll das externe Magnetfeld in der xy-Ebene liegen und in y-Richtung zeigen ($\vec{H} = H_y \vec{e}_y$). Das Magnetfeld dringt auf einer Längenskala $d_H = \lambda_1 + \lambda_2 + t_B$ in den Josephson-Kontakt ein. Dabei parametrisieren die Größen $\lambda_{1,2}$ die London-Eindringtiefen und t_B die Barrierendicke. Die für einen Josephson-Kontakt charakteristischen Größen W und L werden als *Breite*, bzw. Länge des Kontaktes bezeichnet [124]. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus Gl. (2.71) mit $\nabla \times \vec{A} = \mu_0 \vec{H}$ die Änderung der relativen Phase φ des Josephson-Kontaktes (vgl. Kap. 2.4.1)

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{2e}{\hbar}\mu_0 H_y d_H.$$
(2.72)

Die Stromdichte über einem Josephson-Kontakt setzt sich allgemein aus der Verschiebungsstromdichte C'dU/dt und der Josephsonstromdichte $J_c \sin \varphi$ zusammen. Damit folgt durch Einsetzen von Gl. (2.72) in die vierte Maxwell-Gleichung $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}$ und unter Zuhilfenahme der zweiten Josephsongleichung (2.55) die eindimensionale *Sinus-Gordon-Gleichung*

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{\overline{c}^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{1}{\lambda_{\rm J}^2} \sin \varphi \tag{2.73}$$

mit
$$\bar{c} = \sqrt{\frac{1}{C'd_H\mu_0}}, \quad \lambda_{\rm J} = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi d_H\mu_0 J_{\rm c}}}, \quad \Phi_0 = \frac{h}{2e}.$$
 (2.74)



Abbildung 2.27: Abhängigkeit des DC-Josephsonstroms I_s vom magnetischen Fluß Φ durch einen homogenen schmalen Josephson-Kontakt.

Sie beschreibt die Elektrodynamik von Josephson-Kontakten [134]. Die Größe C' beschreibt die Kapazität des Josephson-Kontaktes pro Längeneinheit [34] und Φ_0 ist das elementare Flußquant. Die Swihart-Geschwindigkeit \overline{c} ist ein fundamentaler Parameter der schwachen Supraleitung und gibt die Ausbreitungsgeschwindigkeit von elektromagnetischen Wellen in Josephson-Kontakten an [161]. Die Größe λ_J wird als Josephson-Eindringtiefe bezeichnet. Im stationären Fall gibt sie die charakteristische Länge an, auf der das Magnetfeld vom äußeren Rand in das Innere des Kontaktes eindringt. Damit verbunden variiert J_s vom Rand her.

Gilt für die charakteristischen Größen $(W, L) \ll \lambda_J$, dann können die durch den Stromfluß hervorgerufenen Eigenmagnetfelder vernachlässigt werden. Weiterhin kann J_s über die gesamte Kontaktlänge als konstant angenommen werden. In dieser Situation spricht man allgemein von schmalen oder kurzen Josephson-Kontakten [34, 124]. Im stationären Fall $(\partial \varphi / \partial t = 0)$ kann Gl. (2.72) direkt integriert und in die erste Josephsongleichung (2.54) eingesetzt werden.

$$J_{\rm s}(x) = J_{\rm c} \sin\left(\frac{2\pi d_H}{\Phi_0}\mu_0 H_y x + \varphi_0\right) \tag{2.75}$$

Die räumliche Modulation der Cooperpaarstromdichte J_s , sowie deren Abhängigkeit vom externen Magnetfeld H wird deutlich sichtbar. φ_0 ist eine Integrationskonstante. Die Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stroms folgt aus Integration der Gl. (2.75) über die Länge L des Kontaktes.

$$I_{\rm s}\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) = I_{\rm c} \left|\frac{\sin\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right)}{\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right)}\right| \quad \text{mit} \quad \Phi = d_H L \mu_0 H_y \tag{2.76}$$

Die Modulation des DC-Josephsonstroms mit dem Magnetfeld ist in Abb. 2.27 dargestellt. Da

der Graph dem Interferenzmuster am Einzelspalt ähnelt, spricht man allgemein bei einem solchen Verhalten vom *Fraunhofer-Muster* des kritischen Stroms. Die Nullstellen des Josephson-Gleichstroms liegen gerade bei ganzzahligen Vielfachen des elementaren Flußquants Φ_0 .

Abweichungen von rechteckigen Abmessungen des Josephson-Kontaktes, wie sie hier angenommen wurden, nicht vernachlässigbare Eigenmagnetfelder oder auch Inhomogenitäten in der Barriere können zu einer deutlich veränderten Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms $I_c(\Phi/\Phi_0)$ führen. Ebenso spielt die räumliche Ausdehnung des Josephson-Kontaktes im Vergleich zur Josephson-Eindringtiefe λ_J eine wichtige Rolle. Hier wurden kurze Kontakte betrachtet ($L < \lambda_J$). Der qualitative Verlauf in Abb. 2.27 ändert sich für lange Kontakte ($L > \lambda_J$). An dieser Stelle soll nicht näher auf die Mannigfaltigkeit der Kennlinien eingegangen werden, sondern es wird auf die sehr ausführliche Arbeit von A. Barone und G. Paternò [124] verwiesen.

2.5 Spezielle Tunnelphänomene

In den vorherigen Kapiteln wurden ausschließlich elastische Tunnelprozesse betrachtet, bei denen die Energie des tunnelnden Teilchens beibehalten wird. Weiterhin wurde vorausgesetzt, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt nur ein einzelnes Teilchen in den Tunnelprozeß involviert ist.

In Kap. 2.3 basieren die berechneten Tunnelströme und die dargestellten schematischen Tunnelprozesse auf einer phänomenologischen Theorie. In den Halbleiter-Darstellungen, wie sie Abb. 2.6 bis Abb. 2.9 zeigen, werden nur Quasiteilchen, aber keine Cooperpaare berücksichtigt [71]. In den mikroskopischen Theorien [162–164] zur Berechnung von Tunnelströmen, die auf den Bogoliubov Transformationen basieren, ist es jedoch von Vorteil, auch Cooperpaare in der schematischen Darstellung berücksichtigen zu können [71]. Zu diesem Zweck werden häufig anstelle der N-E Diagramme E-k Diagramme bevorzugt. Diese geben die physikalische Situation zwar besser wieder, sind jedoch komplizierter zu verstehen, da beide Äste des Anregungsspektrums des E-k Diagramms berücksichtigt werden müssen.

Ein sehr einfaches Modell zur Beschreibung von Tunnelphänomenen, unter Berücksichtigung von Quasiteilchen und Cooperpaaren, wurde von C.J. Adkins [165,166] vorgeschlagen. Es ähnelt im Prinzip den E-k Diagrammen, nur daß die eigentlichen Äste nicht eingezeichnet werden. Das Adkins Modell konzentriert sich auf die Anregungsenergien bezüglich der Fermi-Energien.

Da die folgenden Tunnelprozesse im Adkins Modell dargestellt werden, wird vorab als Beispiel das in Kap. 2.3.3 gezeigte Quasiteilchentunneln in einem asymmetrischen SIS-Kontakt $(\Delta_1 \neq \Delta_2)$ in der neuen Darstellung gezeigt (T = 0). Zusätzlich ist in Abb. 2.28 zum Vergleich das *E-k* Diagramm abgebildet, wie es sich nach Gl. (2.6) berechnet. Liegt eine Spannung $U = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ an dem SIS-Kontakt an, findet der Tunnelprozeß durch folgendes Szenario statt. Ein an der Fermi-Kante lokalisiertes Cooperpaar wird in zwei Quasiteilchen aufgebrochen, von denen eines in das Anregungsspektrum desselben Supraleiters übergeht und das andere Quasiteilchen in den benachbarten Supraleiter tunnelt. Zu beachten ist, daß die Gesamtenergie des Systems bei diesem Prozeß erhalten bleibt.

2.5.1 Inelastische Tunnelprozesse

Liegt einem SIS-System eine Spannung $U < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ bei T = 0 an, gibt es für die Quasiteilchen keine Möglichkeit durch die Barriere zu tunneln (vgl. Kap. 2.3.3). Die Energie eU ist unzureichend, um die Quasiteilchen in ein erlaubtes Energieband anzuregen. Fügt man jedoch dem System eine weitere Energie der Form $\hbar \omega_{\rm ph}$ zu, können die Quasiteilchen diese absorbieren,



Abbildung 2.28: Quasiteilchentunneln in einem S₁IS₂-Kontakt bei T = 0 für $eU = \Delta_1 + \Delta_2$ im (a) *E-k* Diagramm und im (b) Adkins Modell. Offene Symbole (\bigcirc) charakterisieren Cooper-Paare und gefüllte Symbole (\bigcirc) Quasiteilchen.



Abbildung 2.29: Unterstütztes Quasiteilchentunneln in einem S_1IS_2 -Kontakt durch (a) Absorption von einem Phonon, (b) Absorption von drei Phononen und (c) Emission von drei Phononen. Offene Symbole (\bigcirc) charakterisieren Cooper-Paare und gefüllte Symbole (\bullet) Quasiteilchen.

um in das erlaubte Kontinuum zu gelangen. Dadurch sind Tunnelprozesse auch bei Spannungen $U < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ möglich. Hierbei repräsentiert $\hbar \omega_{\rm ph}$ eine Energie, wie sie beispielsweise zu Phononen, Photonen, Magnonen, usw. korrespondiert [70].

Im folgenden betrachten wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\hbar\omega_{\rm ph}$ als Phononen-Energie. Abb. 2.29(a) zeigt den Tunnelprozeß im Rahmen des Adkins Modells für T = 0 und $U < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$. Üblicherweise kann ein aufgebrochenes Cooperpaar nicht zum Stromfluß beitragen, da der Übergang verboten ist. Steht jedoch ein Phonon mit der richtigen Energie zur Verfügung, kann das Quasiteilchen dem eingezeichneten Pfad in Abb. 2.29(a) folgen. Es gelangt somit in einen erlaubten Anregungszustand oberhalb der Energielücke Δ_2 . Mit anderen Worten, das Quasiteilchen konnte nur durch die Barriere tunneln, weil es ein Phonon *absorbiert* hat. Allgemein bezeichnet man einen solchen Prozeß als *Phononen-unterstütztes Tunneln*. Die mathematische Bedingung für das Einsetzen des Tunnelstroms lautet:

$$\hbar\omega_{\rm ph} = \Delta_1 + \Delta_2 - eU. \tag{2.77}$$

Ist die Phononen-Energie größer als dieser Wert, ist unterstütztes Tunneln in einen höheren Anregungszustand aufgrund der Zustandsdichte nur mit einer reduzierten Wahrscheinlichkeit möglich. Wenn die Energie eines einzelnen Phonons nicht ausreicht, um das Quasiteilchen in das Kontinuum anzuregen, sind sogenannte Multi-Phononen-Prozesse möglich. Das Quasiteilchen muß dann, wie beispielsweise in Abb. 2.29(b) gezeigt, gleichzeitig drei Phononen absorbieren, um durch die Barriere tunneln zu können. Damit läßt sich Gl. (2.77) durch Multiplikation mit der Phononenanzahl $n_{\rm ph}$ auf der linken Seite verallgemeinern.

$$n_{\rm ph}\hbar\omega_{\rm ph} = \Delta_1 + \Delta_2 - eU \tag{2.78}$$

Ist die angelegte Spannung $U > (\Delta_1 + \Delta_2)/e$, können die Quasiteilchen direkt durch die Barriere tunneln. Sind Phononen geeigneter Energie verfügbar, können sie ebenfalls den Tunnelprozeß unterstützen, wie es Abb. 2.29(c) für einen drei-Phononen-Prozeß zeigt. Bricht ein Cooperpaar auf, geht eins der Quasiteilchen in die Anregung des linken Supraleiters, direkt oberhalb der Energielücke Δ_1 . Das andere Quasiteilchen tunnelt in die Anregung des rechten Supraleiters, die durch die Energieerhaltung vorgegeben wird. Dieser Tunnelprozeß gewinnt jedoch an Wahrscheinlichkeit, wenn das Quasiteilchen in einen Energiezustand direkt oberhalb der Energielücke Δ_2 gelangen kann. In Abb. 2.29(c) wird dies energetisch möglich, wenn das Quasiteilchen seine überschüssige Energie simultan an drei Phononen abgeben kann. Mit anderen Worten, es werden Phononen *emittiert*. Für einen $n_{\rm ph}$ -Phonon-Emissions-Prozeß gilt:

$$eU = \Delta_1 + \Delta_2 + n_{\rm ph}\hbar\omega_{\rm ph}.$$
(2.79)

Jedesmal, wenn Gl. (2.78) oder Gl. (2.79) erfüllt sind, führt dies zu einem plötzlichen Anstieg in der Tunnelkennlinie [70,71]. Für endliche Temperaturen sind Phononen-Absorption und Emission zusätzlich bei den Energien $eU = |\Delta_2 - \Delta_1| \mp n_{\rm ph}\hbar\omega_{\rm ph}$ möglich [71].

2.5.2 Zusatzströme und subharmonische Strukturen

In Kap. 2.3.3 wurden Prozesse beschrieben, bei denen nur ein Teilchen durch die Barriere tunnelt. Wie dort gezeigt, gibt es in einem SIS-Tunnelkontakt, abgesehen von kleinen thermisch angeregten Quasiteilchenströmen, keine Strombeiträge unterhalb der Spannung $U = 2\Delta/e$ (identische Supraleiter). Die I(U)-Kennlinie eines asymmetrischen Kontaktes ($\Delta_1 \neq \Delta_2$) weist ein Strommaximum bei der Spannung $U = |\Delta_2 - \Delta_1|/e$ auf (vgl. Abb. 2.9). Frühe Messungen von B.N. Taylor und E. Burstein [167] und C.J. Adkins [165, 166] zeigten jedoch Zusatzströme und subharmonische Strukturen in der I(U)-Kennlinie bei Subvielfachen der Energielücken $eU = 2\Delta_j/n$ (j = 1, 2). Der Strom steigt bei diesen Spannungen treppenartig an. Dabei ist anzumerken, daß im wesentlichen nur Zusatzströme bei n = 2 beobachtet wurden. Höhere Ordnungen $n = 3, 4, \ldots$ wurden nur in seltenen Fällen nachgewiesen und die Beobachtungswahrscheinlichkeit nahm mit wachsendem n ab. Diese charakteristischen Merkmale konnten im Rahmen der BCS-Theorie nicht erklärt werden.

J.R. Schrieffer und J.W. Wilkins [168, 169] konnten ein theoretisches Modell zur Erklärung dieser Phänomene angeben. Es basiert auf der einfachen Annahme, daß zwei oder mehr (n) Teilchen gleichzeitig durch die Barriere tunneln. Die Wahrscheinlichkeit für Multi-Teilchen-Tunneln



Abbildung 2.30: Energie-Diagramme in der Adkins Darstellung für (a–d) Zwei-Teilchen-Tunnelprozesse und (e–f) Drei-Teilchen-Tunnelprozesse. Offene Symbole (\bigcirc) charakterisieren Cooper-Paare und gefüllte Symbole (\bigcirc) Quasiteilchen.

(MTT) beträgt $|T_{\rm B}|^{2n}$, wobei $T_{\rm B}$ das Tunnelmatrixelement bezeichnet (vgl. Kap. 2.3.1). Der Zusatzstrom, der durch das Multi-Teilchen-Tunneln hervorgerufen wird, ist abhängig von den Barriereneigenschaften [169–172]. Die Möglichkeiten, wie ein MTT-Prozeß ablaufen kann, zeigt Abb. 2.30 am Beispiel des Zwei-Teilchen- und Drei-Teilchen-Tunnelprozesses in der Darstellung des Adkins Modells. Zur Vereinfachung wird ein SIS-Kontakt aus identischen Supraleitern angenommen.

Zunächst wird der Fall n = 2 betrachtet. Beträgt die Potentialdifferenz zwischen den beiden Supraleitern gerade $eU = 2\Delta/2$, so liegt die Fermi-Energie des linken Supraleiters auf einer Höhe mit der Grundlinie des Anregungsspektrums. Es gibt nun zwei Möglichkeiten für Zwei-Teilchen-Tunneln. Ein Cooperpaar bricht auf und die beiden Quasiteilchen tunneln durch die Barriere in die freien Zustände direkt oberhalb der Energielücke des benachbarten Supraleiters (Abb. 2.30(a)). Die Alternative besteht darin, daß zwei Cooperpaare aufbrechen und jeweils ein Quasiteilchen in das Anregungsspektrum desselben Supraleiters übergeht. Die beiden übrigen Quasiteilchen tunneln durch die Barriere und kondensieren ihrerseits an der Fermi-Energie zu einem Cooperpaar, wie in Abb. 2.30(b) dargestellt. Für größere Potentialdifferenzen $\Delta < eU <$ 2Δ sind weiterhin beide Prozesse möglich. Abb. 2.30(c-d) deutet jedoch an, daß aufgrund der Energieerhaltung die Quasiteilchen unterschiedliche Energiezustände einnehmen.

Der Drei-Teilchen-Tunnelprozeß ist in Abb. 2.30(e–f) illustriert. Beträgt die Potentialdifferenz $eU = 2\Delta/3$, können zwei Cooperpaare aufbrechen, von denen jeweils ein Quasiteilchen in die Anregungsspektren des linken, bzw. rechten Supraleiters angehoben wird und die übrigen zwei Quasiteilchen in dem benachbarten Supraleiter zu einem Cooperpaar kondensieren. Insgesamt sind also drei Teilchen simultan durch die Barriere getunnelt und führen somit zu einem zusätzlichen Strom bei dieser Spannung. Es gibt einen weiteren denkbaren Prozeß analog zu Abb. 2.30(b), bei dem drei Cooperpaare aufbrechen und von denen jeweils ein Quasiteilchen in das Kontinuum desselben Supraleiters übergeht. Die restlichen drei Quasiteilchen tunneln durch die Barriere, wobei zwei erneut ein Cooperpaar bilden und eins angeregt wird. Diese weitere Möglichkeit des Drei-Teilchen-Tunnelns verletzt jedoch die Energieerhaltung und ist somit verboten. Abb. 2.30(f) zeigt schließlich den MTT-Prozeß für n = 3 und $eU > 2\Delta/3$.

Beobachtete subharmonische Strukturen in der I(U)-Kennlinie mit sehr hoher Ordnung (n = 12) [173] können allerdings nicht mehr plausibel im Rahmen des MTT-Modells erklärt werden. Die Potenz des Tunnelmatrixelementes wächst proportional zur Ordnung und der gesamte Prozeß wird immer unwahrscheinlicher. Es muß also eine weitere Erklärungsmöglichkeit für Zusatzströme und subharmonische Strukturen dieser hohen Ordnung geben, die zu dem gleichen Ergebnis führt.

In verschiedenen theoretischen Ansätzen wurden Josephson-Effekte (vgl. Kap. 2.4) mit einbezogen [141, 171, 174–177]. Der entscheidende Effekt, der zu den gleichen subharmonischen Strukturen in der I(U)-Kennlinie führt, ist die sogenannte *Selbstabsorption* (oder *Selbstkopplung*) von Josephson-Strahlung (JSA) [70, 71]. In Kap. 2.4.2 wurde gezeigt, daß eine von Null verschiedene, konstante Spannung U an einem Josephson-Kontakt elektromagnetische Wellen der Frequenz

$$\omega_{\rm J} = \frac{2eU}{\hbar} \, n \tag{2.80}$$

erzeugt. Dabei bestimmt n = 1, 2, 3, ... den Grund- bzw. die Obermoden der Wellen. Zur Vereinfachung wird wiederum ein symmetrischer SIS-Kontakt angenommen. Die selbstgenerierten Photonen der Energie $\hbar\omega_{\rm J} = n2eU$ können vom Supraleiter wiederum absorbiert werden, falls $\hbar\omega_{\rm J} \ge 2\Delta$ gilt [70,71]. D. h., die Energie der elektromagnetischen Welle ist ausreichend, um ein Cooperpaar aufzubrechen. Die dadurch freien Quasiteilchen können durch die Barriere tunneln und somit zu einem Zusatzstrom bei der Spannung

$$U = \frac{2\Delta}{2ne} \tag{2.81}$$

beitragen. Der durch Gl. (2.81) beschriebene JSA-Prozeß führt jedoch nur auf eine gradzahlige Serie von subharmonischen Strukturen in der I(U)-Kennlinie. Der Mechanismus für die ungradzahlige Serie ist etwas komplizierter als der obige Absorptionsprozeß. Berücksichtigt man die Möglichkeit des Teilchen-unterstützen Tunnelns, folgt aus Gl. (2.77) und Gl. (2.80) die Energiebilanz (mit $\omega_{\rm ph} = \omega_{\rm J}$)

$$eU = 2\Delta - \hbar\omega_{\rm ph} = 2\Delta - 2eUn. \tag{2.82}$$

Daraus folgen die Spannungen der ungradzahligen Serie der subharmonischen Strukturen, bei denen Zusatzströme in der I(U)-Kennlinie zu beobachten sind:

$$U = \frac{2\Delta}{(2n+1)e}.\tag{2.83}$$

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl Multi-Teilchen-Tunneln als auch die Josephson-Selbst-Absorption zu identischen Vorhersagen bezüglich der Spannungswerte von subharmonischen Strukturen in der I(U)-Kennlinie führen. Der wesentliche Unterschied ist jedoch die Wahrscheinlichkeit für beide Prozesse. Während MTT proportional zu $|T_B|^{2n}$ ist, finden alle Ordnungen im JSA-Modell mit der einfachen Tunnelwahrscheinlichkeit $|T_B|^2$ statt [178]. Abschließend sei auf Kap. 2.6.2 verwiesen, in dem ein weiterer Mechanismus aufgezeigt wird, der ebenfalls zu subharmonischen Strukturen in der I(U)-Kennlinie führt.

2.6 Grenzflächeneffekte zwischen Normal- und Supraleitern

Generell werden zwei Arten von supraleitenden Zuständen betrachtet: intrinsische und induzierte [179]. Im ersten Fall ist das System durch seine eigenen intrinsischen Paarungswechselwirkungen charakterisiert, so daß unterhalb der kritischen Temperatur T_c das Material supraleitend wird. In allen vorangegangenen Kapiteln wurden bisher diese intrinsischen Supraleiter betrachtet. Im Fall der induzierten Supraleitung ist die Situation eine andere. Das interessierende System ist intrinsisch normalleitend. Unter bestimmten Voraussetzungen kann das System jedoch selbst supraleitende Eigenschaften aufweisen, wenn es mit einem Supraleiter in Berührung gebracht wird.

2.6.1 Induzierte Supraleitung — Proximity-Effekt

Werden zwei Materialien, die intrinsisch für sich normal-, bzw. supraleitend sind, in einem elektrischen Kontakt zusammengeführt, so kann der Normalleiter unter gewissen Bedingungen nahe der NS-Grenzfläche supraleitende Eigenschaften aufweisen. D. h., die Anwesenheit des Supraleiters verursacht die Supraleitung im Normalleiter. Man spricht deshalb vom Phänomen der *induzierten Supraleitung* oder auch dem *Proximity-Effekt*. Erste Hinweise für diesen Effekt gab es bereits im Jahr 1932 [180], denen damals jedoch noch keine Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Knapp dreißig Jahre später wurde der Proximity-Effekt, für den es bis dato weder Theorien noch Vorhersagen gab, von H. Meissner [181,182] experimentell bewiesen.

Die Ursache für den Proximity-Effekt läßt sich anschaulich an einem einfachen System aus Normal- und Supraleiter erklären. Der elektrische Kontakt zwischen den beiden Materialien soll dabei ideal sein. Die Cooperpaare des Supraleiters können unter diesen Bedingungen bis zu einer gewissen Tiefe in den Normalleiter diffundieren. Diese Cooperpaare sind die Ladungsträger, die zur Supraleitung im intrinsischen Normalleiter führen. Das bedeutet aber, daß die Cooperpaar-Wellenfunktion, bzw. der Ordnungsparameter Ψ , nicht plötzlich an der NS-Grenzfläche verschwindet, sondern in die N-Region hineinragt [183]. Ebenso können aufgrund der perfekt angenommenen Grenzfläche normalleitende Elektronen von der N-Schicht in den Supraleiter diffundieren. Diese wiederum führen zu einer Reduzierung des Ordnungsparameters in der S-Region nahe der Grenzfläche.

Die örtliche Variation des Ordnungsparameters $\Psi(\vec{r})$ ist in Abb. 2.31 dargestellt. Die charakteristischen Parameter des Proximity-Effekts sind die effektiven Kohärenzlängen ξ_n und ξ_s . Sie beschreiben den Abfall des Ordnungsparameters im Normalleiter, bzw. seine Unterdrückung im Supraleiter. Die Kohärenzlängen sind temperaturabhängig und können wie folgt angegeben werden [70, 184]:

$$\xi_{\rm n,s} = \frac{\hbar v_{\rm F}^{n,s}}{2\pi k_{\rm B}T} \qquad \text{für} \quad l_{\rm n,s} \gg \xi_{\rm n,s} \quad \text{(clean limit)} \tag{2.84}$$

$$\xi_{\rm n,s} = \sqrt{\frac{\hbar D_{\rm n,s}}{2\pi k_{\rm B} T}} \qquad \text{für} \quad l_{\rm n,s} \ll \xi_{\rm n,s} \quad (\text{dirty limit}).$$
(2.85)



Abbildung 2.31: Qualitativer Verlauf des Ordnungsparameters $|\Psi(x)|$ an einer NS-Grenzfläche bei einer Temperatur nahe T_c . $\xi_{n,s}$ beschreiben die Kohärenzlängen im Normal- bzw. Supraleiter.

Dabei bezeichnen $v_{\rm F}^{n,s}$ die Fermi-Geschwindigkeit, $D_{\rm n,s} = \frac{1}{3} v_{\rm F}^{n,s} l_{\rm n,s}$ die Diffusionskonstante mit der mittleren freien Weglänge $l_{\rm n,s}$ im Normalleiter bzw. Supraleiter. Der Proximity-Effekt ist demnach nicht nur von der Kontaktqualität und der Normalleiterdicke abhängig, sondern auch von der Temperatur. Mit abnehmender Temperatur verringert sich die chaotische thermische Bewegung der Quasiteilchen, was auf der anderen Seite das Diffundieren der Cooperpaare erleichtert [183].

Durch die induzierte Supraleitung im Normalleiter kann nicht nur der Meissner-Effekt nachgewiesen werden [185, 186], sondern auch die induzierte Energielücke Δ_n [187]. Auf der anderen Seite bedeutet der reduzierte Ordnungsparameter in der S-Schicht nicht nur eine reduzierte Energielücke Δ_s , sondern auch eine reduzierte, kritische Temperatur T_c^s [188–190].

P.G. de Gennes, E. Guyon [102,191] and N.R. Werthamer [192] leisteten 1963 Pionierarbeit, um eine detaillierte Theorie zur Erklärung des Proximity-Effekts zu entwickeln, der kurze Zeit später weitere folgten [184,193,194]. Als Grundlage diente jeweils die Ginzburg-Landau Theorie. Der räumlich veränderliche Ordnungsparameter $\Psi(\vec{r})$ konnte durch Einführung spezieller Randbedingungen an der NS-Grenzfläche berücksichtigt werden [183]. Der Gültigkeitsbereich dieser Theorien erstreckt sich jedoch nur im Grenzfall $T \to T_c$ und $l_{n,s} \ll \xi_{n,s}$ (dirty limit).

Ein anderer Ansatz wurde von W.L. McMillan [195] gewählt. In seinem Tunnelmodell wird die induzierte Supraleitung in der N-Schicht durch tunnelnde Cooperpaare aus der S-Region erklärt. Dabei wird eine Barriere zwischen den beiden Materialien angenommen, die sich durch ein Tunnelmatrixelement $T_{\rm B}$ charakterisieren läßt. Ferner werden räumlich konstante Ordnungsparameter sowohl im Normalleiter als auch im Supraleiter vorausgesetzt, die gleichbedeutend mit räumlich konstanten Energielücken $\Delta_{\rm n}$ und $\Delta_{\rm s}$ sind. Diese Annahme ist im unreinen Grenzfall (dirty limit) gültig. Unter diesen Voraussetzungen können die Eigenschaften der beiden angrenzenden Materialien unabhängig voneinander betrachtet werden. Mit Hilfe des Tunnel-Hamiltonian Formalismus konnte W.L. McMillan das Problem lösen und sogar die durch den Proximity-Effekt beeinflußten Zustandsdichten $N_{\rm n,s}$ berechnen. Der entscheidende Vorteil der neuen Theorie [195] ist die Gültigkeit im gesamten Temperaturbereich.

2.6.2 Andreev-Reflection

Wenn Quasiteilchen vom Normalleiter aus auf eine NS-Grenzfläche zulaufen, können diese nur in den Supraleiter übergehen, wenn sie dort einen freien und energetisch erlaubten Zustand vorfinden. Nahe der kritischen Temperatur T_c schließt sich die Energielücke $\Delta \rightarrow 0$ des Supraleiters. Der Unterschied zwischen den Energiespektren kann vernachlässigt werden und die



Abbildung 2.32: Schematische Darstellung der Andreev-Reflektion. Das Elektron e (\bullet) der Energie *E* läuft vom Normalleiter aus auf die NS-Grenzfläche zu und wird dort als Loch h (\bigcirc) reflektiert. Im Supraleiter wird ein Cooperpaar 2*e* gebildet. (a) Energiediagramm für die Variation der supraleitenden Energielücke Δ_s an der NS-Grenzfläche. (b) *E-k* Diagramm des sich an die NS-Grenzfläche annähernden Elektrons für unterschiedliche Orte (A–E).

Anregungen können frei aus dem Normalleiter in den Supraleiter übergehen [34]. Die Situation ändert sich jedoch drastisch für tiefe Temperaturen $T \rightarrow 0$.

Im folgenden werden Quasiteilchen etwas genauer als *Elektronen* und *Löcher* differenziert, deren Unterschied im Vorzeichen der Ladung und Gruppengeschwindigkeit liegt. Im Kap. 2.6.1 wurde gezeigt, daß der Ordungsparameter und damit verbunden die Energielücke Δ_s um die NS-Grenzfläche örtlich variiert. Sie ist maximal tief im Supraleiter und Null tief im Normalleiter. Betrachten wir ein Energie-Orts-Diagramm der NS-Grenzfläche, wie in Abb. 2.32(a) dargestellt [32, 36]. Ein freies Elektron der Energie $E < \Delta_{\rm s}(\infty)$ soll sich vom Normalleiter aus der NS-Grenzfläche annähern. Ist das Elektron noch tief genug im Normalleiter, so ist $\Delta_{\rm s}(x \to -\infty) =$ 0, d.h. es spürt die Anwesenheit des Supraleiters noch nicht (Punkt A). Irgendwann erreicht das freie Elektron jedoch einen Punkt x, der bereits zum supraleitenden Bereich gehört und eine kleine Energielücke $\Delta_{\rm s}(x)$ aufweist (Punkt B). In diesem Moment geht das freie Elektron in ein elektronartiges Quasiteilchen des Supraleiters über [32]. Im Impulsraum nimmt es den entsprechenden k-Zustand ein. Nähert sich das Teilchen immer weiter dem Supraleiter an, nimmt $\Delta_{\rm s}(x)$ kontinuierlich zu (Punkt C, D). Da die Energie des Elektrons erhalten bleibt, ändert sich der Impuls $\hbar k$ des Quasiteilchens, wie in Abb. 2.32(b) im E-k Diagramm dargestellt. Der Impuls $\hbar k$ nähert sich damit dem Fermi-Impuls $\hbar k_{\rm F}$ an. Daraus resultiert wiederum eine Abnahme der impulsabhängigen Quasiteilchenladung [32].

Ein Quasiteilchen, das sich vom Normalleiter kommend einem Supraleiter annähert, reduziert folglich kontinuierlich seine Ladung. An dem Ort x_0 , wo die Energie des Elektrons gleich der Energielücke $\Delta_s(x_0)$ und $k = k_F$ ist, sind sowohl Gruppengeschwindigkeit $v_g = (\partial E/\partial k)\hbar$, als auch Ladung gleich Null. An diesem Punkt wird das Elektron an der NS-Grenze reflektiert. Im Impulsraum läuft das Quasiteilchen auf den linken Ast im Energiespektrum, der den Löchern zugeordnet ist [32,36]. Die Gruppengeschwindigkeit weist nun in die andere Richtung, also vom Supraleiter weg, und die Ladung hat ihr Vorzeichen gewechselt. Das Elektron wird



Abbildung 2.33: Multiple Andreev-Reflektion am SNS-Kontakt. (a) Bei einer Potentialdifferenz $eU = \Delta_s$ werden die Quasiteilchen (\bullet) zweimal Andreev reflektiert. (b) Bei einer Potentialdifferenz $\frac{2}{3}\Delta_s < eU < \Delta_s$ gibt es Kanäle für zweifache (helle Schattierung) und dreifache (dunkle Schattierung) Andreev-Reflektionen.

an der NS-Grenze als Loch reflektiert und durchläuft den inversen Prozeß des Elektrons, bis es sich im Punkt A als freies Loch vom Supraleiter wegbewegt.

Eine sich nach links bewegende negative Ladung ist allerdings mit einer sich nach rechts bewegenden positiven Ladung gleichzusetzen. Da das gesamte System der Ladungserhaltung unterliegt, bedeutet dies, daß eine Ladung 2e in den Supraleiter übergegangen ist. Aus der Energie- und Impulserhaltung ist sofort erkennbar, daß diese Ladung zu einem Cooperpaar der Energie $E_{\rm F}$ im Supraleiter kondensiert.

Dieser Quasiteilchen-Streuprozeß an NS-Grenzflächen wurde erstmals von A.F. Andreev [196] vorhergesagt und wird allgemein als *Andreev-Reflektion* bezeichnet. Andreev-Reflektionen stellen einen zentralen Punkt für das Verständnis von Tunnelphänomenen an NS-Strukturen dar. Sie erklären, wie ein normalleitender Strom an der NS-Grenzfläche in einen supraleitenden Strom umgewandelt werden kann.

Eine wichtige Rolle spielen Andreev-Reflektionen bei allen Kontakten des Typs SBS, bei denen in der Barriere B ein Normalleiter enthalten ist. Als einfachstes Beispiel soll ein SNS-Kontakt aus zwei identischen Supraleitern betrachtet werden. Die Dicke d_n der normalleitenden Barriere soll größer als die effektive Kohärenzlänge ξ_s sein. Dadurch kann zur Vereinfachung der Darstellung in Abb. 2.33 die durch den Proximity-Effekt im Normalleiter induzierte Energielücke $\Delta_n(x)$, sowie die örtliche Variation von $\Delta_s(x)$ vernachlässigt werden.

Liegt eine Potentialdifferenz U > 0 an dem SNS-Kontakt an, so können freie Quasiteilchen aus dem Normalleiter auf die NS-Grenzflächen zulaufen und werden dort Andreev reflektiert. Abb. 2.33(a) zeigt diese Situation für eine Potentialdifferenz $U = \Delta/e$. Betrachten wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein elektronartiges Quasiteilchen der Energie $-\Delta_{\rm s} < E < -\Delta_{\rm s} + eU$, das sich vom Normalleiter dem rechten Supraleiter annähert. An der rechten NS-Grenze $(x = d_{\rm n})$ bildet das Quasiteilchen zusammen mit einem adäquaten Partner ein Cooperpaar, welches in das Kondensat des rechten Supraleiters übergeht, und wird als Loch in Richtung linker Supraleiter reflektiert. Das reflektierte Loch bewegt sich so lange durch die normalleitende Barriere, bis es die linke NS-Grenzschicht (x = 0) erreicht. Es wird erneut Andreev reflektiert, indem es mit einem geeigneten Quasiteilchen ein Cooperpaar aus dem Kondensat des linken Supraleiters *absorbiert* und sich erneut als Elektron von links nach rechts im Normalleiter bewegt. Am Ort $x = d_n$ kann das elektronartige Quasiteilchen direkt in das Anregungsspektrum des rechten Supraleiters übergehen.

In diesem Beispiel unterlag das Quasiteilchen insgesamt zwei Andreev-Reflektionen, ehe es als freies Teilchen in einen der beiden Supraleiter übergehen konnte. Bei solchen Prozessen spricht man allgemein von *multipler* Andreev-Reflektion. Wie oft ein Quasiteilchen Andreev reflektiert wird, ist von seiner Anfangsenergie und der angelegten Potentialdifferenz abhängig.

Abb. 2.33(b) zeigt die Anfangsenergiebereiche, die bei einer Potentialdifferenz $\frac{2}{3}\Delta_{\rm s} < eU < \Delta_{\rm s}$ zu zwei (helle Schattierung), bzw. drei Andreev-Reflektionen (dunkle Schattierung) führen. Andreev-Reflektionen eröffnen in einem SNS-System zusätzliche Stromkanäle. Die Zusatzströme sind als subharmonische Strukturen in der Strom-Spannungs-Kennlinie bei den Spannungen

$$U = \frac{2\Delta}{n_{\rm AR}e}, \quad n_{\rm AR} = 1, 2, 3, \dots$$
 (2.86)

zu beobachten. In den differentiellen Leitfähigkeiten sind die subharmonischen Strukturen als Minima zu beobachten [197]. Für Spannungen $U > 2\Delta$ sind Andreev-Reflektionen die Ursache für den sogenannten *Excess-Strom I*_{ex} [198–201]. Sein Wert wird durch $I_{ex} = I - U/R_n$ bestimmt. Analoge Überlegungen der Andreev-Reflektionen gelten auch für SIS-Kontakte, in denen die Quasiteilchen aus dem Supraleiter durch die Barriere tunneln müssen [199]. Die Wahrscheinlichkeit der Andreev-Reflektionen hoher Ordnung ist für SIS-Kontakte sehr viel kleiner als für SNS-Kontakte.

Kapitel 3

Meßtechnik für Tunnel- und Josephson-Kontakte

Seit den Pionierexperimenten von I. Giaever [66–68] auf dem Gebiet des Quasiteilchentunnelns, sowie von P.W. Anderson und J.M. Rowell [90, 91] für Cooperpaartunneln, gibt es eine enorme Entwicklung unterschiedlichster Meßtechniken. Gab es bereits für die klassischen Tieftemperatur-Supraleiter (TTSL) eine Mannigfaltigkeit von Strukturen, um Tunnel- und Josephson-Kontakte zu realisieren [71, 124], so wurde dieser Zoo von Kontakten mit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) aufgrund ihrer kurzen Kohärenzlänge um eine weitere Artenvielfalt erweitert [101, 202–204]. Für eine geeignete Meßmethode entscheidet nicht nur die Differenzierung zwischen TTSL und HTSL, sondern auch die Grundlagenforschung und die anwendungsorientierte Kontaktrealisierung. Für den letzteren Punkt sind oft sehr aufwendige Strukturen notwendig, um die Kontakte in Schaltkreise integrieren zu können.

Da sich die vorliegende Arbeit auf Grundlagenforschung konzentriert, werden in den folgenden Unterkapiteln anwendungsrelevante Kontaktarten und Meßmethoden außen vor gelassen.

3.1 Realisierungsmöglichkeiten von Tunnel- und Josephson-Kontakten

3.1.1 Klassische Kontaktarten

Cross-Strip-Kontakte sind eine technologisch einfache und weit verbreitete Art, einen Tunnelkontakt zu realisieren [71]. Abb. 3.1(a) zeigt die Realisierung schematisch. Auf einem isolierenden Substrat wird die erste Schicht mit Hilfe einer Metallmaske deponiert. Anschließend läßt man die erste Schicht an der Luft oder unter Sauerstoffatmosphäre oxidieren. Die so natürlich entstehende Oxidschid wird als *intrinsische* Barriere bezeichnet und agiert später als Isolator im Tunnelkontakt. Unter einem geeigneten Winkel wird dann die zweite Schicht aufgebracht. Je nachdem, ob beide oder nur eine Schicht unterhalb einer bestimmten Temperatur in den supraleitenden Zustand übergehen, liegt ein SIS- oder SIN-Kontakt vor.

Als Substratmaterial dienten früher häufig Glas [205, 206] und später Saphir [207]. In den meisten Fällen werden die beiden Schichten mittels thermischen [208,209] oder Elektronenstrahl-Verdampfens [210,211], aber auch durch *Sputter*-Verfahren [212–214] aufgebracht. Die Größenordnung der Schichtbreite beträgt typischerweise $10 - 1000 \,\mu\text{m}$ und die der Schichtdicke etwa $0.1 - 10 \,\mu\text{m}$. Die Barrierendicke (Oxidschicht) bestimmt, ob bei einem SIS-Tunnelkontakt der Josephson-Effekt beobachtet werden kann (vgl. Kap. 2.4), oder ob es sich um einen reinen



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines (a) Cross-Strip-Kontaktes [31] und (b) eines Punktkontaktes.

Tunnelkontakt handelt. Im ersten Fall ist die Barrierendicke vergleichbar oder kleiner als die Kohärenzlänge des Supraleiters.

Für schnell oxidierende Materialien, wie beispielsweise Aluminium, ist es vorteilhaft, auf die erste bereits leicht oxidierte Schicht eine Zwischenlage von metallischen Partikeln (z. B. Zinn) aufzubringen, ehe sie dem eigentlichen Oxidationsprozeß ausgesetzt wird [215, 216]. Anschließend wird die zweite Schicht wie gewöhnlich deponiert. Da Zinn im Vergleich zu Aluminium sehr viel langsamer oxidiert, kann eine hinreichend dünne Barriere zwischen den beiden Aluminiumschichten erzielt werden. Der Tunnelprozeß findet eher über die eingebetteten Zinnteilchen als über die dicke Oxidschicht zwischen den beiden Aluminiumschichten statt. Mit Hilfe einer solchen Tunnelgeometrie kann die Supraleitung in den eingeschlossenen Teilchen nachgewiesen werden [71].

Punktkontakte zählen neben den Cross-Strip-Kontakten zu den wichtigsten Realisierungsmöglichkeiten von klassischen Tunnel- und Josephson-Kontakten. Die Methode der Punktkontakte wurde von H.J. Levinstein und J.E. Kunzler [105] entwickelt und ist schematisch in Abb. 3.1(b) dargestellt. Ein durch elektrochemisches Ätzen *angespitzter* Draht wird gegen die Oberfläche der Probe gedrückt. Als Drahtmaterial wird häufig Niob, Tantal, Aluminium oder auch Gold verwendet. Die Barriere kann auf zwei Arten realisiert werden. Entweder nutzt man eine natürliche oder nachträglich oxidierte Oberfläche der Probe, oder die frisch angeätzte Spitze wird stark eloxiert, wie in Abb. 3.1(b) angedeutet. Der Durchmesser der Kontaktfläche ist vom Anpressdruck der Spitze abhängig und wird auf weniger als 10 µm abgeschätzt. Damit verbunden variiert der Kontaktwiderstand über 3 Größenordnungen im Bereich 100 Ω bis 100 k Ω für Punktkontakte, bei denen Tunnelcharakteristiken gemessen werden konnten [105]. Zur Aufnahme der Tunnelspektren wird eine Spannung an den Punktkontakt angelegt und die Spitze so lange der Probe langsam angenähert, bis ein Stromfluß zu beobachten ist.

Der Vorteil der Punktkontakt-Spektroskopie liegt darin, daß Tunnelmessungen auch an Materialien leicht durchgeführt werden können, die nicht als Filme abscheidbar sind. Ferner findet der Tunnelprozeß gewöhnlicherweise von einem Einkristall zum anderen statt. Voraussetzung ist, daß die Korngröße sowohl in der Spitze als auch in der Probe vergleichsweise groß zur Kontaktfläche ist [105]. Durch variablen Anpressdruck kann die Tunnelkennlinie *in-situ* beeinflußt werden, so daß beispielsweise klare Energielückenstrukturen in der Strom-Spannungs-Kennlinie beobachtet werden können.

Als alternative Methode zur Realisierung eines Punktkontaktes kann folgende Anordnung gewählt werden. Zwei Supraleiter werden durch eine dünne, isolierende Folie voneinander separiert. Die Folie ist jedoch zu dick, als daß von vornherein ein Tunnelkontakt entstünde. Das System wird auf eine feste, nicht nachgebende Platte montiert. Unter Zuhilfenahme einer geeigneten Schraube oder eines Stiftes werden die beiden Supraleiter so lange gegeneinander gepreßt, bis die Folie so weit komprimiert ist, daß ein Tunnelstrom einsetzt [124]. Detaillierte Ausführungen über die Mannigfaltigkeit von Punktkontakten findet man in einem Übersichtsartikel von J.E. Zimmerman [217].

Bruchkontakte sind ein dritter wichtiger Vertreter für grundlagenorientierte Kontaktrealisierung. Diese Art von Kontakten bildet den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit und wird separat in Kap. 3.1.3 behandelt.

Planare oder Stufen-Kontakte wurden in erster Linie für anwendungsorientierte Problemstellungen entwickelt. Diese Kontakte sind technologisch anspruchsvoll, aber im Vergleich zu Punkt- oder Bruchkontakten in Bezug auf ihre charakteristischen, elektrischen Eigenschaften leichter zu reproduzieren. An dieser Stelle sei auf die Referenzen in Kap. 2.4, sowie auf die Monographien von A. Barone und G. Paternò [124] und K.K. Likharev [99] verwiesen.

3.1.2 STM/STS-Tunnelkontakte

Die Methode der Punktkontaktspektroskopie (vgl. Kap. 3.1.1) stößt insbesondere bei den HTSL an ihre Grenzen. Die Oberfläche vieler Hochtemperatur-Supraleiter ist im Vergleich zu der von Metallen relativ *weich* und tendiert deshalb bei dieser Meßmethode zu einer Beschädigung durch die Punktkontaktspitze [218]. So entstandene Bruchstücke können zu mikroskopischen Kurzschlüssen führen, die sich in dem Tunnelspektrum durch sehr komplizierte und nicht reproduzierbare Strukturen widerspiegeln. Eine geringfügige Änderung im Anpressdruck der Punktkontaktspitze hat unkontrollierbare Auswirkungen auf das Tunnelspektrum [219].

Um das Problem von Oberflächenschädigung zu umgehen, wurde von G. Binning und H. Rohrer eine Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, eine Spitze mit hoher Genauigkeit wenige Ångström nah an die Probe heranzufahren [220–222]. Im Idealfall agiert Vakuum als Isolator zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Probe. Das Prinzip des neu entwickelten *Scanning Tunneling Microscope* (STM) ist folgendes. Die STM-Spitze ist mittels piezoelektrischer Motoren mit sehr kleiner Auflösung in alle drei Raumrichtungen frei verfahrbar [223]. Abb. 3.2 zeigt den schematischen Aufbau und die Funktionsweise einer solchen STM-Apparatur. Im *Konstantstrom*-Modus rastert das STM die Oberfläche der zu untersuchenden Probe bei einem konstanten Tunnelstrom ab.¹ Über eine Rückkopplungsschleife in der Steuerelektronik wird der Abstand zwischen der STM-Spitze und der Probe angepaßt. In diesem Fall ist die gemessene Spannung des Rückkopplungssignals direkt proportional zur vertikalen Position der STM-Spitze. Als Ergebnis erhält man eine topografische Karte der Probenoberfläche mit einer atomaren Auflösung [218, 224].

Die Rastergeschwindigkeit im Konstantstrom-Modus wird durch die Ansprechzeit der Rück-

¹ Typische Tunnelströme liegen in der Größenordnung 0.1 - 10 nA.



Abbildung 3.2: Arbeitsprinzip eines STM in schematischer Darstellung (die Abmessungen sind nicht maßstabsgetreu). Die Piezomotoren P_x und P_y rastern die Metallspitze M über die Probenoberfläche. Die Kontrolleinheit (CU) variiert die Spannung V_P , damit sich ein konstanter Tunnelstrom J_T bei einer konstanten Tunnelspannung V_T einstellt. Die gestrichelte Linie deutet die z-Verschiebung der STM-Spitze während einer Rasterung über eine Oberflächenstufe (A) und einer chemischen Inhomogenität (B) an. Nach [222].

kopplungsschleife limitiert. Um das Verfahren zu beschleunigen, wählt man den Konstanthöhen-Modus. Das STM rastert die Oberfläche mit einer fest definierten Höhe parallel ab. Eine Rückkopplungsschleife ist nicht notwendig und somit wird die Messung beschleunigt. Der sich ändernde Tunnelstrom als Funktion des Ortes enthält dann die topografischen Informationen [223].

Eine weitere wichtige Eigenschaft im Konstanthöhen-Modus ist die spektroskopische Untersuchung der Probe an einem festen Punkt. Man spricht dabei auch von *Scanning Tunneling Spectroscopy* (STS). Bei der STS wird der Tunnelstrom als Funktion der angelegten Spannung an einem festen Ort auf der Probe und in einem konstantem Abstand von der Spitze zur Probe gemessen [224]. Die resultierende Strom-Spannungs-Kennlinie kann entweder numerisch differenziert oder auch durch eine *Lock-In* Technik direkt gemessen werden [70]. Die differentielle Leitfähigkeit dI/dU ist direkt proportional zur Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie $E_{\rm F}$ (vgl. Kap. 2.3), was diese Meßmethode besonders für Hochtemperatur-Supraleiter interessant macht [225]. Durch die Kombination von STM und STS können mit Hilfe computergesteuerter Elektronik alle topografischen und spektroskopischen Informationen des zu rasternden Bereiches gleichzeitig aufgenommen werden [224, 226].

Für die STS-Messungen an Supraleitern zur Bestimmung der supraleitenden Zustandsdichte mußten neue Apparaturen entwickelt werden, die für kryogene Temperaturen (bis 4.2 K) geeignet waren [227–231]. Die Meßspitzen bestehen häufig aus Gold, Irridium oder einer Legierung aus Platin und Irridium. Um eine möglichst feine Spitze zu erhalten, werden diese in der Regel mechanisch oder elektrochemisch angespitzt. Liegt die Meßtemperatur unterhalb der kritischen Temperatur der Probe, so entspricht die Meßanordnung einer SIN-Geometrie. Die ersten erfolgreichen Messungen an Supraleitern wurden von S.A. Elrod und A.L. de Lozanne [232, 233]



Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung einer STM-Tunnelanordnung mit einem Bi-2212 Einkristall. (b) Schematisches Energiediagramm von dem Tunnelexperiment (a). Nur Elektronen im Energiebereich eU_0 können von der Probe in die STM-Spitze tunneln. Nach [242].

an polykristallinen Nb₃Sn Proben bei Temperaturen bis zu 6 K durchgeführt. J.R. Kirtley *et al.* [234] waren die Ersten, denen ein vollständiges topografisches Bild, kombiniert mit spektroskopischen I(U)-Kennlinien eines NbN Films, gelang.

An Hochtemperatur-Supraleitern lassen sich mittels STM-Analysen topografische Landkarten der Oberflächen reproduzierbar abbilden [219, 225, 235–237]. Neben lokalen Defekten kann auch bei einem extern angelegten Magnetfeld die Anordnung von Flußschläuchen aufgezeigt werden [238–241]. Bei den meisten HTSL handelt es sich um schichtweise aufgebaute Supraleiter. Durch Anlegen unterschiedlicher Tunnelspannungen können dann die verschiedenen Lagen charakterisiert werden [242]. Als Beispiel soll der Hochtemperatur-Supraleiter Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (Bi-2212) dienen, der einen Schwerpunkt in der vorliegenden Arbeit bildet. Die Eigenschaften dieses Materials werden ausführlich in Kap. 3.2.1 behandelt. Ausgehend von einer Anordnung, wie sie Abb. 3.3(a) schematisch zeigt, soll die STM-Spitze der halbleitenden Bi-O Schicht am nächsten sein, gefolgt von der isolierenden Sr-O Schicht und schließlich der metallischen Cu-O Schicht [242, 243]. Die Bi-O Schicht weist eine halbleitende Energielücke $2E_{\rm g} \sim 0.2 \, {\rm eV}$ auf [244–246].

Das schematische Energiediagramm für die Tunnelanordnung zeigt Abb. 3.3(b). Bei einer angelegten Potentialdifferenz U_0 zwischen der Spitze und der Probe (über das Vakuum) sind die beiden Fermi-Energien $E_{\rm F}$ gerade um den Energiebetrag eU_0 gegeneinander verschoben. Nur Elektronen aus dem Energiebereich eU_0 können aus der Probe in die STM-Spitze tunneln und somit zu dem Tunnelstrom beitragen. Dieser Sachverhalt, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Zustandsdichte in den Bi-O Schichten im Energiebereich $-E_{\rm g} < E < E_{\rm g}$ verschwindet, hat folgende Auswirkungen. Ist U_0 kleiner als $E_{\rm g}/e$, dann können nur Elektronen aus der Cu-O Schicht tunneln. Das entstehende STM-Bild spiegelt die innenliegende Cu-O Schicht wider. Gilt auf der anderen Seite $U_0 \gg E_{\rm g}/e$, was mit einem größeren Spitzen-Proben-Abstand gleichbedeutend ist, so tunneln vorzugsweise Elektronen aus der Bi-O Schicht.


Abbildung 3.4: Typische dI/dU-Kennlinien von STM-Experimenten an Bi-2212 Einkristallen (SIN-Kontakte). (a) Die unterschiedlichen Kurvenverläufe (T = 4.8 K) werden als Vakuum-Tunnelkontakt (Kurve (a)), Punktkontakt (Kurve (b)) und verunreinigte Kontakte interpretiert [248]. Die gestrichelten Linien zeigen die extrapolierten Leitfähigkeiten für den normalleitenden Zustand. (b) An unterschiedlichen Orten der Probenoberfläche gemessene differentielle Leitfähigkeiten (T = 4.2 K) [254].

STS-Messungen an ein und demselben Material, wie beispielsweise Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ}, zeigen jedoch bis heute kontroverse Ergebnisse [243, 247–251]. Die nachfolgenden Aussagen beziehen sich im wesentlichen auf dieses Material. Neben den weit streuenden reduzierten Energielückenwerten $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 6.7 - 12.6$ für Bi-2212 Proben gleicher Dotierung sind die markantesten Unterschiede in den Formen der differentiellen Leitfähigkeit zu beobachten [219, 247, 248, 252, 253]. Die Hintergrund-Leitfähigkeit, die der Zustandsdichte im normalleitenden Zustand entspricht, läßt sich direkt bei Energien $E \gg \Delta$ ablesen. Bei den STS-Experimenten liegt in den wenigsten Fällen ein Ohmscher Verlauf vor. Dagegen werden häufig lineare, parabolische oder V-artige Hintergrund-Leitfähigkeiten gemessen. Daneben gibt es noch Kennlinien, die eine halbleiterartige oder isolierende differentielle Leitfähigkeit ohne supraleitende Energielückenstruktur aufweisen. Weiterhin ist eine deutliche Asymmetrie in den dI/dU-Spektren bezüglich negativer und positiver Spannungen oberhalb der Energielücke ($|U| > \Delta/e$) zu beobachten. Typische dI/dU-Kennlinien aus STS-Messungen zeigt Abb. 3.4.

STM/STS-Experimente untersuchen grundsätzlich die Oberfläche einer Probe. Die oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter weisen jedoch typischerweise an der Oberfläche einen reduzierten Sauerstoffanteil auf. Ebenso kann im Ultra-Hochvakuum (UHV), bei dem in der Regel die STM/STS-Experimente durchgeführt werden, der Probe Sauerstoff an der Oberfläche entzogen werden [225]. Die supraleitenden Eigenschaften einer sauerstoffdefizienten Oberfläche können nicht mit denen im Inneren der Probe verglichen werden. In diesem Fall spiegeln die STM/STS-Ergebnisse nicht die intrinsischen Eigenschaften der HTSL-Probe wider. Einen weiteren Problempunkt stellt die kurze Kohärenzlänge der Hochtemperatur-Supraleiter dar. In klassischen Supraleitern ist die Wechselwirkung über viele kristallographische Einheitszellen gemittelt, so daß Verunreinigungen oder lokale Defekte keine signifikante Rolle spielen. In den geschichteten HTSL hingegen beträgt die Kohärenzlänge ξ_c senkrecht zu den Ebenen oftmals weniger als 1 nm. Sie ist damit kleiner als die kristallographische Ausdehnung in diese Richtung, so daß eine degradierte Oberfläche nicht zu vernachlässigen ist. Hinzu kommt noch, daß viele Herstellungsverfahren von HTSL-Einkristallen Rückstände von Flußmitteln oder Kontaminationen auf der Oberfäche zurücklassen [225].

Die meisten STM/STS-Untersuchungen werden an HTSL-Einkristallen durchgeführt. Um der oben beschriebenen Problematik entgegen zu wirken, werden die Einkristalle zur Erlangung einer sauberen Oberfläche kurz vor dem Experiment in der (ab)-Ebene gespalten. Eine Vielzahl von Experimenten hat gezeigt, daß sich die unterschiedlichen Bedingungen, den Kristall zu spalten, auf die Tunnelspektren auswirken [250, 255, 256]. Bei Raumtemperatur in der Laboratmosphäre ist das Spalten des Kristalls am einfachsten. Der Nachteil ist allerdings, daß die Oberfläche der in Luft gespaltenen Einkristalle meistens unverzüglich wieder mit Absorbaten kontaminiert wird [249]. Dies führt zu der beobachteten Streuung der STS-Meßdaten (Abb. 3.4). Vorzugsweise lineare Hintergrund-Leitfähigkeiten werden an den Kristallen beobachtet, die bei Raumtemperatur in einem Inertgas oder UHV (~ 10⁻⁹ mbar) gespalten wurden. Ebenso können die HTSL-Einkristalle *in situ* bei 4.2 K in Helium-Austauschgas oder UHV gespalten werden [236, 256, 257]. Im Vergleich zu den bei Raumtemperatur *gesäuberten* Proben wird eine geringere Streuung der 2 $\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ -Werte nachgewiesen [258].

Der Ursprung der verschiedenen Hintergrund-Leitfähigkeiten wurde zwar viel diskutiert, ist bis heute jedoch noch ungeklärt [225, 259–261]. Eine Vielzahl von STS-Experimenten spricht dafür, daß V-artige oder parabolische Beiträge nicht auf intrinsische Effekte des Materials, sondern auf Kontaminationen und Degradationen (Sauerstoffdefizite) auf der Bi-2212 Oberfläche zurückzuführen sind [250]. Eine reduzierte Zustandsdichte an der Oberfläche im Vergleich zum Inneren des Supraleiters wirkt sich als zusätzliche, spannungsabhängige Barriere aus. Diese ist in Serie zu der eigentlichen Tunnelbarriere (Vakuum) geschaltet und führt somit zu einem V-artigen Beitrag der intrinsischen Zustandsdichte [249]. Nur im Fall einer flachen oder leicht ansteigenden Leitfähigkeit bei Energien $|eU| \gg \Delta$ ist die gemessene Zustandsdichte unabhängig von dem Spitzen–Proben-Abstand.² Diese Unabhängigkeit ist Voraussetzung für *reines* Vakuumtunneln [240, 248, 262].

S. Matsuura *et al.* [250] haben eine spontane, nicht reversible Änderung einer metallischen in eine V-artige Hintergrund-Leitfähigkeit an einer Bi-2212 Probe beobachtet. Sie führen dies auf einen halbleitenden Partikel zurück, der sich an die STM/STS-Spitze angeheftet hat. Dies ist ein Indiz dafür, daß nur die dI/dU-Kennlinien mit flacher Hintergrund-Leitfähigkeit die intrinsische Zustandsdichte des zu untersuchenen Supraleiters widerspiegeln.

Zur Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters wurden viele unterschiedliche Modelle angenommen [85, 236, 249, 263]. Das Hauptproblem besteht jedoch immer noch in dem zwar flachen, aber nicht linearen Hintergrund der dI/dU-Spektren. Es ist unklar, ob eine *ad hoc* angenommene normalleitende Zustandsdichte, die sich aus linearen Termen [248, 254] oder einem Polynom [79, 264] zusammensetzt, zur Normierung der differentiellen Leitfähigkeit herangezogen werden darf. Zwar wird diese Zustandsdichte so gewählt, daß die Summen-Regel der

² Dies gilt für eine Absolutänderung des Spitzen–Proben-Abstandes in der Größenordnung 1 nm.

gleichzahligen Besetzungszustände erfüllt wird, aber es gibt keine physikalische Erklärung für sie. Weder eine isotrope oder anisotrope *s*-Wellen-, noch eine reine $d_{x^2+y^2}$ -Wellen-Symmetrie können die Meßergebnisse zufriedenstellend wiedergeben. Ebenso kann eine gewichtete $d_{x^2+y^2}$ -Wellen-Symmetrie, unter Berücksichtigung einer anisotropen Fermi-Oberfläche, die Spektren nur teilweise beschreiben [85, 236].

Eine spezifische Eigenschaft von Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ $\delta}} ist es, daß der Einkristall aufgrund der$ geringsten van der Waales-Kräfte fast ausschließlich an den Bi-O Ebenen gespalten wird [241].Für die STM/STS-Experimente liegt somit die in Abb. 3.3(a) schematisch dargestellte Konstellation vor. Die Elektronen müssen also zusätzlich durch die Sr-O und Bi-O Schicht tunneln.Es ist fraglich, ob nicht gerade die halbleitende Bi-O Schicht das Spektrum der Zustandsdich $te verfälscht. Bei geschichteten Supraleitern, wie beispielsweise Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+<math>\delta$} oder YBa₂Cu₃O_{7- δ}, können aufgrund der kristallographischen Struktur unter Verwendung bestimmter Parameter mit Hilfe der STM-Spitze einzelne atomare Lagen abgetragen werden [250, 265– 267]. STM/STS-Messungen von K. Kitazawa *et al.* [268] haben eine deutliche Abhängigkeit der d*I*/d*U*-Spektren von der obersten Schicht gezeigt. Liegt die Bi-O Ebene der STM/STS-Spitze am nächsten und müssen die Elektronen aus der Cu-O Ebene zusätzlich durch diese tunneln, dann läßt sich der Ordnungsparameter am ehesten durch eine *d*-Wellen-Symmetrie beschreiben. Liegt jedoch die Cu-O Ebene zuoberst, oder ist diese nur von einer isolierenden Sr-O Schicht bedeckt, dann zeigt das Tunnelspektrum eine deutliche Tendenz zur *s*-Wellen-Symmetrie.</sub>

Die Asymmetrie in der dI/dU-Kennlinie, sowie die Form der Hintergrund-Leitfähigkeit ist auf die SIN-Kontaktgeometrie zurückzuführen. Solche Eigenschaften werden bei SIS-Kontakten am gleichen Material nicht beobachtet. Z. Zhang und C.M. Lieber [269] haben frühzeitig diese Beobachtung aufgegriffen und als erste den Versuch unternommen, mit einer STM/STS-Apparatur einen symmetrischen SIS-Kontakt zu realisieren. Zu diesem Zweck wurde ein fraktales Stück vom Bi-2212 Einkristall mittels Silber-Epoxyd-Kleber an die Pt-Ir Spitze geklebt. Dieses Bruchstück wurde langsam auf den übrigen Einkristall aufgesetzt, so daß sich ein SIS-Kontakt bildete. Als Isolator diente die natürliche Oberfläche des Kristalls. Im Vergleich zu den SIN-Experimenten zeigte das resultierende dI/dU-Spektrum doppelt so große Spannungswerte für die Leitfähigkeitsmaxima, was die SIS-Geometrieannahme bestätigte. Die Hintergrund-Leitfähigkeit war allerdings nicht flach, sondern eher V-förmig. Dies wurde auf eine geringe Kontaktqualität zurückgeführt.

Eine andere Methode zur Realisierung von SIS-Kontakten mittels einer STM/STS-Apparatur wurde eher zufällig von J.F. Zasadzinski *et al.* entdeckt [270]. Nähert man die STM/STS-Spitze der Probe immer weiter an, so geht der SIN-Tunnelkontakt in einen Punktkontakt über. Dabei ändert sich der sehr hohe Vakuum-Tunnelwiderstand von der Größenordnung $10^9 \Omega$ auf die Größenordnung $10^4 \Omega$ für einen SIN-Punktkontakt [254]. Für den Punktkontakt bildet die natürliche Oberfläche des Kristalls den Isolator. Erhöhung des Anpressdrucks der STM/STS-Spitze führt zu einem metallischen SN-Kontakt zwischen der Spitze und der Probe mit einem Widerstand in der Größenordnung 1Ω . Unter dem hohen Anpressdruck der Spitze bricht der Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ}-Kristall in unmittelbarer Umgebung der Bi-O Schichten auseinander. Wird der Anpressdruck reduziert, so bleibt oftmals ein kleines Bruchstück mechanisch an der STM/STS-Spitze hängen und es bildet sich ein SIS-Kontakt aus [254,271].

Ebenso kann die mit dem Kristallstückchen behaftete Spitze zu anderen Positionen der Probenoberfläche geführt werden, um dort SIS-Kontakte zu messen. In einigen Fällen kann die Barriere so weit reduziert werden, daß Josephson-Effekte nachgewiesen werden können [254, 272]. Bei genauerer Betrachtung der I(U)-Kennlinien ist in manchen Fällen eine Verkippung des Josephson-Stroms festzustellen [253, 271]. Ein solches Verhalten ist typischerweise zu beobachten, wenn zu dem eigentlichen Josephson-Kontakt ein resistiver Kontakt in Serie geschaltet ist [119]. Dieser zusätzliche Serienwiderstand kann auf den SN-Kontakt zwischen der STM/STS-Spitze und dem Kristallbruchstück zurückgeführt werden. Als Konsequenz wird die Energielücke in der resultierenden dI/dU-Kennlinie als zu groß bestimmt. Weiterhin führt ein Serienwiderstand zu einer Aufweitung der Kennlinie und damit zu einer Verfälschung der Zustandsdichte. Die Symmetrie des Ordnungsparameters kann an solchen Kennlinien nicht korrekt ermittelt werden. Nur I(U)-Kennlinien, die einen deutlichen und nicht verkippten Josephson-Strom aufweisen, können als reine SIS-Kontakte betrachtet werden. Oftmals zeigen die publizierten Tunnelkennlinien, die mit dieser Methode gemessen wurden, jedoch keine Josephson-Effekte [79, 253, 254, 271–274], so daß eine Verfälschung der Spektren durch den SN-Serienwiderstand der Spitze nicht auszuschließen ist.

3.1.3 HTSL-Bruchkontakte

Tunnelspektroskopische Untersuchungen bilden eine der wichtigsten Meßmethoden, die zum Verständnis der Supraleitung führen können [70,124]. Um intrinsische Effekte zu messen, müssen die Tunnelexperimente an sauberen und defektfreien Proben durchgeführt werden. Die in den vorherigen Kap. 3.1.1 und Kap. 3.1.2 vorgestellten Meßmethoden untersuchen ausschließlich die Probenoberfläche. Gerade bei den Hochtemperatur-Supraleitern (HTSL) führt dies zu Komplikationen. Die HTSL-Oberfläche weist typischerweise Kontaminationen oder Sauerstoffdegradationen auf, die zu einer nicht supraleitenden Oberfläche führen können. Aufgrund der kurzen Kohärenzlänge ξ_0 und mittleren freien Weglänge l_s für die Streuung der Quasiteilchen entsprechen dann die Ergebnisse aus diesen Messungen nicht den intrinsischen Eigenschaften des untersuchten HTSL. Eine korrekte Interpretation der Meßergebnisse ist nicht möglich.

Diese Problematik läßt sich elegant umgehen, wenn anstatt auf der Probenoberfläche im Inneren gemessen werden kann. J. Moreland und J.W. Ekin [275] haben aus diesem Grund eine neuartige Meßmethode entwickelt, die es ermöglicht, eine Probe in einer inerten Umgebung zu brechen. Die beiden Bruchstücke können dann zu einem *sauberen* Tunnelkontakt zusammengeführt werden. Die durch diese neuartige Methode realisierten Tunnelkontakte wurden von den Autoren kurz als *Bruchkontakte* bezeichnet. Im folgenden wird die von J. Moreland und J.W. Ekin entwickelte Bruchkontakttechnik kurz vorgestellt. Für die Details der Meßapparatur sei auf eine andere Stelle verwiesen [276]. Ferner werden die Probenpräparation in Kap. 3.2 und die Meßtechnik in Kap. 3.3 ausführlich diskutiert.

Abb. 3.5 zeigt schematisch die Realisierung einer veränderlichen Bruchkontaktanordnung. Als biegsame Probenunterlage dienen zwei auf eine passende Größe $(7 \times 13 \text{ mm}^2)$ zugeschnittene Mikroskop-Glasträger der Stärke 0.2 mm und 1 mm. Die beiden Glasplättchen werden auf der gesamten Länge, bis auf ein 3 mm langes Mittelstück verklebt. Der obere, dünne Glasträger wird mit einem Skalpell eingeritzt und durch Biegen, wie in Abb. 3.5 dargestellt, zerbrochen. Im entspannten Zustand des Systems beträgt der enstandene Spalt etwa 0.2 mm. Die zu untersuchende Probe wird anschließend quer über den Spalt montiert. Der dazu verwendete Silberleitlack dient nicht nur der mechanischen Befestigung der Probe, sondern gleichzeitig auch der elektrischen Kontaktierung. Die montierte Probe wird, nachdem der Silber-Leitlack ausgehärtet ist, in die spezielle Meßapparatur [276] eingesetzt und das gesamte System in einem Dewargefäß mit Hilfe von flüssigem Helium auf 4.2 K gekühlt. Durch langsame Erhöhung der Biegekraft wird die Probe zwischen den Elektroden in zwei Teile gebrochen, während die Strom-Spannungs-Kennlinie kontinuierlich gemessen wird. Die beiden supraleitenden Fragmente sind nun durch das flüssige Helium separiert, welches in dem entstandenden SIS-Kontakt als Isolator fungiert.



Abbildung 3.5: Realisierung eines Bruchkontaktes in schematischer Darstellung nach [275]. Die Probe ist mittels Silberleitlack auf dem dünneren der beiden verbundenen Glasträger aufgeklebt. Durch Variation der Biegekraft kann die Barriere zwischen den beiden supraleitenden Fragmenten *in situ* beeinflußt werden.

Die ersten Bruchkontaktmessungen von J. Moreland und J.W. Ekin wurden an Nb₃Sn Filamenten durchgeführt [275]. Gerade aber an Hochtemperatur-Supraleitern erweist sich die Bruchkontakttechnik als sehr wirkungsvolles Instrument der tunnelspektroskopischen Untersuchung, wie frühzeitig von J. Moreland *et al.* an La-Sr-Cu-O [277,278] und Y-Ba-Cu-O [279] demonstriert wurde.

Die Bruchkontakttechnik garantiert die saubersten Kontaktoberflächen im Vergleich zu allen anderen Realisierungsmöglichkeiten von Tunnelkontakten [218, 280–282]. Weiterhin besteht der enorme Vorteil der Bruchkontakte einer *in situ* veränderlichen Tunnelbarriere, indem die Biegekraft stufenlos variiert werden kann. Dadurch können unterschiedliche Tunnelwiderstände in einem weiten Bereich der Größenordnungen $10^0 - 10^9 \Omega$ erzielt werden [275, 283]. Im Vergleich zu planaren oder Stufenkanten-Kontakten, bei denen die Kontaktgeometrie durch den Präparationsprozeß vorgegeben wird, bietet die Bruchkontakttechnik die Möglichkeit, auch für ein und dieselbe Probe zwischen verschiedenen Kontaktarten zu wechseln. Durch Variation der Biegekraft, und somit Veränderung der Barriere zwischen den beiden supraleitenden Fragmenten, können unterschiedliche Kontakte, wie Josephson-Kontakte, Punktkontakte oder auch reine Tunnelkontakte realisiert werden [77,283,284]. Ein weiterer, wichtiger Vorteil dieser Technik ist es, daß die Kontaktfläche ebenfalls durch unterschiedliche Biegekräfte beeinflußt werden kann, um Heizeffekten, die durch hohe Meßströme hervorgerufen werden, entgegenzuwirken.

3.1.4 Stapelkontakte

Als Stapelkontakt bezeichnet man allgemein eine periodische Schichtstruktur, bei der supraleitende Ebenen (S) durch andersartige Lagen getrennt sind. Diese Zwischenlagen können schwach supraleitend (S'), metallisch (N) oder isolierend (I) sein. Je nach Zwischenschicht spricht man auch kurz von einer SS'SS'...S, SNSN...S oder SISI...S Struktur. Supraleitende Schichtstrukturen mit stark anisotropen elektronischen Eigenschaften wurden bereits in den frühen siebziger Jahren untersucht [285–288]. Anisotrope Supraleiter weisen eine kleinere Ginzburg-Landau Kohärenzlänge senkrecht zu den Ebenen als parallel zu ihnen auf ($\xi_c \ll \xi_{ab}$). Zu ihrer Klasse zählen unter anderem die organischen Supraleiter der TMTSF und BEDT-TTF Familien [5, 289] oder auch die Dichalkogenide und Interkalate einiger Übergangsmetalle, wie beispielsweise NbSe₂, TaS₂ oder TaSe₂ [290–292]. Die wichtigsten Vertreter stellen jedoch die Hochtemperatur-Supraleiter dar.

Neben den natürlich gewachsenen Schichtsupraleitern können solche Multilagen auch künstlich hergestellt werden. Beispiele hierfür sind Nb/Cu, Nb/NbO_x oder Nb/(Al-AlO_x). In diesen künstlichen Stapelkontakten alternieren supraleitende Niob-Schichten mit metallischen oder isolierenden Zwischenlagen [293–300].

Ist die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge ξ_c senkrecht zu den supraleitenden Schichten klein im Vergleich zu der Zwischenlagenausdehnung, so nimmt der supraleitende Ordnungsparameter exponentiell zwischen ihnen ab. Diese Situation ist aber von den Josephson-Kontakten her wohlbekannt (vgl. Kap. 2.4). Daher liegt der Schluß nahe, solche Multilagen als Stapel supraleitender Schichten zu betrachten, bei denen jeweils die benachbarten, supraleitenden Lagen miteinander durch Josephson-Wechselwirkung gekoppelt sind [301, 302]. Voraussetzung für ein solches System ist notwendigerweise eine stärkere Kondensationsenergie in den Ebenen im Vergleich zu der Kopplungsenergie zwischen den benachbarten Ebenen. Nur so ist gewährleistet, daß die Ströme senkrecht zu den Ebenen nur die Phasendifferenz des Ordnungsparameters benachbarter Ebenen beeinflussen, nicht aber die Cooperpaardichte in den einzelnen Ebenen. Zur theoretischen Beschreibung von Josephson-gekoppelten Multilagen wurde von W.E. Lawrence und S. Doniach [303] eine makroskopische Theorie entwickelt.

Bei den Kuprat-Supraleitern geht man davon aus, daß die Supraleitung in den CuO₂-Ebenen stattfindet. In den meisten anisotropen Supraleitern wie beispielsweise Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} oder Tl₂Ba₂CaCu₂O_{8+ δ}, sind die CuO₂-Doppellagen durch Bi₂O₃- und SrO-Lagen, bzw. Tl₂O₃- und SrO-Lagen getrennt. Eine ausführliche Diskussion der Kristallstruktur dieser Materialien wird in Kap. 3.2.1 gegeben. Der Ursprung der Supraleitung in den Kuprat-Supraleitern wird auf die einzelnen Kupferoxid-Ebenen selbst und nicht auf ihre Kopplung untereinander zurückgeführt. Diese Schlußfolgerung haben unterschiedliche Experimente nahegelegt [304–307]. Aus diesen Experimenten kann ein vereinfachtes Modell für diese Supraleiter abgeleitet werden, wie es Abb. 3.6 für Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} zeigt. Die CuO₂-Doppelebenen mit der dazwischenliegenden Ca-Schicht haben eine vertikale Ausdehnung von etwa 3 Å und sind als homogene supraleitende Elektroden zu betrachten. Sie werden durch eine etwa 12 Å dicke Barriere, die nicht supraleitend ist, voneinander separiert [301,302]. Eine Einheitszelle hat eine vertikale Ausdehnung von 30.5 Å (vgl. Kap. 2.4).

Die Kohärenzlänge ξ_c von Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} senkrecht zu den Ebenen beträgt etwa 1 Å [309–311] und ist damit eine Größenordnung kleiner als der Abstand zweier supraleitender Kupferoxid-Ebenen. Eine Kopplung der CuO₂-Ebenen durch eine Josephson-Wechselwirkung ist daher möglich. Ein einzelner Josephson-Kontakt hat eine vertikale Ausdehnung von etwa 18 Å. Die benachbarten Josephson-Kontakte teilen sich jeweils eine Elektrode, so daß ein 3 µm dicker Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} Einkristall demnach einen Stapelkontakt mit $N_{IJK} = 2000$ intrinsischen Josephson-Kontakten darstellt.

R. Kleiner *et al.* wiesen als erste die *intrinsischen* Josephson-Effekte in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} Einkristallen nach [301, 302, 308, 312]. Für die Messungen wurden Einkristalle mit typischen Abmessungen von $30 \times 30 - 100 \times 100 \ \mu\text{m}^2$ in (*ab*)-Richtung und 1–3 µm in *c*-Richtung verwendet. Nachdem auf beiden Seiten der (*ab*)-Ebenen Goldkontakte evaporiert wurden, konnte der Kristall in einer speziellen Meßapparatur [301, 302] bei 4.2 K charakterisiert werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien weisen typischerweise eine sehr komplexe Struktur mit zahlreichen Ästen im resistiven Zustand auf, wie es Abb. 3.7 zeigt. Meßtechnisch werden solche Kennlinien aufgenommen, indem jeder resistive Ast einzeln hysteretisch durchfahren wird. Dazu wird der Strom



Abbildung 3.6: Superposition der Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} Kristallstruktur und das Modell von gestapelten intrinsischen Josephson-Kontakten. S: supraleitende CuO₂ Doppelebenen (mit jeweils einer eingeschlossenen Ca-Ebene); N, I: normalleitender oder isolierender Block, bestehend aus Bi₂O₃- und SrO-Lagen. (a) Darstellung mit detaillierter Kristallstruktur und vertikalen Längenausdehnungen [308]. Zusätzlich ist eine Einheitszelle dargestellt. (b) Vereinfachte Darstellung des Kristallgitteraufbaus zur Verdeutlichung der schichtweisen Struktur.

langsam erhöht, bis die I(U)-Kennlinie auf einen neuen resistiven Ast springt. Dieser Vorgang kann so lange fortgesetzt werden, bis kein neuer resistiver Ast in der Kennlinie beobachtet wird und damit alle Einzelkontakte des Stapelkontaktes normalleitend sind.

Der erste Hinweis, daß es sich um eine Josephson-Kopplung der supraleitenden Ebenen handelt, ist das Messen eines deutlich ausgeprägten Josephson-Gleichstroms in der Strom-Spannungs-Charakteristik. Die Ursache für die komplexe I(U)-Kennlinie kann durch eine Serienschaltung vieler intrinsischer Josephson-Kontakte im Einkristall erklärt werden. Überschreitet der Meßstrom I den kritischen Strom I_c eines Josephson-Kontaktes aus dem Verbund, so geht dieser vom supraleitenden in den resistiven Zustand über. Die Strom-Spannungs-Kennlinie springt um einen charakteristischen Spannungswert δU_c . Dies ist in Abb. 3.7(b) durch die horizontalen Pfeile angedeutet. Demnach entspricht jeder annähernd äquidistante Ast in der I(U)-Kennlinie einem zusätzlichen resistiven Josephson-Kontakt. Eng beisammenliegende Äste werden als unterschiedliche Gruppen resistiver Kontakte interpretiert, die jedoch aus gleich vielen Einzelkontakten bestehen [301, 302]. Befinden sich alle Josephson-Kontakte im normalleitenden Zustand, so zeigt die I(U)-Kennlinie einen eindeutigen Quasiteilchenast, wie er von Einzelkontakten her bekannt ist.

Jeder einzelne Ast weist eine ausgeprägte Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie auf, die typisch für *ungedämpfte* Josephson-Kontakte ist (vgl. Kap. 2.4.3). Die Hysterese nimmt mit



Abbildung 3.7: Strom-Spannungs-Kennlinien von intrinsischen Stapelkontakten aus zwei unterschiedlichen Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} Einkristallen bei T = 4.2 K [301]. (a) Komplexe Struktur in der I(U)-Charakteristik für einen großen Spannungsbereich. (b) Die waagerechten Pfeile indizieren die kritischen Ströme, an denen Spannungsprünge auftreten. Die verschiedenen resistiven Äste können kontinuierlich durchfahren werden (schräge Pfeile).

ansteigender Temperatur ab, wodurch die gesamte Kennlinie eindeutiger wird. Der Temperaturverlauf des kritischen Josephsonstroms $I_c(T)$ läßt sich durch die von V. Ambegaokar und A. Baratoff [127, 128] angegebene Abhängigkeit (siehe Gl. (2.56) auf Seite 37) beschreiben, die für SIS-Josephson-Kontakte gültig ist. Ebenso zeigten die Magnetfeldabhängigkeiten des kritischen Josephsonstroms $I_c(H)$ die für Josephson-Kontakte typischen Modulationen, aus denen auf die Geometrie des Josephson-Kontaktes zurückgeschlossen werden konnte [302, 308, 312]. Die so ermittelten effektiven Längen des Josephson-Kontaktes stehen in guter Übereinstimmung mit den Kristalldimensionen. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß ein einzelner Josephson-Kontakt in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} aus zwei benachbarten CuO₂-Doppelebenen besteht und vom SIS Typ ist [312].

Als zusätzlicher und wichtiger Test, daß die benachbarten Kupferoxid-Ebenen tatsächlich über die Josephson-Wechselwirkung gekoppelt sind, wurden die AC-Josephson-Effekte untersucht. Sowohl Mikrowellen-Absorption als auch Mikrowellen-Emission konnten nachgewiesen werden [301,302,308,312]. Im ersten Fall wurden stabile *Shapiro-Stufen* in der Strom-Spannungs-Charakteristik beobachtet, bei denen die Stufenhöhe eine nichtlineare Leistungsabhängigkeit aufzeigt, was durch eine wachsende Anzahl phasensynchronisierter Josephson-Kontakte mit wachsender Mikrowellenleistung zu verstehen ist [302]. Insgesamt lassen die Experimente von R. Kleiner *et al.* keine Zweifel an der Existenz von intrinsischen Josephson-Kontakten in anisotropen Materialien wie $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ aufkommen.

Die Auswertung der I(U)-Kennlinien von Stapelkontakten ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die hohe Anzahl von intrinsischen Josephson-Kontakten (N_{IJK}) führt zu einer enormen Anzahl von resistiven Ästen in der Kennlinie, die nur mit einer hohen Spannungsauflösung ausgewertet werden kann. Die Anzahl der beobachteten Äste liegt jedoch häufig weit unter dem theoretisch erwarteten Wert, der sich aus der Dicke des Einkristalls dividiert durch die *c*-Achsen Ausdehnung *eines* intrinsischen Josephson-Kontaktes (≈ 15 Å) ergibt. Weiterhin wird beobachtet, daß die charakteristischen Spannungssprünge δU_c , die zunächst bei kleiner Gesamtspannung konstant bleiben, mit wachsender Zahl von resistiven Zuständen abnimmt [313,314].



Abbildung 3.8: Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Stapelkontakten. Mit wachsender Anzahl der resistiven Äste ist eine Veränderung im Krümmungsverhalten zu beobachten. Das Zurückbiegen der Kennlinie im letzten Quasiteilchenast ist auf Heizeffekte zurückzuführen. (a) Stapelkontakt mit ca. 60 intrinsischen Josephson-Kontakten bei T = 4.2 K [313]. (b) Stapelkontakt mit 9 intrinsischen Josephson-Kontakten bei T = 20 K [315]. Die Nummern an den Ästen deuten die Anzahl der Josephson-Kontakte im normalleitenden Zustand an. Das Nebenbild zeigt schematisch die Realisierung des Stapelkontaktes.

Hier kann keine genaue Zahl angegeben werden. Sie bewegt sich aber etwa in der Größenordnung $N_{\text{IJK}} > 20$. Dieses Verhalten zeigt beispielhaft Abb. 3.8. Vielmehr sieht man in der gleichen Abbildung ein oft beobachtetes Zurückbiegen für den letzten Quasiteilchenast in der I(U)-Kennlinie. Für diesen Ast befinden sich alle intrinsischen Josephson-Kontakte im resistiven Zustand und sind unter Vernachlässigung des Zurückbiegens vergleichbar mit der Kennlinie eines SIS-Einzelkontaktes. Hier kann die Energielückenspannung U_{gn} ermittelt werden, wobei die Beziehung $U_{\text{gn}} = N_{\text{IJK}}(2\Delta/e)$ gilt.

Ein solches Zurückbiegen wurde auch an künstlichen Nb/(Al-AlO_x)/Nb Stapelkontakten beobachtet [316, 317]. Dieses Verhalten wird durch Ohmsches Heizen oder auch Quasiteilchen-Injektion verursacht und führt zu einem negativen differentiellen Widerstand und einer reduzierten Energielückenspannung U_{gn} in der I(U)-Kennlinie [58,315,318–320]. Die Heizeffekte werden durch den Meßstrom selbst hervorgerufen. Der kritische Strom eines Josephson-Kontaktes ist direkt proportional zur Kontaktfläche. Nimmt diese zu, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Selbst-Heizeffekte. Ebenso erhöht sich die Gesamtleistungsaufnahme des Stapelkontaktes mit wachsender Einzelkontaktanzahl. Damit verbunden wächst auch die dissipierte Leistung an, die sich im Kontakt in Joulsche Wärme umwandelt. Ist die Dicke der supraleitenden Elektroden im Stapelkontakt kleiner als die Quasiteilchendiffusionslänge Λ_{qp} , so können die in einem intrinsischen Josephson-Kontakt generierten Quasiteilchen in einen benachbarten intrinsischen Josephson-Kontakt penetrieren und dort die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern [321, 322].

Um vor allem den Heizeffekten entgegen zu wirken, wurden unterschiedliche Technologien entwickelt, mit denen Stapelkontakte kleiner Querschnittsflächen und geringer Anzahl an Kontakten realisierbar sind [14]. Ebenso vermindert sich bei einem kleinen Stapelkontakt die Gefahr, lokale Defekte im Kristall einzuschließen, die ihrerseits zu Veränderungen der I(U)-Kennlinie führen und somit nicht die intrinsischen Eigenschaften des Materials widerspiegeln [323]. An



Abbildung 3.9: (a–c) Fabrikationsprozeß zur Herstellung von kleinen Stapelkontakten auf der Oberfläche von HTSL-Einkristallen [329,330]. Zur detaillierten Beschreibung siehe Text. (d) Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe zu unterschiedlichen Zeiten während des Ätzprozesses bei einer Temperatur $T \approx 80$ K [329]. (e) Anzahl der resistiven Äste (\bigcirc) aus der I(U)-Kennlinie und die Gesamtenergielückenspannung (\triangle) in Abhängigkeit von der Ätzzeit. Das Nebenbild zeigt die I(U)-Charakteristik nach 78 Minuten Ätzzeit [329].

dieser Stelle soll nur die prinzipielle Herstellungsweise gezeigt werden. Für die Beschreibung detaillierter Prozeßschritte sei auf eine Vielzahl von Publikationen verwiesen [313, 324–328].

Typischerweise werden kleine Stapelkontakte aus den Oberflächen von Einkristallen heraus präpariert. Dazu werden die Einkristalle frisch gespalten, damit eine saubere und optisch glatte Oberfläche entsteht. Anschließend wird eine etwa 100 nm dicke Goldschicht auf die saubere Oberfläche aufgebracht. Dies geschieht beispielsweise mittels DC-Hochdrucksputtern. Durch Photolithographie wird die Goldmaske auf die gewünschte Größe des Stapelkontaktes strukturiert. Anschließendes Ar-Ionenstrahlätzen trägt das nicht mit Gold bedeckte Material ab [313]. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer Schattenmaske, durch die eine Goldschicht auf die HTSL-Oberfläche evaporiert wird. Ebenso kann der Stapelkontakt durch naßchemisches Ätzen heraus präpariert werden [326].

Die so entstehenden Stapelkontakte weisen typische Querschnittsflächen von $20 \times 20 \,\mu\text{m}^2$ bis $50 \times 50 \,\mu\text{m}^2$ auf. Die Anzahl der intrinsischen Josephson-Kontakte ist über die Dauer des Ätzprozesses kontrollierbar und liegt zwischen 50 und 100 Kontakten [313, 326]. Sie ist damit mehr als eine Größenordnung kleiner als die ursprünglichen Stapelkontakte von R. Kleiner *et* al. [302, 308], die durch die Dicke des verwendeten Einkristalls vorgegeben waren.

A. Yurgens *et al.* [329] haben eine Methode entwickelt, die es erlaubt, die Anzahl der intrinsischen Josephson-Kontakte in HTSL *in situ* während des Fabrikationsprozesses zu kontrollieren. Abb. 3.9 zeigt schematisch den Präparationsprozeß, der im folgenden kurz beschrieben wird. Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} Einkristalle ($\approx 1 \times 1 \times 0.03 \text{ mm}^3$) werden unter dem Lichtmikroskop auf eine glatte und defektfreie Oberfläche hin überprüft. Mit Hilfe eines Epoxydklebers (*Stycast 2651-40*) werden diese auf ein Saphirsubstrat ($5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) aufgeklebt. Nach dem Aushärten des Klebers wird der Einkristall nochmals in der (*ab*)-Ebene gespalten, um eine saubere Oberfläche zu erlangen. Zum Schutz der Kristalloberfläche während der Photolithographie, wird auf ihr eine dünne Goldschicht (200 – 300 Å) deponiert. Die folgenden Prozeßschritte sind schematisch in Abb. 3.9(a-c) dargestellt.

- ① Zunächst wird ein großer und hoher Stapelkontakt (*large mesa*) mittels Standard-Photolithographie präpariert. Dazu wird eine Photolackschicht auf die Kristalloberfläche aufgebracht und nach dem Aushärten strukturiert. Mittels naßchemischen oder Ar-Ionenstrahlätzens wird der nicht vom Photolack bedeckte Kristall um die Höhe A reduziert, wie in Abb. 3.9(b) dargestellt. Die Probe wird beim Ar-Ionenstrahlätzen auf eine Temperatur von ≈ 80 - 100 K gekühlt.
- ^② Der restliche Photolack wird durch Aceton und Sauerstoffplasmaätzen entfernt.
- ③ Elektrische Isolation zwischen der Oberfläche des Stapelkontaktes und dem abgeätzten Kristall wird durch ausgehärteten Photolack realisiert. Anschließend wird ein dünner Silberfilm (2000 Å) deponiert und strukturiert (Abb. 3.9(a)).
- ④ Ähnlich wie im Prozeßschritt ① wird erneut eine Schicht Photolack aufgebracht. Die Strukturierung erfolgt so, daß beim späteren Ätzen der Kristall quasi kreuzweise eingeschnitten wird. Die Probe wird erneut auf den gekühlten Probenhalter montiert. Während die Struktur der Tiefe B mittels Ar-Ionenstrahl geätzt wird, kann die Strom-Spannungs-Kennlinie bei 80 K in situ gemessen werden. Die Kontaktierung der Vierpol-Messung wird wie in Abb. 3.9(b-c) realisiert.
- (5) Die Stapelkontakte sind fertig präpariert, nachdem der restliche Photolack entfernt wurde. Sie haben die Abmessungen 10×20 , 10×50 , 20×30 und $20 \times 70 \,\mu\text{m}^2$ in (*ab*)-Richtung, um den Einfluß unterschiedlicher Kontaktflächen zu untersuchen.

Der Prozeßschritt ④ erlaubt eine kontrollierbare Anzahl von intrinsischen Josephson-Kontakten zu realisieren. Je tiefer die Kreuzstruktur eingeätzt wird, desto mehr CuO₂-Ebenen weisen die kleinen Stapelkontakte (*stacks*) auf und desto mehr Äste sind in der I(U)-Kennlinie zu beobachten (Abb. 3.9(d)) [329,330]. Das Nebenbild in Abb. 3.9(d) zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der resistiven Äste im Hauptbild, bzw. der Gesamtenergielückenspannung U_{gn} und der Zeit des Ar-Ionenstrahlätzens.

Abb. 3.9(d) zeigt erneut deutlich den negativen differentiellen Widerstand in der I(U)-Kennlinie. Das Zurückbiegen der Kennlinie wurde selbst an einem auf diese Weise präparierten Einzelkontakt beobachtet [315] und prägt sich mit zunehmender Kontaktzahl immer stärker aus [329, 330]. Gleiche Beobachtungen in den *in situ* gemessenen Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden auch von Yong-Joo Doh *et al.* [331] bei einer Präparationstemperatur von 13 K gemacht. Dem Spannungsumkehrpunkt für das Zurückbiegen der Kennlinie konnte unabhängig von der Gesamtzahl der Kontakte eine Dissipationsleistung von 3 mW zugeordnet werden. Dieses Ergebnis deutet stark auf Heizeffekte als Ursache für das Nichtgleichgewichts-Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinien von HTSL-Stapelkontakten.

Die I(U)-Kennlinien von Stapelkontakten mit $N_{IJK} < 10$ weisen teilweise eine deutliche Energielückenstruktur auf. Dies gilt insbesondere für die resistiven Äste niedriger Ordnungen. Im Vergleich zu anderen Meßmethoden besteht eines der Hauptprobleme in den bis zu 50% zu kleinen Energielückenwerten [314, 315, 330]. M. Suzuki und K. Tanabe [58] haben gezeigt, daß Nichtgleichgewichtseffekte, wie beispielsweise Selbstheizung des Kontaktes, nicht nur zu einer deutlichen Reduzierung der Energielücke führen können, sondern auch eine scharfe Energielückenstruktur vortäuschen.

Eine weitere Verbesserung der Meßtechnik stellen gepulste Strom-Spannungs-Messungen dar. Um Heizeffekte zu minimieren, werden anstatt eines kontinuierlichen Stromzuwachses kurze Stromimpulse ($t \approx 1 \,\mu$ s) verwendet [332–334]. Die aus solchen Experimenten bestimmten Energielücken 2 Δ zeigen im Vergleich zu nicht gepulsten Messungen deutlich erhöhte Werte und eine klare Energielückenstruktur in der I(U)-Kennlinie [334–338]. Die 2 Δ -Werte sind vergleichbar mit anderen Experimenten, was deutlich die Problematik des Heizens in Stapelkontakten bei konventionellen Meßmethoden aufzeigt.

3.2 Präparation von Bruchkontakten

3.2.1 Struktur und Eigenschaften von $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$

Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung im La-Ba-Cu-O System durch J.G. Bednorz und K.A. Müller [4] im Jahre 1986 eröffnete neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der Supraleitung. Seitdem sind mehr als zwanzig unterschiedliche oxidische Hochtemperatur-Supraleiter synthetisiert worden. Mit Ausnahme einiger weniger Verbindungen (z. B. $Ba_{1-x}K_xBiO$) beinhalten alle Hochtemperatur-Supraleiter Kupferoxid-Verbindungen in der Form von CuO₂-Ebenen. Heute geht man davon aus, daß die Supraleitung in den Kupratsupraleitern in diesen CuO₂-Ebenen lokalisiert ist.

Vergleicht man die physikalischen und strukturellen Eigenschaften der supraleitenden Kuprate untereinander, so findet man bestimmte Anforderungen an die Kristallstruktur, chemische Zusammensetzung und Ladungsträgerkonzentration, die sich als Voraussetzungen für einen Hochtemperatur-Supraleiter formulieren lassen [339].

- Die Kupferatome haben feste Koordinationen innerhalb eines aus Sauerstoffatomen gebildeten Polyeders. Diese sind [CuO₄] quadratische Ebenen (Abb. 3.10(a)), [CuO₅] viereckige Pyramiden (Abb. 3.10(b)) und [CuO₆] Oktaeder (Abb. 3.10(c)). Die Polyeder sind so untereinander verknüpft, daß die Sauerstoffatome jeweils zwei benachbarten quadratischen Grundflächen angehören und somit eine zweidimensionale ^{IV}CuO₂-, ^VCuO₂-, bzw. ^{VI}CuO₂-Fläche bilden.³
- ② Die zweidimensionalen CuO₂-Flächen bilden das elektronische Herzstück der Kuprate und sind unerläßlich für die Supraleitung.
- ③ Die für die Supraleitung verantwortlichen Ladungsträger sind Löcher (p-Typ) oder Elektronen (n-Typ) und werden in die leitende CuO₂-Fläche dotiert.

³Die römischen Zahlen oben links entsprechen gerade der Koordinationszahl.



Abbildung 3.10: Unterschiedliche Kupferoxidflächen in Hochtemperatur-Supraleitern. (a) ^{IV}CuO₂-, (b) ^VCuO₂- und (c) ^{VI}CuO₂-Fläche.

${\rm Bi}_2{\rm Sr}_2{\rm Ca}_{n-1}{\rm Cu}_n{\rm O}_{2n+4+\delta}$						
n	chemische Formel	Akronym				
1	$Bi_2Sr_2Cu_1O_{6+\delta}$	Bi-2201				
2	$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_1O_{8+\delta}$	Bi-2212				
3	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	Bi-2223				

 $\textbf{Tabelle 3.1: Definition der Akronyme für die homologe Serie Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}.}$

- (4) Die kritische Temperatur T_c , bei der die Supraleitung einsetzt, ist abhängig von der Dotierung und erreicht ein Maximum bei einer Ladungsträgerkonzentration von etwa 0.15 bis 0.2 pro Kupferatom in der CuO₂-Fläche.
- Supraleiter mit *lochartigen* Ladungsträgern weisen entweder ^VCuO₂- oder ^{VI}CuO₂-Flächen auf.
- © Supraleiter mit *elektronartigen* Ladungsträgern weisen stets ^{IV}CuO₂-Flächen auf.

Die kristallographische c-Achse wird typischerweise senkrecht zu den CuO₂-Flächen gesetzt. Die Kupferatome und Sauerstoffatome müssen nicht notwendigerweise eine ebene Fläche bilden, so daß leichte Variationen in c-Richtung möglich sind. Zur Vereinfachung der Formulierung wird im folgenden allerdings ausschließlich von CuO₂-Ebenen geredet.

Die homologe Serie Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} erfüllt die oben beschriebenen Kriterien. Supraleitung in diesem Verbund wurde zunächst im Jahr 1987 von C. Michel *et al.* [340] in Bi₂Sr₂Cu₁O_{6+ δ} (n = 1) und wenig später von H. Maeda *et al.* [341] sowohl in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (n = 2), als auch in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} (n = 3) entdeckt. In der angegebenen, homologen Serie entspricht der Wert n gerade der Anzahl von Kupferoxid-Ebenen in einer Einheitszelle [342,343]. Deswegen spricht man auch häufig vom Ein-, Zwei, bzw. Dreischichter. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die nach Tabelle 3.1 eingeführten Akronyme im weiteren Verlauf verwendet. Sie setzen sich aus den Indizes der chemischen Formeln zusammen. Das Akronym BSCCO soll stellvertretend für die allgemeine Struktur von Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} gelten.

Die idealisierten Kristallstrukturen für Bi-2201, Bi-2212 und Bi-2223 sind schematisch in Abb. 3.11 dargestellt. Eine Einheitszelle für jeden Verbund ist jeweils in die periodische Kristallstruktur eingezeichnet. Perowskite⁴ bilden im Kristallgitteraufbau bei fast allen Kuprat-

⁴ Perowskite gehören zu den häufigsten natürlich vorkommenden Mineralien. Sie weisen die allgemeine Struktur ABX₃ auf, wobei A und B jeweils Kationen und X Anionen repräsentieren.

	Bi-O2[4]	Bi–O	2[1] B	i–O3[1]	Sr–C	D 1[4]	Sr-O2[1]	Sr-O3[4]
Bi-2201 Bi-2212	$2.11 – 2.91 \\ 2.68 – 2.72$	3.03 - 2.85 -	$3.29 ext{ 1.} \\ 3.36 ext{ 1.} \\$	95-1.97 89-2.00	2.42- 2.32-	-2.67 -2.71	$2.87 - 3.00 \\ 2.93 - 2.94$	2.53 - 3.14 2.70 - 3.07
			Cu–O1[4] Cu–	O3[1]	Ca–C	01[8]	
	Bi- Bi-	2201 2212	1.90-1.9 1.90-1.9	01 2 05 2.26	.58 -3.13	2.51–	2.57	

Tabelle 3.2: Abstände in Å der Kationen zu benachbarten Sauerstoffatomen im Bi-2201 und Bi-2212 Kristallgitter. Konvention zur Bezeichnung der Sauerstoffatome O1, O2 und O3 siehe Text.

supraleitern die Basis. In der Kristallstruktur von BSCCO wechseln sich Perowskite und kochsalzähnliche Blöcke⁵ ab [339, 344].

Im Detail sind die Einheitszellen von BSCCO wie folgt aufgebaut. Im Einschichter Bi-2201 bildet die ^{VI}CuO₂-Ebene zusammen mit zwei benachbarten SrO-Ebenen die [CuO₆] Oktaeder. Das Sauerstoffatom aus der SrO-Ebene bildet gerade eine Spitze der Doppelpyramide und stellt somit eine Cu–O Bindung parallel zur *c*-Achse dar. Allgemein wird dieses Atom als *Apex*-Sauerstoff bezeichnet [339]. Anschließend folgt der SrO-Ebene eine Doppelebene Bi₂O₂ in *c*-Richtung, die so angeordnet ist, daß zunächst über dem Strontiumatom ein Sauerstoffatom liegt, dem dann ein Wismutatom folgt. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Stapelregel, daß sich Kationen und Anionen abwechseln müssen, ist der folgende SrO-CuO₂-SrO Block so angeordnet, daß das Apex-Sauerstoffatom über dem Wismutatom in *c*-Richtung liegt. Die Stapelfolge wiederholt sich dann in umgekehrter Reihenfolge, wie in Abb. 3.11(a) zu sehen ist.

Beim nächsten Vertreter der homologen BSCCO Serie wird beim Bi-2212 die ^{VI}CuO₂-Ebene durch eine Folge ^VCuO₂-Ca-^VCuO₂ ersetzt. Der Kristall wird somit in *c*-Richtung verlängert. Der kochsalzähnliche Bi₂O₂ Block bleibt unverändert. Für Bi-2223 ist eine weitere Kalzium-Monolage und eine ^{IV}CuO₂-Ebene zu berücksichtigen, wie in Abb. 3.11(c) dargestellt.

Im Gegensatz zu der idealisierten Darstellung in Abb. 3.11, sind die [CuO₆] Oktaeder, bzw. die [CuO₅] Pyramiden leicht gegeneinander verkippt. Dies führt zu einer Verzerrung der tetragonalen (a = b < c) Kristallstruktur hin zu einer orthorhombischen (a < b < c) Symmetrie [345, 346]. Da die Unterschiede zwischen den kristallographischen Abmaßen in *a*- und *b*-Richtung nur sehr gering sind, spricht man manchmal auch von einer *pseudotetragonalen* Symmetrie [289, 347]. Tabelle 3.2 vergleicht typische Atomabstände im Gitteraufbau von Bi-2201 [348, 349] und Bi-2212 [350–352]. Die Sauerstoffatome werden zur Unterscheidung ihrer Anordnung im Gitter oftmals mit zusätzlichen Nummern beziffert. In der vorliegenden Arbeit gilt folgende Konvention. Die O1-Atome liegen in der CuO₂-Ebene, die O2-Atome in der BiO-Ebene und die O3-Atome in der SrO-Ebene. Ein O3-Atom entspricht also dem bereits erwähnten Apex-Sauerstoffatom. Die Ziffer in den eckigen Klammern beschreibt die Anzahl der nächsten Sauerstoffnachbarn des jeweiligen Kations und damit die Anzahl der AO-Bindungen (A: Kation).

Die Abstände der Cu-Atome in einer $[CuO_5]$ Pyramide, bzw. in einem $[CuO_6]$ Oktaeder sind innerhalb der CuO₂-Ebene mit durchschnittlich 1.9 Å kleiner als der Abstand von etwa 2.7 Å

⁵ Die allgemeine Form lautet AX (A: Kation, X: Anion).





	Bi-2201	Bi-2212	Bi-2223	Referenz
Gitterkonstante a [Å]	5.361	5.408	5.413	[5]
Gitterkonstante b [Å]	5.371	5.413	5.413	[5]
Gitterkonstante c [Å]	24.370	30.811	37.100	[5]
kritische Temperatur $T_{\rm c}$ [K]	9	89	107	[5]
Kohärenzlänge $\xi_{ab}(0)$ [Å]	40	27	29	[310, 354, 355]
Kohärenzlänge $\xi_c(0)$ [Å]		0.6	0.9	[309, 355]
Londonsche Eindringtiefe $\lambda_{ab}(0)$ [Å]	4000	2000-2500	2450	[356, 357]

Tabelle 3.3: Kristallographische und supraleitende Eigenschaften von $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$.

zum Apex-Sauerstoffatom, was zu einer in c-Richtung gestreckten Pyramidenform führt. Das Sr-Atom hat insgesamt neun nächste Sauerstoffnachbarn mit einem mittleren Abstand von etwa 2.8 Å. Die Sr-Atome sind in c-Richtung zu den CuO₂-Ebenen hin verschoben, so daß die SrO-Lage nicht exakt eben ist. Der mittlere Abstand der Bi-Atome zu den O2-Atomen innerhalb einer Ebene beträgt etwa 2.6 Å, hingegen senkrecht zur Ebene durchschnittlich 3.1 Å. Damit ist die Separation benachbarter BiO-Ebenen deutlich größer als die Summe der Radien von Bi³⁺ und O²⁻ in einer oktaedrischen Koordination (~ 2.6 Å). Dieser große Abstand weist auf eine schwache Van der Waals-Bindung parallel zur c-Achse zwischen den benachbarten BiO-Schichten hin [353]. Resultierend daraus werden die mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflußt. Beispielsweise lassen sich BSCCO-Einkristalle vorzugsweise an diesen Stellen spalten.

Im Bi-2212 Supraleiter beträgt der mittlere Abstand der Ca-Atome zu seinen acht benachbarten O1-Atomen etwa 2.5 Å. Der Abstand der CuO₂-Ebene zur Ca-Ebene beträgt etwa 1.6 Å und damit sind die CuO₂-Ebenen im Zwei- und Dreischichter jeweils 3.2 Å in *c*-Richtung entfernt [344,345]. Die resultierenden Gitterkonstanten sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Zusätzlich sind einige der supraleitenden Eigenschaften eingetragen. [344,347].

Der schichtweise Aufbau aller Vertreter der homologen Serie $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ führt zu einer starken Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften des Materials (siehe Tabelle 3.3). Der wohl wichtigste Unterschied zwischen den einzelnen Mitgliedern der BSCCO Familie ist eine Steigerung der kritischen Temperatur T_c mit wachsender Anzahl von CuO₂-Ebenen. Eine weitere Erhöhung von T_c für die Phase Bi-2234 (n = 4) mit vier Kupferoxid-Ebenen ist bis heute nicht gelungen. Die Sprungtemperatur für den Vierschichter reduziert sich wieder auf etwa 90 K [289]. Die Frage, ob die weitere CuO₂-Schicht in der Bi-2234 Struktur eine Verbesserung oder eher Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften zur Folge hat, kann zum heutigen Zeitpunkt nicht geklärt werden. Der Grund dafür ist, daß es noch nicht gelungen ist, diesen Verbund phasenrein herzustellen. Die Problematik der Phasenreinheit gilt allgemein und wird mit wachsender Anzahl n von CuO₂-Ebenen immer komplexer. Stapelfehler oder Misorientierungen von Kationen und Sauerstoffatomen sind häufig die Ursache für Fremdphasen beim Kristallwachstum.

Die kritische Temperatur T_c ist von der Ladungsträgerkonzentration abhängig, die beispielsweise über den zusätzlichen Sauerstoffgehalt δ gesteuert werden kann. Für einen gewissen Wert δ erreicht T_c ein Maximum. Man spricht hier von *optimaler* Dotierung des Materials. Außerhalb dieses Punktes δ_{opt} fällt die kritische Temperatur parabelförmig ab [358,359]. Der Bereich $\delta < \delta_{opt}$ wird als *unterdotiert* und $\delta > \delta_{opt}$ als *überdotiert* bezeichnet. Der Sauerstoffgehalt von BSCCO Proben kann weitestgehend auch nach dem Präparationsprozeß noch beeinflußt werden. Durch Tempern der Probe in Sauerstoffatmosphäre können zusätzliche Sauerstoffatome (δ) im Kristallgitter eingebaut werden. Die Größe von δ hängt dabei sowohl von der Temperzeit, als auch von dem Sauerstoffpartialdruck ab [356, 360, 361]. Man spricht allgemein auch von einer *nachträglichen Sauerstoffbeladung*.

Der nachträgliche Tempervorgang kann allerdings auch unerwünschte Defektstrukturen im Kristallgitter durch Umorientierung einzelner Atome hervorrufen. Dieses Verhalten ist besonders bei Bi-2201 vorzufinden [362]. Alternativ kann die Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung beinflußt werden. Im BSCCO-System können dazu die Seltenerden substituiert werden. Substitution von zweiwertigen durch dreiwertige Ionen bedeutet das Einbringen von zusätzlichen Ladungsträgern in das Kristallgitter. In Bi-2201 wird häufig La³⁺ für Sr²⁺ ersetzt [356,363,364]. Die gleiche Substitution kann auch in Bi-2212 und Bi-2223 vorgenommen werden [365], oder es wird Y³⁺ für Ca²⁺ ersetzt [360,366].

Die durch die nachträgliche Sauerstoffbeladung eingebrachten zusätzlichen O-Atome siedeln sich vorzugsweise in den BiO-Ebenen an [367–369]. Der Bi₂O₂-Block wird dadurch deformiert und in *c*-Richtung gestreckt [368]. Als Folge ist eine periodische Modulation der Kristallstruktur in *b*-Richtung zu beobachten. Die Modulationsstruktur kann einem übergeordneten Kristallgitter mit den Gitterkonstanten $a' = a, b' \approx 4.7b$ und $c' \approx c$ zugeordnet werden und wird für alle Mitglieder der homologen BSCCO Serie beobachtet [370–372]. Während sich die *c*-Achse durch die Sauerstoffdotierung leicht verlängert [373–375], verkürzt sie sich im Fall von La- oder Y-Substitution [376–378]. Dadurch kann auf umgekehrte Weise durch Messung des *c*-Achsen Parameters die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden.

3.2.2 Präparationsprozeß

Die in Kap. 4 vorgestellten Bruchkontakt-Messungen wurden im Schwerpunkt an einkristallinen Proben der homologen Serie $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ durchgeführt. Einige Messungen sind auch ergänzend an polykristallinen Proben vollzogen worden. Alle Proben stammten von externen Instituten und lagen als auskristallisierter Verbund vor.

Die zu untersuchenden Einkristalle müssen vor Beginn des Experimentes aus dem Verbund vieler teilweise ineinander verwachsenen Kristalle heraus präpariert werden. Zu diesem Zweck wird unter einem einfachen Lichtmikroskop⁶ mit Hilfe eines Skalpells oder einer Rasierklinge Fragmente des Verbundes abgetrennt. Diese Fragmente weisen typische Durchmesser von 5–10 mm auf. BSCCO ist ein verhältnismäßig weiches Material und läßt sich sehr leicht mit einer Rasierklinge bearbeiten. Der schichtweise Aufbau von BSCCO und die schwachen Van der Waals-Bindungen zwischen den benachbarten BiO-Ebenen (vgl. Kap. 3.2.1) führen zu einer terrassenförmigen Oberflächenstruktur, wie sie Abb. 3.12(a) zeigt. Diese bietet einen guten Ansatzpunkt, um das Material unkompliziert parallel zu den Terrassen in der (ab)-Ebene zu spalten. Aus den herausgebrochenen Fragmenten können somit einzelne Kristalle freigelegt und separiert werden.

Der herauspräparierte Kristall sollte unter dem Lichtmikroskop eine spiegelnde Oberfläche aufweisen. Sie ist ein Indiz für einen *reinen* Einkristall, bei dem Einschlüsse von Schmelzrückständen aus dem Kristallwachstumsprozeß weitestgehend ausgeschlossen werden können [28, 379]. Anschließend wird die Probe mit der Rasierklinge in eine zweckmäßige, rechteckige Form zugeschnitten. Die idealen Abmessungen für eine Probe liegen in der Größenordnung

⁶ Die maximale Vergrößerung beträgt 4.5.



Abbildung 3.12: (a) Terrassenstruktur auf der Oberfläche eines Bi-2201 Einkristalls. (b) Herauspräparierter und zugeschnittener Bi-2201 Einkristall.



Abbildung 3.13: Mit einer Rasierklinge wird eine keilförmige *Sollbruchstelle* in den Kristall geschnitten.

 $2\times1\times0.01~{\rm mm^3}$, aber auch Kristalle mit Abmaßen $0.5\times0.5\times0.01~{\rm mm^3}$ konnten präpariert werden. Während die Kantenlängen in a- und b-Richtung leicht unter dem Mikroskop gemessen werden können, ist eine zerstörungsfreie Messung der Dicke in c-Richtung nicht möglich. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf Vergleichskristalle, deren Dicke mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt wurde. Sie wurden aber aufgrund einer in den meisten Fällen auftretenden Oberflächenbeschädigung oder sogar vollständigen Zerstörung durch Zerbrechen anschließend nicht für die Bruchkontaktspektroskopie verwendet. Die Dicke 0.01 mm repräsentiert einen Mittelwert aus vielen bestimmten Kristalldicken, die im Bereich von 5 – 20 µm variierten.

Damit die Probe bei der Messung an einer definierten Stelle bricht, wird auf beiden Seiten eine keilförmige *Sollbruchstelle* mit der Rasierklinge hineingeschnitten (vgl. Abb, 3.13). Wünschenswert ist eine möglichst kleine resultierende Stegbreite, damit die Kontaktfläche der späteren Umgebung der Tunnelkontakte minimiert wird. Dies ist notwendig, um die Wahrscheinlichkeit einer Parallelschaltung vieler Tunnelkontakte zu reduzieren. Eine gewisse Stegbreite wird jedoch zur mechanischen Festigkeit der Probe während des gesamten Präparationsprozesses benötigt, da anderenfalls der Kristall während dieser Phase brechen kann. Als geeignete Werte haben sich Stegbreiten von etwa 0.2 - 0.5 mm erwiesen.

Polykristalline Proben werden mit einer Rasierklinge aus den gesinterten Plättchen herausgesägt. Die Dicke wird mittels feinem Schleifpapier reduziert, so daß Proben mit typischen Abmaßen von $3 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ entstehen. Eine Sollbruchstelle kann ebenfalls in die polykri-



Abbildung 3.14: Die Probe wird mit flüssigem InGa-Lot auf eine Kuperplatine kontaktiert. Die Platine selbst ist fest in eine CuBe-Feder montiert. Die dünnen Drähte dienen den elektrischen Zuleitungen. (a) Schematische Darstellung; (b) Photographie. Die Federn haben typische Abmessungen von $20 \times 5 \times 5$ mm³.

stalline Probe eingearbeitet werden, deren Stegbreite im Vergleich zu einkristallinen Proben präparationsbedingt aufgrund der Dicke größer ist. Typische Stegbreiten betragen etwa 1 mm.

Die elektrischen Kontakte werden mit einem Indium-Gallium (InGa) Lot realisiert. Das InGa-Lot wird in einem Mischungsverhältnis 1:4 bis 1:2 angesetzt und ist je nach Indiumgehalt bei Raumtemperatur flüssig bis dickflüssig. Mittels einer spitzen und flexiblen Nadel wird das Lot auf eine der (*ab*)-Oberflächen der Probe aufgetragen. Bei diesem Präparationsschritt wird der rapide Alterungsprozeß der HTSL-Oberflächen in Raumluft direkt sichtbar. Während das flüssige Lot auf der Oberfläche eines frisch gespaltenen Kristalls sehr gut haftet, zieht es sich bereits auf einer am Vortag präparierten Probe tropfenförmig zusammen. Desweiteren liegt der resultierende Kontaktwiderstand einer gealterten Probe bis zu drei Größenordnungen über dem eines frisch gespaltenen Kristalls.

Eine konventionelle kupferbeschichtete Platine ($\approx 5 \times 6 \text{ mm}^2$) dient als Probenträger und der Kontaktierungshilfe für die elektrischen Zuleitungen. Die Kupferschicht ist dabei kreuzweise für eine Vierpol-Messung eingeschnitten (Abb. 3.14). Der zentrale Teil der Kupferplatine wird ebenfalls mit frischem InGa-Lot benetzt, um einen optimalen elektrischen Kontakt zur Probe herstellen zu können. Der Kristall wird anschließend mit der beloteten Seite auf die Platine gelegt und mit der Nadel vorsichtig angedrückt. Die Probenrückseite wird erneut mit dem flüssigen InGa-Lot benetzt, so daß sich ein überlappender Kontakt zum InGa-Lot auf der Kupferplatine ergibt. Der Kristall ist nun an seinen vier Ecken im Lot eingebettet. Abschließend werden kleine Anhäufungen von dickflüssigerem InGa-Lot mit höherer Indiumkonzentration auf die bestehenden Kontakte aufgebracht. Sie dienen der mechanischen Stabilisierung der Probe beim Brechen unter kryogenen Bedingungen.

Die Kupferplatine selbst ist in einer Kupfer-Beryllium (CuBe) Feder eingebettet (Abb. 3.14). Die Federn haben typische Abmessungen von $20 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$. An den vier äußeren Ecken der Platine sind jeweils dünne Drähte mit Woods-Lot angelötet, deren Enden an den Probenhalter kontaktiert werden. Der Probenhalter wird in Kap. 3.3 dargestellt. Das Prinzip der Bruchkontakttechnik ist in Abb. 3.15 schematisch dargestellt. Nach jedem Einbau sind vor Beginn des eigentlichen Experiments die elektrischen Kontakte auf Kontaktwiderstand, Probenwiderstand und Kurzschlüsse zu überprüfen. Gut kontaktierte Proben weisen typische Kontaktwiderstände zwischen 5 Ω und 50 Ω bei einem Probenwiderstand von 1 – 10 Ω auf. Der Kontaktwiderständ wird dabei am Ende des Probenhalters (Länge 1.2 m) über jeweils zwei der vier Anschlüsse ge-



Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der in der Feder kontaktierten Probe. Die Probendicke ist stark übertrieben dargestellt. Die Mikrometerschraube drückt gegen die Feder und reguliert die effektive Kontaktfläche.

messen. Der Probenwiderstand ermittelt sich aus einer Vierpol-Messung, so daß die Widerstände der Zuleitungen keine Rolle spielen. Die Kristalldicke dominiert den Probenwiderstand, der für dünnere Proben zunimmt.

Je nach Mischungsverhältnis verfestigt sich das InGa-Lot beim Abkühlen erst bei einer Temperatur zwischen 200 K und 160 K. Dies ermöglicht ein Vorspannen der Feder bei Raumtemperatur, ohne den Kristall zu brechen. Dadurch steht ein größerer negativer Hub der Feder bei 4.2 K zur Verfügung, um den geöffneten Bruch wieder zu schließen. Beim Abkühlen kann die Feder in diesem Temperaturbereich leicht entspannt werden, um den Spannungen des erhärtenden Lotes und auch Materialentspannungen entgegenzuwirken.

3.2.3 Bruchgeometrie

Die Bruchgeometrie spielt eine wichtige Rolle zur Klärung der Fragestellung, ob die Tunnelströme vorzugsweise in (ab)- oder c-Richtung fließen. Betrachtet man die Geometrie, in der die Proben kontaktiert werden, so würde man aus Abb. 3.15 vermuten, daß der Tunnelprozeß in (ab)-Richtung stattfindet, da der Kristall auch in dieser Ebene gebrochen wird.

Abb. 3.16 zeigt eine Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahme eines gebrochenen Bi-2212 Einkristalls. Der Verlauf der Bruchlinie ist durch die Pfeile im linken Teilbild angedeutet. Er erstreckt sich zwischen den beiden seitlich eingearbeiteten Sollbruchstellen (vgl. Kap. 3.2.2). Die Ausschnittsvergrößerung rechts zeigt deutlich die Kluft zwischen den beiden Fragmenten. Bei genauer Betrachtung dieser Aufnahme scheint es, als ob das im Bild obere Bruchstück auf dem Unteren aufliegt und die beiden nicht in der (*ab*)-Ebene deutlich voneinander separiert sind.

Untersuchungen der einzelnen Bruchstücke unter dem Laser-Raster-Mikroskop zeigen immer eine treppenförmige Oberfläche der Bruchkante. Beispielhaft ist dies in Abb. 3.17 dargestellt. Die Aufsicht auf die Bruchkante senkrecht zur (*ab*)-Ebene zeigt erneut deutlich die Terrassen, wie bereits in Abb. 3.12 in Kap. 3.2.2 dargestellt. Das obere und untere Teilbild zeigen denselben Ausschnitt mit unterschiedlichem Fokus des Mikroskops. An dem Bild sieht man, daß die Probe



Abbildung 3.16: Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahme eines gebrochenen Bi-2212 Kristalls. (links) Die Pfeile deuten den Bruchverlauf zwischen den beiden Sollbruchstellen an. (rechts) Ausschnittvergrößerung des gestrichelten Bereichs.

nicht direkt parallel zur *c*-Achse gebrochen ist, sondern treppenartig verläuft. Die einzelnen Stufen weisen die terrassenförmige Oberflächenstruktur auf.

Werden die beiden Bruchstücke im Experiment wieder zusammengeführt, so liegen die Stufen in ihren (ab)-Ebenen übereinander. Abb. 3.15 deutet dies schematisch an. Bei einer solchen Bruchgeometrie ist ein Tunnelstrom in *c*-Richtung weitaus wahrscheinlicher als in (ab)-Richtung. Grund dafür ist die relativ große Auflagefläche der Stufen im Vergleich zu den kleinen Kontakten zwischen den Stirnseiten der Treppen.

Diese besondere Bruchgeometrie ist typisch für BSCCO und wurde bei allen untersuchten Proben beobachtet. Die Ursache für den treppenartigen Bruch ist wahrscheinlich auf die schwachen Van der Waals-Bindungen zwischen den BiO-Ebenen zurückzuführen. STM-Analysen haben eindeutig gezeigt, daß tatsächlich die BiO-Ebenen die oberste Schicht von gespaltenen BSCCO-Einkristallen bilden (vgl. Kap. 3.1.2). Auf der anderen Seite brechen im Vergleich zu BSCCO die auf gleiche Art kontaktierten 123-Supraleiter (z. B. YBa₂Cu₃O_{7- δ}) nicht treppenartig, sondern eher parallel zur *c*-Achse [77, 284, 380, 381]. Im Kristallgitter von YBa₂Cu₃O_{7- δ} liegen keine vergleichbaren schwachen Van der Waals-Bindungen vor, die einen treppenartigen Bruch begünstigen könnten.

3.3 Meßapparatur für die Bruchkontaktspektroskopie

Im folgenden wird die Meßapparatur zur Bruchkontaktspektroskopie vorgestellt. Das Meßsystem wurde von B.A. Aminov und Ya.G. Ponomarev [380, 382, 383] entwickelt und entspricht einem vergleichbarem Aufbau an der Moscow State University. Es bildet den Ausgangspunkt verschiedener tunnelspektroskopischer Untersuchungen. Neben den HTSL-Bruchkontakten [28, 72] wurden mit diesem Aufbau auch HTSL-Stufenkantenkontakte [119, 120, 384] und Nb₃Sn-Dünnfilme [385] untersucht.

Die kontaktierte und in die Feder eingebaute Probe wird im Probenhalter mechanisch anhand von zwei Schrauben fixiert. Die Enden der Zuleitungsdrähte zur Feder werden auf einer Platine am Probenhalter mit Woods-Lot angelötet. Durch den niedrigen Schmelzpunkt dieses



Abbildung 3.17: Laser-Raster-Mikroskopaufnahme der Bruchkante eines Bi-2212 Kristalls. Die oberen und unteren Aufnahmen zeigen dieselbe Stelle der Bruchkante mit unterschiedlichem Fokus.

Lotes ($< 50 \,^{\circ}$ C) wird eine unnötige Wärmezufuhr zur Probe vermieden, die zu einer irreversiblen Schädigung führen könnte. Der Halter besteht aus einem nicht magnetischen V2A-Stahlrohr mit einer Wandstärke von 0.5 mm. V2A-Stahl weist eine schlechte thermische Leitfähigkeit auf, so daß die durch den Probenhalter hervorgerufenen Heliumverluste minimiert werden. Neben den elektrischen Zuleitungen führt eine selbst entworfene Mikrometerschraube durch den Probenhalter. Eine Photographie des Halterendstückes mit eingebauter Feder und Probe zeigt Abb. 3.18.



Abbildung 3.18: Endstück des Probenhalters mit eingebauter Kupfer-Beryllium-Feder und kontaktierter Probe. Die Mikrometerschraube drückt auf die Feder und reguliert somit den Bruchkontakt. Die Teflonspitze dient als mechanischer Schutz des Temperaturfühlers und der elektrischen Zuleitungen.

Das Herzstück des Probenhalters stellt die Mikrometerschraube dar. Das Ende der Schraube ist vakuumdicht nach außen geführt. Die Position der Mikrometerschraube kann somit durch einfaches Drehen an einer Rändelschraube variiert werden, um unterschiedliche Kräfte auf die Feder auszuüben. Damit läßt sich der Bruchkontakt leicht kontrollieren und die Kontaktfläche kann *in situ* verändert werden.

Als Temperaturfühler dient eine Germanium-Diode, deren Widerstand sich im Temperaturbereich von 4.2 K bis 300 K zwischen $\approx 7 \Omega$ und $\approx 550 \Omega$ ändert. Als mechanischer Schutz der Diode und der elektrischen Zuleitungen von Temperaturfühler und Probe beim Einführen in den Kryostaten ist eine zusätzliche Teflonspitze am unteren Ende des Halters angeschraubt. Sie dient gleichzeitig als Schutz und Einführhilfe in einen Magneten. Der Magnet wurde erst nachträglich in das Meßsystem integriert. Es handelt sich dabei um einen Prototypen der Fa. Cryoelectra GmbH (Wuppertal). Die Spulen bestehen aus BSCCO-Multifilamenten. Eine ausführliche Diskussion über den supraleitenden Magneten wurde in der Arbeit von H. Schmidt [72] geführt.

Der Probenhalter wird in einen doppelwandigen Glaskryostaten eingeführt. Der äußere Tank wird mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur 77 K), und anschließend der innere Tank mit flüssigem Helium (Siedetemperatur 4.2 K) befüllt. Zwischen den beiden Tanks befindet sich eine Vakuumkammer, die typischerweise auf 10^{-4} mbar evakuiert wird. Die Probentemperatur wird über den Abstand zwischen Probe und flüssigem Heliumspiegel eingestellt. Die Position des Halters kann mit Hilfe einer KF25-Quetschverschraubung verändert werden. Insgesamt können Messungen im Temperaturbereich zwischen 4.2 K (Probe im flüssigen Helium) und Raumtemperatur (Helium und Stickstoff sind vollständig verdampft) durchgeführt werden. Der Tempe-



Abbildung 3.19: Vereinfachtes Blockschaltbild der Bruchkontaktmeßapparatur zur Aufnahme der I(U)-, dI/dU- und d^2I/dU^2 -Kennlinien.

raturdrift für eine über dem Heliumspiegel befindliche Probe beträgt weniger als 1 K/min. Die Probe wird immer bei 4.2 K in der Flüssigkeit gebrochen, um eine saubere, nicht in Sauerstoffatmosphäre degradierte Oberfläche zu erzielen.

Ein schematischer Überblick über den Meßaufbau ist in Abb. 3.19 gegeben. Den gesamten Meßaufbau zeigt die Photographie in Abb. 3.20. Neben den Strom-Spannungs-Kennlinien I(U), sowie deren erste (dI/dU) und zweite (d^2I/dU^2) Ableitungen, kann ferner der Probenwiderstand R und die Temperatur T gemessen werden. Sowohl die Probe, als auch der Temperaturfühler sind in Vierpol-Technik kontaktiert, so daß die Widerstände der Zuleitungen und alle Kontaktwiderstände vernachlässigt werden können.

Die Messung der Kennlinien erfolgt stromgespeist im Gleichstrommodus (DC) und ist rechnergesteuert. Die zentrale Einheit des Meßsystems bildet eine PC-Steckkarte der Fa. National Instruments mit einer 12-bit Auflösung (Typ AT-MIO 16). Ein integrierter Digital-Analog Wandler (DAC) dient unter Verwendung variabler Vorwiderstände als Stromquelle und liefert einen maximalen Konstantstrom von 5 mA. Durch Hinzuschalten eines zusätzlichen Verstärkers (Hewlett-Packard HP 6827A) kann der maximale Strom auf 40 mA erhöht werden. Dabei ist



Abbildung 3.20: Gesamtüberblick der Bruchkontaktspektroskopie-Anlage in Wuppertal. Links: Steuercomputer; Mitte: Aufbau mit den einzelnen Meßgeräten; daneben der Glaskryostat mit eingebautem Probenhalter; rechts: Stromquelle für den supraleitenden Magneten.

zu beachten, daß sich der Rauschanteil der I(U)-Kennlinie aufgrund des Eigenrauschens des Verstärkers erhöht.

Die Spannungsauslese erfolgt über einen integrierten 12-bit Analog-Digital Wandler (ADC), dem ein vierstufiger Verstärker und ein Multiplexer vorgeschaltet sind. Der Multiplexer ermöglicht es, verschiedene Kanäle nacheinander auszulesen, wie in Abb. 3.19 angedeutet. Je nach gewähltem Verstärkungsfaktor beträgt der maximale Meßbereich $\pm 10 \text{ mV}$, $\pm 50 \text{ mV}$, $\pm 500 \text{ mV}$ oder $\pm 5 \text{ V}$. Neben der Spannungsauslese wird auch zusätzlich der Strom durch die Probe über den ADC und den Multiplexer zur genauen Bestimmung seines Wertes ausgelesen. Mit der 12-bit Auflösung der Meßkarte können maximal 4096 Datenpunkte im Meßbereich $\pm I_{\text{max}}$ pro Stromrichtung⁷ erzielt werden.

Ein wichtiges Leistungsmerkmal des Meßsystems besteht in der Möglichkeit, die differentiellen Ableitungen dI/dU und d^2I/dU^2 direkt zu messen. Sie ermöglichen eine hoch sensitive Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristiken. Feine Strukturen innerhalb der I(U)-Kennlinien können mit dieser Meßmethode aufgezeigt werden. Das Messen der differentiellen Leitfähigkeiten ist im Vergleich zu numerisch differenzierten Kennlinien weitaus sensitiver. Dies gilt insbesondere für bereits leicht verrauschte Kennlinien, deren numerische Differentiale keine befriedigenden Ergebnisse liefern, da sie entweder Strukturen aufgrund des Rauschens aufzeigen oder aber durch Mittelung von Punkten wichtige Informationen verloren gehen. Durch Messung der Ableitungen kann das Rauschen meßtechnisch gemittelt werden, so daß die resultierende

⁷ positiver oder negativer Stromzuwachs $\pm \Delta I$

Kennlinie ausschließlich wichtige Informationen enthält.

Die differentiellen Ableitungen dI/dU und d^2I/dU^2 werden mit Hilfe einer Modulationstechnik gemessen. Dazu wird dem Gleichstrom I_0 über der Probe ein sinusförmiger Wechselstrom $I_{AC} = a_1 \cos(\omega t)$ mit kleiner Amplitude a_1 überlagert. Der Spannungsabfall $U_{Probe}(I)$ über der Probe kann in eine Taylorreihe im Arbeitspunkt $I = I_0$ entwickelt werden [70].

$$U_{\text{Probe}}(I) = U(I_0) + \left[\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}I}\right]_{I_0} \cdot a_1 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left[\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}I^2}\right]_{I_0} \cdot \left\{a_1 \cos(\omega t)\right\}^2 + \cdots$$
(3.1)

$$= U(I_0) + \left[\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}I}\right]_{I_0} \cdot a_1 \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \left[\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}I^2}\right]_{I_0} \cdot a_1^2 \left\{1 + \cos(2\omega t)\right\} + \cdots$$
(3.2)

Die Probe ist seriell zu einem Referenzwiderstand R_{ref} geschaltet und bildet eine Brückenschaltung. Der Referenzwiderstand wird von einem Wechselstrom $I_{\text{ref}} = a_2 \cos(\omega t)$ durchflossen und erzeugt einen Spannungsabfall

$$U_{\rm ref} = R_{\rm ref} \cdot a_2 \cos(\omega t). \tag{3.3}$$

Die sinusförmigen Wechselströme werden von einem Funktionsgenerator (Hewlett-Packard HP 3314A) über baugleiche Transformatoren in die Schaltung eingespeist. Für die Frequenz $f = \omega/2\pi$ gilt folgendes Auswahlkriterium. Sie darf kein Vielfaches der Netzfrequenz von 50 Hz betragen, da ansonsten das Netzrauschen verstärkt würde. Aufgrund des 1/f-Eigenrauschens der Probe sollte die Frequenz größer als 100 Hz sein. Auf der anderen Seite führen Frequenzen größer 1 kHz sowohl zu Phasenverschiebungen der Digital-Analog Wandler als auch zu zusätzlichen Rauschbeiträgen, hervorgerufen durch die Kapazitäten der Kabel und der Probe. Als geeigneter Wert hat sich eine Frequenz von f = 333 Hz erwiesen.

Zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU vergleicht ein Lock-In Verstärker (EG & G 5210) die zur ersten Harmonischen proportionalen Anteile der Probenspannung $U_{Probe}(\omega)$ (Eingang A) mit der Referenzspannung $U_{ref}(\omega)$ (Eingang B) und ermittelt ihre Differenz

$$U_{\rm AB}(\omega) = \left(\left[\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}I} \right]_{I_0} \cdot a_1 - R_{\rm ref} \cdot a_2 \right) \cos(\omega t). \tag{3.4}$$

Die Differenzspannung $U_{AB}(\omega)$ wird verstärkt als Rückkopplungssignal über den ADC an den Computer übermittelt. Zusätzlich kann sie auf einem Oszilloskop zur Kontrolle beobachtet werden.

Ist die Brückenschaltung zwischen der Probe und dem Referenzwiderstand abgeglichen, so ist die Differenzspannung $U_{AB}(\omega)$ gleich Null. Daraus ergibt sich

$$a_1 = R_{\text{ref}} \cdot a_2 \cdot \left[\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}I}\right]_{I_0} \tag{3.5}$$

als Bedingung für die Amplitude a_1 des Modulationssignals. Im Falle einer abgeglichenen Brücke ist demnach die Amplitude a_1 direkt proportional zur ersten Ableitung. Ist die Brücke nicht abgeglichen, konnte das Referenzsignal nicht durch das Modulationssignal kompensiert werden. Das an den Computer zurückgegebene Rückkopplungssignal ist nicht gleich Null. Aufgrund dieses Fehlersignals wird die Amplitude a_1 der Modulationswechselspannung über den DAC geändert und die Bedingung $U_{AB}(\omega) = 0$ erneut überprüft. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Brücke abgeglichen ist und damit die Amplitude a_1 der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU im Arbeitspunkt I_0 entspricht. Zur Messung der zweiten Ableitung d^2I/dU^2 filtert ein zweiter Lock-In Verstärker (EG & G 5210) die zur zweiten Harmonischen proportionalen Anteile der Brückenschaltung heraus. Das resultierende Differenzsignal

$$U_{\rm AB}(2\omega) = \frac{1}{4} \left[\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}I^2} \right]_{I_0} \cdot a_1^2 \cos(2\omega t) \tag{3.6}$$

wird analog zur Messung der ersten Ableitung verstärkt und über den ADC an den Computer zurückgegeben. Die zweite Ableitung ist somit proportional zum Quotienten aus $U_{AB}(2\omega)$ und a_1^2 . Dabei wird eine abgeglichene Brückenschaltung vorausgesetzt.

Die Steuerung und Regelung der DACs und des ADC übernimmt ein eigens dafür entwickeltes Programm, mit dem alle Messungen gesteuert werden. Es ermöglicht die *in situ* Messung der I(U)-, dI/dU- und d^2I/dU^2 -Kennlinien während der Bruchkontakt über die Mikrometerschraube reguliert werden kann. Dadurch ist eine einfache Kontrolle und Optimierungsmöglichkeit für den Tunnelkontakt gegeben. Während der Messung durchläuft der Strom kontinuierlich den Bereich zwischen $-I_{\text{max}}$ und $+I_{\text{max}}$. Der Absolutwert $|I_{\text{max}}|$ kann über Potentiometer voreingestellt werden. Alle gemessenen Datenpunkte werden in Datenarrays geschrieben. Diese Arrays sind so angelegt, daß sie die Daten einer kompletten Hysterese⁸ aufnehmen können, also maximal 8192 Datenpunkte enthalten. Für einen kontinuierlichen Stromdurchlauf über mehrere Hysteresen werden die Datenarrays überschrieben.

Eine einfache Routine in der Steuersoftware ermöglicht es, durch beliebigen Tastendruck auf die PC-Tastatur, die Messung nach Durchfahren der nächsten vollständigen Hysterese automatisch zu beenden. Die Datenarrays können bei Bedarf auf die Festplatte des Computers zur späteren Datenanalyse übertragen werden. Dabei ist es abhängig vom Meßmodus, welche Arrays gespeichert werden. Wenn nur die I(U)-Kennlinie gemessen wurde, enthält auch nur dieser Datensatz Informationen, die Arrays von dI/dU und d^2I/dU^2 sind leer. Bei der ersten Ableitung wird zusätzlich die I(U)-Kennlinie mitgemessen und für die zweite Ableitung dementsprechend die I(U)- und dI/dU-Kennlinie. Wahlweise kann die aktuelle Temperatur mit abgespeichert werden.

Speziell an Josephson-Kontakten ist das Messen der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Der Suprastrom bei Nullspannung (vgl. Kap. 2.4) bedeutet eine unendliche Leitfähigkeit, die aber zu einer Überbelastung des Lock-In Verstärkers führt. Um den Lock-In Verstärker davor zu schützen, überprüft die Software diese mögliche Überlastung und bricht die Messung automatisch ab. Zum anderen bedeutet der Sprung vom Quasiteilchenast auf den Cooperpaarast eine ausgeprägte Diskontinuität in der I(U)-Kennlinie, die zu den gleichen Schwierigkeiten führen kann. Um diese Problematik zu umgehen, besteht die Möglichkeit, einen ausgewählten Bereich um die Nullspannung auszuschneiden. Während die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik stets im Ursprung bei I = 0 beginnt, starten die Ableitungen bei $I = -I_{max}$, um einen Überlast der Lock-In Verstärker zu vermeiden.

Zur Reduzierung des Kennlinienrauschens beim Messen der Ableitungen wird jeder Punkt der Ableitungen im Arbeitspunkt I_0 mehrmals gemessen und anschließend gemittelt. Insgesamt stehen vier Varianten der Software zur Verfügung, die jeden Punkt der Ableitung 200, 500, 1000 bzw. 2000 mal messen. Die Geschwindigkeit der Messung hängt entscheidend von der Leistungsfähigkeit des verwendeten Computers ab. Zu Beginn der Arbeit stand ein Computer mit einem Prozessor AT-486 DX2-66 zur Verfügung, der im Laufe der Zeit durch einen Pentium II

 $^{^8\,{\}rm Stromzunahme}$ von $-I_{\rm max}$ bis $+I_{\rm max}$ plus Stromabnahme von $+I_{\rm max}$ bis $-I_{\rm max}$

Messung	$486/33~\mathrm{MHz}$	$486/66~\mathrm{MHz}$	$\mathrm{PII}/\mathrm{350~MHz}$
$\frac{I(U)}{\mathrm{d}I/\mathrm{d}U}$	$\begin{array}{c} 4.5 \ \mathrm{sec} \\ 20:45 \ \mathrm{min} \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.25 \ \mathrm{sec} \\ 6:00 \ \mathrm{min} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1.55 \ \mathrm{sec} \\ 1:44 \ \mathrm{min} \end{array}$

Tabelle 3.4: Meßzeit der I(U)- und dI/dU-Kennlinie für unterschiedliche Prozessortypen. Die Messung erstreckt sich jeweils über 4096 Datenpunkte (I(U)), bzw. 200 × 4096 Datenpunkte (dI/dU).

mit einer Taktfrequenz von 350 MHz ersetzt wurde. Tabelle 3.4 zeigt die Geschwindigkeitsunterschiede für das Messen der Strom-Spannungs-Charakteristik und der ersten Ableitung in Abhängigkeit des verwendeten Prozessortyps. Die Messungen wurden jeweils an einer Testschaltung mit nicht linearer I(U)-Kennlinie durchgeführt. Sie erstreckt sich über jeweils 4096 Datenpunkte, wobei jeder einzelne Punkt bei der dI/dU-Messung aus 200 Einzelmessungen gemittelt wurde.

Unter Berücksichtigung des Temperaturdrifts von etwa 1 K/min für Temperaturen T > 4.2 K, sollte die Meßzeit nach Möglichkeit kürzer als zwei Minuten sein. Dies kann bei einem langsamen Computer insbesondere bei der Messung der Ableitungen nur durch eine reduzierte Auflösung erzielt werden. Diese kann im Programm über einen Schrittweiteparameter realisiert werden.

Neben der Messung von I(U)-, dI/dU- und d^2I/dU^2 -Kennlinien kann die Temperaturabhängigkeit des Probenwiderstandes R(T) aufgenommen werden. Dies geschieht typischerweise an dem ungebrochenen Kristall zur Bestimmung seiner kritischen Temperatur T_c . Die Temperatur wird in diesem Programmteil kontinuierlich gemessen während der Widerstand nur bei einer Temperaturzunahme im Vergleich zur zuletzt bestimmen Temperatur bestimmt wird. Das Datenpaar aus Widerstand und Temperatur wird anschließend auf der Festplatte des Computers gespeichert. Das Programm kann durch einen beliebigen Tastendruck beendet werden.

Kapitel 4

Meßergebnisse an BSCCO-Bruchkontakten

4.1 Bestimmung der kritischen Temperatur $T_{\rm c}$

Die kritische Temperatur T_c der zu messenden Proben ist von hohem Interesse. Zum einen kann mit ihr die reduzierte Energielücke $2\Delta/k_BT_c$ berechnet werden, die es erlaubt, auch Proben aus unterschiedlichen Materialien und mit unterschiedlichen Sprungtemperaturen miteinander zu vergleichen. Auf der anderen Seite enthält die kritische Temperatur T_c Informationen über den Dotierungsgrad. Hinsichtlich einer optimalen Ladungsträgerkonzentration zeigen Proben für ein und dasselbe Material maximale T_c -Werte.

4.1.1 Widerstandsmessungen R(T)

Die in Kap. 3.3 vorgestellte Apparatur ermöglicht das Messen des Probenwiderstandes R in Abhängigkeit von der Temperatur T. Anhand der erzielten R(T)-Kennlinien vom ungebrochenen Kristall kann die kritische Temperatur T_c einfach bestimmt werden. Zusätzlich können die Kennlinien Informationen über die Ladungsträgerkonzentration, die Probenhomogenität und die Phasenreinheit enthalten.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\rho(T)$ der meisten Metalle läßt sich durch die Beziehung

$$\rho(T, c_{\rm d}) = \rho_{\rm ph}(T) + \rho_0(c_{\rm d}) \tag{4.1}$$

beschreiben [5]. Der Term $\rho_{\rm ph}(T)$ spiegelt den intrinsischen Widerstand wider, der durch thermische Phononen¹ verursacht wird. Für niedrige Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur $(T \ll \Theta_{\rm D})$ ist der intrinsische Widerstand proportional zu T^5 und für hohe Temperaturen $(T \gg \Theta_{\rm D})$ linear in der Temperatur T. Die Ladungsträger können weiterhin an statischen Defekten, welche die Gitterperiodizität stören, allgemeinen Mißbildungen des Gitteraufbaus oder auch an Verunreinigungen, beispielsweise durch Dotierung mit Fremdatomen, gestreut werden. Diese zusätzlichen Streuzentren werden durch den zweiten Term $\rho_0(c_{\rm d})$ berücksichtigt. Im allgemeinen ist er nur von der Defektkonzentration $c_{\rm d}$ und nicht von der Temperatur T abhängig.

Fast Metalle weisen einen positiven Temperaturkoeffizienten $d\rho/dT > 0$ auf, was bedeutet, daß der Widerstand mit sinkender Temperatur abnimmt. Hingegen zeigen Halbleiter einen negativen Temperaturkoeffizienten $d\rho/dT < 0$, also ein Ansteigen des Widerstandes bei sinkender Temperatur. Während klassische oder Tieftemperatur-Supraleiter die oben beschriebene

¹Die Ladungsträger streuen an Gitterschwingungen.



Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Bi-2212 für unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen δ . Eine optimale Dotierung entspricht $\delta = 0.24$. (a) ρ_{ab} : anisotroper Beitrag parallel zu den Ebenen. Die Kennlinien weichen unterhalb der Temperatur T^* vom linearen Verhalten ab (gerade Linien). (b) ρ_c : anisotroper Beitrag senkrecht zu den Ebenen. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem numerischen Fit. Nach [361].

 T^5 -Abhängigkeit nahe T_c zeigen, ist bei den Hochtemperatur-Supraleitern aufgrund der hohen Sprungtemperatur oftmals ein lineares Anwachsen des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur zu beobachten [5]. Die anisotropen Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter spiegeln sich besonders stark im spezifischen Widerstand wider. Der spezifische Widerstand ρ_c in c-Richtung für YBa₂Cu₃O_{7- δ} liegt etwa zwei Größenordnungen über dem in (ab)-Richtung. Für die homologe Serie Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} ist dieser Unterschied weitaus höher. Messungen an Einkristallen (n = 1, 2, 3) haben ein Verhältnis $\rho_c/\rho_{ab} = 10^4 - 10^6$ aufgezeigt [386–390].

Der spezifische Widerstand $\rho_{ab}(T)$ in den Ebenen von BSCCO zeigt typischerweise oberhalb der kritischen Temperatur ein metallisches Verhalten. Hingegen wird oberhalb von T_c für den spezifischen Widerstand $\rho_c(T)$ senkrecht zu den Ebenen ein halbleiterartiges Verhalten beobachtet [361,391], welches bei einer Temperatur T_{\min} in ein metallisches Verhalten übergehen kann [374,392]. Diese große Widerstandsanisotropie und das spezielle Verhalten von $\rho_c(T)$ wird auf die Schichtstruktur von BSCCO und insbesondere auf die halbleitenden BiO-Ebenen zurückgeführt [393]. Bis heute wurden unterschiedliche Mechanismen und theoretische Ansätze zur Erklärung der speziellen Temperaturabhängigkeit von $\rho_c(T)$ für Hochtemperatur-Supraleiter vorgeschlagen, die jedoch alle keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modell und Experimenten liefern [361,391]. Beispielhaft zeigt Abb. 4.1 das Verhalten von $\rho_{ab}(T)$ und $\rho_c(T)$ für Bi-2212 mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration δ .

Die für die Bruchkontakt-Spektroskopie präparierten Einkristalle lassen prinzipiell aufgrund ihrer Kontaktierungsgeometrie (vgl. Kap. 3.2.2) keine Unterscheidung der Widerstände parallel und senkrecht zu den Ebenen zu. Die Elektroden (InGa-Lot) befinden sich hauptsächlich auf



Abbildung 4.2: Charakteristische Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R(T) von ungebrochenen Bi-2212 Proben. Die Nebenbilder zeigen jeweils die numerischen Ableitungen dR/dT zur Bestimmung von $T_{\rm c}$ und $\Delta T_{\rm c}$. Oben: rein metallisches Verhalten. Unten: minimales halbleiterartiges Verhalten oberhalb der kritischen Temperatur $T_{\rm c}$, das bei $T_{\rm min}$ in ein metallisches Verhalten übergeht.

den (ab)-Ebenen, aber ebenso sind die Stirnseiten der Proben im InGa-Lot eingebettet. Der Strom fließt im wesentlichen in (ab)-Richtung, jedoch können geringe *c*-Achsen Ströme nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für sehr dünne Kristalle, wie sie für dieses Experiment bevorzugt werden, ist die Wahrscheinlichkeit von Transportströmen in *c*-Richtung eher gering [394].

Die im folgenden diskutierten Kennlinien zeigen jeweils den temperaturabhängigen Gleich-



Abbildung 4.3: Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für eine optimal dotierte (—o—) und eine unterdotierte (—o—) Bi-2212 Probe. Die Werte sind auf den jeweiligen Widerstand bei 100 K normiert. Der Bereich zwischen T_c^{onset} und T_c^{end} ist schattiert hinterlegt. Das Nebenbild zeigt die numerischen Ableitungen dR/dT zur Bestimmung von T_c und ΔT_c .

stromwiderstand R(T). Auf eine Umrechnung in den spezifischen Widerstand wurde aufgrund der komplexen Geometrie der präparierten Kristalle verzichtet. Alle R(T)-Kennlinien sind bei zunehmender Temperatur aufgenommen worden. Abb. 4.2 zeigt typische Beispiele von gemessenen Widerstandskurven. Die Meßpunkte (offene Symbole) sind durch Linien miteinander verbunden. Im oberen Teilbild ist deutlich der Übergang vom supraleitenden in den resistiven Zustand der Probe zu beobachten. Dies äußert sich in der Kennlinie durch eine steile Widerstandszunahme bei etwa 79 K. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Widerstand stetig mit der Temperatur zu. Die gesamte Kennlinie weist einen positiven Temperaturkoeffizienten (dR/dT > 0) im gemessenen Temperaturbereich auf. Ein solches Verhalten ist typisch für defektarme BSCCO-Proben mit hauptsächlichem Transportstrom in (ab)-Richtung.

Das untere Teilbild von Abb. 4.2 zeigt ein etwas anderes Verhalten der Widerstandsmessung. Ebenfalls ist ein scharfer Übergang bei etwa 82 K zu beobachten. Im Vergleich zur vorherigen Kennlinie ist nun ein sehr schwaches halbleiterartiges Verhalten oberhalb der kritischen Temperatur T_c zu beobachten. Bei der Temperatur $T_{\min} \approx 119$ K wechselt es in ein metallisches Verhalten. Zum einen sind solche R(T)-Verläufe typisch für BSCCO-Proben mit Transportströmen vorzugsweise in (ab)-Richtung, mit einem nicht vernachlässigbaren Stromanteil in c-Richtung [392]. Auf der anderen Seite können Defekte, wie oben beschrieben, nicht nur zu einem erhöhten Anteil von $\rho_0(c_d)$ führen, sondern auch einen Halbleiter-Metall-Übergang hervorrufen [395].

Die Nebenbilder zeigen jeweils die numerisch berechneten Ableitungen des Widerstandes nach der Temperatur (dR/dT). Mit ihrer Hilfe wird die kritische Temperatur T_c und die Übergangsbreite ΔT_c ausgewertet. Das scharfe Maximum beschreibt die größte Widerstandszunahme und die Änderung des Krümmungsverhaltens der Kennlinie. Verglichen mit der ersten Ableitung von Suszeptibilitäts-Messungen stimmen diese beiden Maxima überein und können als die



Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R(T) einer optimal dotierten Bi-2201 Probe. Ein deutlicher Halbleiter-Metall Übergang ist bei der Temperatur T_{\min} zu beobachten. Das Nebenbild zeigt die numerischen Ableitungen dR/dT zur Bestimmung von $T_{\rm c}$ und $\Delta T_{\rm c}$.

Sprungtemperatur T_c der Probe gewertet werden. Die Halbwertsbreite des Maximums bestimmt die korrespondierende Übergangsbreite ΔT_c . Die abgelesenen Werte sind jeweils im Hauptbild eingetragen.

An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß die Bestimmung von T_c und ΔT_c in der Literatur nicht einheitlich ist. Neben dem hier gewählten Verfahren wird alternativ auch der Einsatzpunkt T_c^{onset} , der Mittelpunkt T_c^{mid} oder der Endpunkt T_c^{end} als Sprungtemperatur T_c angegeben [5]. Die Begriffe beziehen sich auf Messungen mit fallender Temperatur, so daß $T_c^{\text{onset}} > T_c^{\text{mid}} > T_c^{\text{end}}$ gilt. T_c^{onset} wird dabei als der Punkt der R(T)-Charakteristik bestimmt, bei dem die Kurve ein erstes Abweichen von dem linearen Hochtemperaturverhalten zeigt. Physikalisch betrachtet beginnen sich unterhalb dieser Temperatur erste supraleitende Bereiche in der Probe auszubilden. Beim Mittelpunkt T_c^{mid} ist der Widerstand gerade auf 50% des T_c^{onset} -Wertes gesunken. Die Temperatur, bei der der Widerstand tatsächlich auf Null Ohm abgefallen ist, wird als Endpunkt T_c^{end} der R(T)-Kennlinie bezeichnet. Bei dieser Temperatur gibt es einen supraleitenden Pfad durch die Probe. Je nach Übergangsbreite entstehen somit beträchtliche Unterschiede in den angegebenen Literaturwerten für T_c .

Abb. 4.3 zeigt zwei Bi-2212 Proben mit unterschiedlichen Sprungtemperaturen. Der Bereich zwischen T_c^{onset} und T_c^{end} ist schattiert hinterlegt. Während T_c^{end} einfach aus der Kennlinie abgelesen werden kann, wurde T_c^{onset} als die Temperatur bestimmt, bei der die erste Ableitung dR/dT eine signifikante Abweichung von ihrem konstanten Wert zeigt. Die schattierte Fläche entspricht somit der Gesamtbreite des Maximums aus dem Nebenbild. Die Probe mit optimaler Sauerstoffdotierung weist eine kritische Temperatur von $T_c = (86.0 \pm 0.7)$ K auf. Zum Vergleich liegt ihr T_c^{onset} -Wert bei 91.3 K. Die Sprungtemperatur der nicht optimal dotierten Probe reduziert sich deutlich auf $T_c = (65 \pm 4)$ K. Die Übergangsbreite hat stark zugenommen und die Differenz zwischen T_c^{onset} und T_c^{end} beträgt nun etwa 15 K. Die Maximahöhen im Nebenbild sind zur gemeinsamen Darstellung skaliert und können nicht miteinander verglichen werden.



Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R(T) für zwei Bi-2212 Proben mit Fremdphasenanteil. Die Nebenbilder zeigen jeweils die numerischen Ableitungen dR/dT zur Bestimmung von $T_{\rm c}$ und $\Delta T_{\rm c}$. Oben: nahezu optimal dotierte Probe $(T_{\rm c_2})$ mit einem Anteil eines nicht optimal dotierten Bereichs $(T_{\rm c_1})$. Unten: Bi-2212 Probe $(T_{\rm c_1})$ mit einer Bi-2223 Fremdphase $(T_{\rm c_2})$.

Ein solches Verhalten, wie es Abb. 4.3 zeigt, ist typisch für Hochtemperatur-Supraleiter. Die Übergangsbreiten nehmen mit steigenden T_c -Werten ab [5]. Ein breiterer Übergang für Proben mit vergleichbaren Sprungtemperaturen ist auf eine Probeninhomogenität zurückzuführen. Das bedeutet, es liegen mehrere Bereiche mit unterschiedlichen lokalen Sprungtemperaturen vor. Im Nebenbild ist in der dR/dT-Kennlinie der unterdotierten Probe ein zweites Maximum bei etwa $65~\mathrm{K}$ zu beobachten. Dies könnte ein Indiz für eine solche Inhomogenität sein.

Die R(T)-Kennlinien der Bi-2201 Proben zeigen häufig ein wesentlich stärker ausgeprägtes halbleiterartiges Verhalten als die Bi-2212 Proben. Abb. 4.4 zeigt als repräsentatives Beispiel eine optimal dotierte Bi-2201 Probe mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 28.8$ K. Der Halbleiter-Metall-Übergang findet bei einer Temperatur $T_{\min} \approx 70$ K statt. Für Temperaturen oberhalb von 120 K ist deutlich der lineare Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur zu beobachten. Aufgrund der geringen Dicke der verwendeten Kristalle ist ein deutlicher *c*-Achsenanteil am Transportstrom eher unwahrscheinlich.

Die Ladungsträgerkonzentration aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bi-2201 Kristalle wurde durch La-Dotierung kontrolliert. Dabei wird dreiwertiges La³⁺ für zweiwertiges Sr²⁺ ersetzt (vgl. Kap.3.2.1). Es ist bekannt, daß die Dotierung mit positiveren Ionen oftmals zu einem Halbleiter-Metall-Übergang führen kann. Der Grund liegt in einer Abnahme der Löcherkonzentration [360]. Dies legt nahe, daß das Widerstandsverhalten der Bi-2201 Proben von der La-Dotierung induziert wird. Der verbreitete Übergang von $\Delta T_c = 4.2$ K kann ebenso durch die Dotierung bedingt sein. Jedoch kann eine gewisse Inhomogenität der Probe nicht ausgeschlossen werden.

Generell sollten die R(T)-Kennlinien von BSCCO bis mindestens 130 K gemessen werden. Nur dadurch kann überprüft werden, ob eventuelle Fremdphasen mit höheren Sprungtemperaturen in der Probe vorliegen. Abb. 4.5 zeigt dies exemplarisch an zwei unterschiedlichen Bi-2212 Proben. In beiden Teilbildern sind deutlich zwei kritische Temperaturen T_{c_1} und T_{c_2} zu beobachten. Das obere Bild spiegelt die Messung an einer nahezu optimal dotierten Bi-2212 Probe mit $T_{c_2} = 82.5$ K wider. Im Kristall ist jedoch ein nicht vernachlässigbarer Anteil eines nicht optimal dotierten Bereiches vorhanden. Dieser ist in der Widerstandsmessung bei einer Sprungtemperatur $T_{c_1} = 59.2$ K sichtbar. Der Hauptübergang der Probe findet bei T_{c_2} statt. Er wird durch die Steilheit des Übergangs in der R(T)-Kurve und das wesentlich stärker ausgeprägte Maximum in der dR/dT-Kennlinie charakterisiert.

Das untere Teilbild von Abb. 4.5 zeigt die Widerstandsmessung an einer nicht optimal dotierten Bi-2212 Probe mit einer kritischen Temperatur $T_{c_1} = 76.1$ K. Ein zweiter Übergang ist bei $T_{c_2} = 97.2$ K zu beobachten. Da dieser Wert über der Sprungtemperatur von optimal dotierten Bi-2212 liegt, kann es sich hierbei nur um eine Bi-2223 Fremdphase handeln. Diese Fremdphasen bilden sich durch Stapelfehler während des Kristallwachstums aus [396]. Auch hier liegt der Wert von T_{c_2} unterhalb der maximalen Sprungtemperatur von Bi-2223. Dies deutet darauf hin, daß sich in dem Kristall zwar eine Bi-2223 Fremdphase gebildet hat, die Probe aber insgesamt eine homogene Sauerstoffkonzentration besitzt.

4.1.2 Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U=0,T)$

Für den Fall, daß ein Tunnelkontakt temperaturabhängig gemessen wird, kann die kritische Temperatur T_c durch Auswerten der differentiellen Leitfähigkeiten ermittelt werden. Diese Methode ermöglicht die genaue Bestimmung der *lokalen* kritischen Temperatur des Tunnelkontaktes. Dies ist insbesondere dann von hohem Interesse, wenn die R(T)-Kennlinie einen breiten Übergang aufweist, der ein Indiz für Probeninhomogenitäten ist. Ehe auf die experimentellen Daten eingegangen wird, soll eine kurze theoretische Betrachtung den erwarteten Kurvenverlauf verdeutlichen.

Unter der Annahme eines symmetrischen SIS-Kontaktes aus identischen Supraleitern, berechnen sich die Tunnelkennlinien gemäß Kap. 2.3.4. Im supraleitenden Zustand ist die differentielle Leitfähigkeit $\sigma(U,T) \equiv dI(U,T)/dU$ eines Tunnelkontaktes für Temperaturen $T \ll \Delta/k_{\rm B}$



Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U = 0, T)/\sigma_n$ für einen symmetrischen SIS-Tunnelkontakt mit isotroper *s*-Wellen-Symmetrie. (oben) Parameter: $\Delta(0) = 25 \text{ meV}, T_c = 80 \text{ K}.$ (unten) Normierte, dreidimensionale Darstellung.

und Spannungswerte $|U| \ll \Delta/e$ bis zu drei Größenordnungen kleiner als im normalleitenden Zustand bei $T > T_c$ [70]. Bei der kritischen Temperatur T_c geht der SIS-Tunnelkontakt theoretisch betrachtet in einen NIN-Tunnelkontakt über. Daher ist es zweckmäßig, die temperaturabhängige Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U = 0, T)$ auf die differentielle Leitfähigkeit σ_n im normalleitenden Zustand zu normieren. Für Temperaturen $T \geq T_c$ bleibt dieses Verhältnis konstant eins.

Abb. 4.6 (oben) zeigt die Temperaturabhängigkeit von $\sigma(U = 0, T)$ unter der Annahme zweier identischer Supraleiter mit isotroper *s*-Wellen-Symmetrie. Die numerischen Berechnungen stützen sich auf das *Dynes*-Modell, wie es in Kap. 2.3.4 vorgestellt wurde. Als Parameter wurden jeweils eine Energielücke $\Delta(0) = 25 \text{ meV}$ und eine kritische Temperatur $T_c = 80 \text{ K}$


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U = 0, T)/\sigma_n$ für einen symmetrischen SIS-Tunnelkontakt mit isotroper *d*-Wellen-Symmetrie mit $\Delta_0(0) = 25$ meV, $T_c = 80$ K. Nebenbild: Ausschnittsvergrößerung nahe T_c .

angenommen. Die Energieunschärfe Γ variiert zwischen 0.01 meV und 1 meV. Die Temperatur T ist auf die Sprungtemperatur T_c normiert dargestellt. Das untere Teilbild zeigt dreidimensional die Verallgemeinerung des oberen Teilbildes in normierter Darstellung, um den Einfluß der Energieunschärfe Γ weiter zu veranschaulichen. Die $\Gamma/\Delta(0)$ Werte variieren zwischen $4 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-1}$.

Die normierte Nullspannungs-Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Temperatur zu. Die thermisch angeregten Zustände in den Zustandsdichten nehmen ebenfalls mit wachsender Temperatur zu. In den dI/dU-Kennlinien bilden sich deshalb Maxima an der Stelle U = 0 aus, wie bereits in Abb. 2.14 auf Seite 28 gezeigt wurde. Mit zunehmender Energieunschärfe Γ werden die Zustandsdichten immer mehr *ausgewaschen*, wodurch nicht nur die Schärfe der Energielückenstruktur abnimmt, sondern auch immer mehr Zustände für Energien $E < \Delta$ aufgefüllt werden (vgl. Abb. 2.13 auf Seite 27). Demzufolge ist das Maximum bei U = 0 in den differentiellen Leitfähigkeiten für steigende Γ -Werte immer weniger stark ausgeprägt.

Für die in Abb. 4.6 dargestellte Temperaturabhängigkeit bedeutet dies, daß für eine hinreichend kleine Energieunschärfe Γ ein Maximum in der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit nahe der kritischen Temperatur T_c zu beobachten ist. Nahe T_c nimmt die normierte Nullspannungs-Leitfähigkeit schnell ab und erreicht bei $T = T_c$ den Wert eins. Für ein Verhältnis $\Gamma/\Delta(0) \gtrsim 4 \cdot 10^{-2}$ ist ein solches Maximum nicht mehr zu beobachten und die Kennlinie wächst monoton bis zur kritischen Temperatur an. Oberhalb von T_c befindet sich der Tunnelkontakt im normalleitenden Zustand und demnach bleibt das Verhältnis konstant eins.

Die gleichen Rechnungen wurden zum Vergleich auch für einen symmetrischen SIS-Kontakt mit *d*-Wellen-Symmetrie durchgeführt. Abb. 4.7 zeigt die Ergebnisse für denselben Parametersatz, wie für die isotrope *s*-Wellen-Symmetrie. Das Nebenbild zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der Kennlinien in der Umgebung der reduzierten kritischen Temperatur $T/T_c = 1$. Tendenziell ist ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 4.6 (oben) zu beobachten. Im Fall einer *d*-WellenSymmetrie ist das Maximum in der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit für Kennlinien mit gleichen Γ -Werten wesentlich schwächer ausgeprägt. Der Grund liegt in den bereits vorhandenen Zuständen bei den Energien $E < \Delta_0$, die zusätzlich zu einer Verschmierung der Tunnelkennlinien führen. Infolgedessen ist auch das Maximum aufgrund thermischer Anregungen in den dI/dU-Kennlinien bei U = 0 für einen d-Wellen-Supraleiter weniger stark ausgeprägt als bei einem s-Wellen-Supraleiter.

Die differentielle Leitfähigkeit eines Tunnelkontaktes nähert sich für große Spannungen $U \gg \Delta/e$ der normalleitenden Leitfähigkeit σ_n an. Zur Auswertung der experimentellen Daten werden daher die Nullspannungs-Leitfähigkeiten $\sigma(U = 0, T)$ auf einen Wert $\sigma(U \gg \Delta/e, T)$ normiert. Typischerweise wird hierzu der Wert bei einer Spannung $6 \leq eU/\Delta \leq 8$ in der dI/dU-Kennlinie abgelesen. Aufgrund der eingesetzten Meßtechnik werden die Ableitungen nicht in absoluten, sondern in willkürlichen Einheiten gemessen. Dadurch muß die Normierung wie eben beschrieben durchgeführt werden.

Die Auswertungen der experimentellen Daten sind in Abb. 4.8 für vier unterschiedliche Bi-2212 Proben gegenübergestellt. Im Teilbild (a) ist darauf zu achten, daß die dargestellte Temperatur erst bei 50 K und nicht bei Null beginnt. Dieser Kontakt konnte erst oberhalb dieser Temperatur gemessen werden. Die experimentellen Daten entsprechen den offenen Symbolen. Die durchgezogenen Linien extrapolieren lediglich die einzelnen Datenpunkte, um den Kurvenverlauf in den Bereichen niedriger Datendichten besser verfolgen zu können.

Alle vier Kennlinien zeigen den gleichen qualitativen Verlauf. Nach monotonem Anstieg der Nullspannungs-Leitfähigkeit fallen die Kurven nach Erreichen eines Maximums rasch ab. Im Vergleich zu den theoretischen Kennlinien endet die schnelle Abnahme der Nullspannungs-Leitfähigkeit aber nicht bei dem zu erwartenden Wert eins, sondern weist ein Minimum auf. Anschließend nähern sich die normierten Nullspannungs-Leitfähigkeiten asymptotisch dem Verhältnis eins an. Die Ursache des Minimums liegt in dem eigentlichen Verlauf der I(U)-Kennlinien, die oberhalb von der kritischen Temperatur T_c eine Abweichung von dem einfachen Ohmschen Verhalten aufweisen. Im Gegensatz zu der Ohmschen Geraden R_n verlaufen die Strom-Spannungs-Kennlinien eher kubisch und die Leitfähigkeiten zeigen einen parabolischen Hintergrund.

Ein solches Verhalten wurde nicht nur an HTSL-Tunnelkontakten [21,397–400] beobachtet, sondern auch an klassischen Supraleitern [401–404]. Insbesondere wurde die Abweichung vom Ohmschen Verhalten bei den Tieftemperatur-Supraleitern bei hohen Spannungen beobachtet. Theoretisch konnte diese Diskrepanz durch eine nicht ausreichend hohe Tunnelbarriere, bzw. mit einer spannungsabhängigen Tunnelbarriere erklärt werden [70,405]. Ist die Barriere zusätzlich asymmetrisch, hat dies eine Verschiebung des Nullpunktes auf der Energieskala zur Folge [406].

Bei den Hochtemperatur-Supraleitern werden aufgrund der großen Energielückenwerte immer hohe Spannungswerte benötigt. Unter Berücksichtigung einer parabolischen Hintergrund-Leitfähigkeit entspricht die Temperatur, bei der das Minimum in der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit zu beobachten ist, gerade der kritischen Temperatur T_c . Vergleicht man die Teilbilder (a) bis (d), so hat es den Anschein, daß der parabolische Hintergrung um so stärker ausgeprägt ist, desto weiter die Probe von ihrem optimalen Dotierungsgrad entfernt ist. Diese Abhängigkeit wurde allerdings im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht systematisch untersucht und soll deswegen auch nicht vertieft werden.

Vergleicht man die experimentellen Daten mit den theoretischen Kennlinien in Abb. 4.6 und Abb. 4.7, so ist eine endliche, von Null verschiedene Nullspannungs-Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen zu beobachten. Um einen solchen endlichen Wert mit den einfachen theoretischen Charakteristiken erklären zu können, bräuchte man eine relativ hohe Energieunschärfe Γ , die ihrerseits jedoch das Maximum nahe T_c unterdrücken würde. In den experimentellen Daten ist die-



Abbildung 4.8: Normierte Nullspannungs-Leitfähigkeit für vier unterschiedliche Bi-2212 Proben mit (a) $T_c = 91 \text{ K}$, (b) $T_c = 81 \text{ K}$, (c) $T_c = 73 \text{ K}$ und (d) $T_c = 67 \text{ K}$.

ses Maximum jedoch gut ausgeprägt, so daß im Falle einer reinen isotropen *s*-Wellen-Symmetrie relativ kleine Γ -Werte angenommen werden müßten. Für eine reine *d*-Wellen-Symmetrie können solch ausgeprägte Maxima, wie sie die Teilbilder (a) und (b) zeigen, nur mit einer nahezu vernachlässigbaren Energieunschärfe erklärt werden.

Wie bereits oben diskutiert wurde, kann der parabolische Hintergrund in den dI/dU-Kennlinien auf eine endliche Barrierenhöhe zurückgeführt werden. G.E. Blonder, M. Tinkham und T.M. Klapwijk [407] haben in ihren Modellrechnungen gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit von Andreev-Reflektionen (vgl. Kap. 2.6.2) mit abnehmender Barrienhöhe zunimmt. Streng genommen liegt bei einer endlichen Barrierenhöhe kein reiner Tunnelkontakt, sondern eine Mischung aus Tunnel- und Punktkontakt vor. Die Andreev-Reflektionen verursachen Zusatzströme, die als endliche Zusatz-Leitfähigkeit unterhalb der Energielückenspannung gemessen werden können. Damit kann dieser Mechanismus den Kurvenverlauf in Abb. 4.8 erklären.

Die hier vorgestellte Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur T_c ist dann besonders wichtig, wenn die R(T)-Messung einen breiten Übergang ΔT_c aufweist, der auf eine Probeninhomogenität zurückzuführen ist (vgl. Kap. 4.1.1). Somit kann die *lokale* Sprungtemperatur des Tunnelkontaktes bestimmt werden.

4.1.3 Kritischer Josephsonstrom $I_{\rm c}(T)$

Vergleichbar zu den Tunnelkontakten kann auch an Josephson-Kontakten die *lokale* Sprungtemperatur ermittelt werden. Hierzu wird der kritische Josephsonstrom I_c temperaturabhängig gemessen und gegen die Temperatur aufgetragen. Die kritische Temperatur T_c wird durch Extrapolation der Meßpunkte auf einen theoretischen Wert $I_c = 0$ bestimmt. Im Kap. 2.4 wurde gezeigt, daß der Josephsonstrom sowohl eine Gleichstromkomponente (DC) als auch einen Wechselstromanteil (AC) aufweist. In diesem Unterkapitel werden alle Aussagen allerdings ausschließlich auf den Gleichstromanteil bezogen.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten den kritischen Strom I_c aus den Strom-Spannungs-Kennlinien zu ermitteln. Zeigt die I(U)-Kennlinie einen ausgeprägten Josephson-Gleichstrom und springt die Kennlinie bei weiterer Stromerhöhung auf ihren Quasiteilchenast, so kann der I_c -Wert direkt und auf bequeme Weise aus den Kennlinien abgelesen werden (vgl. Nebenbild in Abb. 4.9(oben)). Jedoch zeigen die I(U)-Kennlinien nicht immer und auch nur bei tiefen Temperaturen einen so klaren Übergang von Cooperpaar- zu Quasiteilchenast [381]. Nach Erreichen von I_c geht die Kennlinie direkt ohne Spannungssprung in den Quasiteilchenast über. Der Übergang selbst ist in der Regel sehr scharf. Aus I(U)-Kennlinien mit einem solchen Verhalten kann der kritische Josephsonstrom mit Hilfe eines Spannungskriteriums ermittelt werden [119, 120]. I_c bestimmt sich dann aus dem Stromwert, bei dem ein Spannungsabfall in der Größenordnung 1 μ V beobachtet wird.

In einigen Fällen ist der Übergang in den Strom-Spannungs-Charakteristiken zwischen dem Cooperpaar- und dem Quasiteilchenast verrundet. Eine mögliche Ursache kann auf thermisches Rauschen zurückgeführt werden, wie es im Rahmen des RSJ-Modells in Kap. 2.4.3 diskutiert wurde. Wird I_c aus diesen Kennlinien mit dem Spannungskriterium bestimmt, so ist sein Wert immer unterbestimmt [120]. Ist die Verrundung nicht zu ausgeprägt, kann der kritische Josephsonstrom durch eine einfache Tangentenmethode hinreichend genau bestimmt werden. Dazu werden Tangenten an den Josephsonstrom und an die Kennlinie in der Umgebung von U = 0 angelegt. Der Schnittpunkt der Tangenten legt dann den I_c -Wert fest. Ein Beispiel für diese Methode zeigt das Nebenbild in Abb. 4.9(unten). Alternativ können theoretische Simulationen im Rahmen des RSJ-Modells [150–152] mit den experimentellen Kurven verglichen werden. Diese Methode ist zwar sehr aufwendig, bietet aber den genauesten Wert für Josephson-Kontakte mit hohem thermischen Rauschanteil.

Abb. 4.9 zeigt die ausgewerteten Daten $I_c(T)$ für zwei unterschiedliche Josephson-Kontakte. Im oberen Teilbild sind die Ergebnisse für eine Bi-2212 Probe und im unteren Teilbild für eine Bi-2201 Probe dargestellt. Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms (offene Symbole) sind die Ableitungen der Widerstandskennlinien nach der Temperatur dR/dT eingezeichnet. Die Nebenbilder zeigen die jeweiligen I(U)-Kennlinien bei 4.2 K.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der Bi-2212 Probe zeigt einen deutlichen Spannungssprung nach Überschreitung des kritischen Stroms und erlaubt dadurch die oben angesprochene einfache



Abbildung 4.9: (oben) Kritischer Josephsonstrom I_c einer Bi-2212 Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (offene Symbole). Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretischen Verlauf nach V. Ambegaokar und A. Baratoff für SIS-Kontakte. Zum Vergleich ist die Ableitung der Widerstandskennlinie dR/dT eingezeichnet. (unten) Temperaturabhängigkeit des I_cR_n -Produktes einer Bi-2201 Probe. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretischen Verlauf nach P.G. de Gennes für SNS-Kontakte. Die Nebenbilder zeigen die I(U)-Kennlinie bei 4.2 K.

 $I_{\rm c}$ -Bestimmung. Der positive und negative Josephsongleichstrom ist durch die Pfeile angedeutet. Im Quasiteilchenast ist ferner eine Energielückenstruktur bei der Spannung $U = 2\Delta/e$ zu erkennen. Insgesamt spiegelt die I(U)-Kennlinie ein SIS-artiges Verhalten wider.²

 $^{^2}$ Die differentielle Leitfähigkeit bestätigt das SIS-artige Verhalten durch eine ausgeprägte Energielückenstruktur. Die Kennlinie ist in Abb. 4.45 auf Seite 152 dargestellt.

Die durchgezogene Linie zeigt den theoretisch erwarteten Temperaturverlauf von $I_c(T)$ nach V. Ambegaokar und A. Baratoff [127, 128]. Zu seiner Berechnung wurde die in Kap. 2.4.1 angegebene Gl. (2.56) auf Seite 37 verwendet. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem theoretischen Verlauf konnte mit den Parametern $\Delta(0) = 18.2 \text{ meV}$, $R_n = 6.7 \Omega$ und $T_c = 79.7 \text{ K}$ erzielt werden. Dabei wurde der Energielückenwert $\Delta(0)$ aus der dI/dU-Kennlinie bei 4.2 K ermittelt und zur Fitprozedur wurden nur die zwei Parameter des normalleitenden Widerstandes R_n und der kritischen Temperatur T_c variiert.

Zum Vergleich ist in Abb. 4.9 (oben) die numerische Ableitung der Widerstandskennlinie dR/dT eingezeichnet. Die R(T)-Kurve wurde an dem ungebrochenen Kristall gemessen (vgl. Kap. 4.1.1). Die dabei ermittelte Sprungtemperatur entspricht dem Maximum in der dR/dT-Kennlinie und ist zusätzlich als gestrichelte Linie im Diagramm eingetragen. Der Unterschied zwischen den beiden bestimmten T_c -Werten beträgt lediglich 0.5 K und liegt innerhalb der Übergangsbreite $\Delta T_c = 1.7$ K. Interpretiert man die endliche Übergangsbreite mit einer Inhomogenität der Probe, so kann der untersuchte Josephson-Kontakt im Vergleich zu der über den gesamten Kristall gemittelten Sprungtemperatur einen leicht höheren Wert aufweisen.

Das untere Teilbild von Abb. 4.9 zeigt die dementsprechenden Ergebnisse einer Bi-2201 Probe. Wie im Nebenbild deutlich zu erkennen, unterscheidet sich die I(U)-Kennlinie von der der Bi-2212 Probe. Der kritische Strom wurde durch die Tangentenmethode ermittelt. Die jeweiligen Tangenten sind als punktierte Linien eingezeichnet und der Pfeil deutet den Schnittpunkt zur I_c -Bestimmung an. Insgesamt ähnelt die Strom-Spannungs-Kennlinie eher einem SNS- als einem SIS-artigen Josephson-Kontakt [408]. Für Spannungen |U| > 20 mV entspricht die Steigung der I(U)-Kennlinie dem normalleitenden Widerstand R_n , der zusätzlich als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Auch für große Spannungen nähert sich die Kennlinie nicht asymptotisch der Widerstandsgeraden R_n an, sondern verläuft parallel zu ihr. Dieser konstante Zusatzstrombeitrag, der sogenannte Excess-Strom I_{ex} , wird durch Andreev-Reflektionen hervorgerufen [119, 198].

Der normalleitende Widerstand eines SNS-Kontaktes ist allgemein temperaturabhängig. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretischen Verlauf nach dem Modell von P.G. de Gennes [102] (vgl. Gl. (2.58) auf Seite 38). Eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell wurde für die Parameter $\Delta(0) = 8.9 \text{ meV}$, $T_c = 28.7 \text{ K}$ und $L/\xi_n(T_c) = 2.4$ gefunden. Das $I_c R_n$ -Produkt konnte für Temperaturen oberhalb von 20 K aufgrund von Heizeffekten nicht korrekt bestimmt werden. Der ermittelte T_c -Wert stimmt mit der Beobachtung eines verschwindenden Leitfähigkeitsmaximums bei Nullspannung überein [72]. Der Fitparameter Δ ist kleiner im Vergleich zu den üblichen Energielückenwerten $\Delta \approx 12.5 \text{ meV}$ für optimal dotierte Bi-2201 Proben (vgl. Kap. 4.3). Dies entspricht der Tatsache, daß in realen Josephson-Kontakten der kritische Strom I_c immer unterhalb seiner theoretischen Grenze bleibt [60,99].

4.2 Messung der Energielücke Δ

Die Energielücke Δ zählt zu den fundamentalen Parametern der Supraleitung. Ihr Wert kann durch vielfältige Meßmethoden bestimmt werden. Die Tunnelspektroskopie spielt dabei sicherlich die wichtigste Rolle. Häufig werden die dI/dU-Kennlinien als Tunnelspektren bezeichnet. Sie spiegeln im wesentlichen die Zustandsdichten der Supraleiter wider (vgl. Kap. 2.3.4). Aus dem qualitativen Verlauf der Tunnelkennlinien können nicht nur die Energielückenwerte bestimmt werden, sondern auch Aussagen über die Symmetrie des Ordnungsparameters gemacht werden. Die isolierende Barriere ist die zentrale Einheit bei Tunnelkontakten. Je nach Elektroden spricht man von SIS- oder SIN-artigen Kontakten (vgl. Kap. 2.3). In der Bruchkontaktspektroskopie werden in der Regel symmetrische Kontakte (SIS) charakterisiert. Durch Oberflächenschädigung an der Bruchkante können in seltenen Fällen aber auch asymmetrische Kontakte (S_1IS_2 oder SIN) beobachtet werden.

Normalleitende Barrieren spielen in Punktkontakten häufig eine zentrale Rolle. Auch asymetrische Kontakte aus einem Normalleiter und einem Supraleiter können realisiert werden. Allgemein spricht man von einem SNS-artigen Kontakt oder NS-Kontakt. Grenzflächeneffekte, wie der Proximity-Effekt und multiple Andreev-Reflektionen sind häufig beobachtete Phänomene in diesen Kontakten. Die multiplen Andreev-Reflektionen führen zu einer subharmonischen Struktur in der differentiellen Leitfähigkeits-Kennlinie, aus der die Energielücke präzise ermittelt werden kann. Ähnlich wie die Form der Tunnelkennlinien von der Ordnungsparametersymmetrie abhängt, beeinflußt sie auch die Punktkontaktkennlinien [409].

Der enorme Vorteil der Bruchkontakttechnik besteht in der *in-situ* veränderlichen Kontaktgeometrie. Dadurch wird die Barriere direkt beeinflußt, so daß Josephson-Kontakte, Tunnelkontakte und Punktkontakte an ein und demselben Kristall charkterisiert werden können.

4.2.1 Tunnelspektroskopie

Bei niedrigen Temperaturen $T \ll T_c$ kann die Energielücke in erster Näherung aus den Spannungswerten der lokalen Leitfähigkeitsmaxima in den Tunnelkennlinien bestimmt werden. Wie ausführlich in Kap. 2.3.4 gezeigt wurde, gilt dies nur für hinreichend kleine Energieunschärfen Γ und streng genommen nur für einen isotropen Ordnungsparameter. Einen exakten Energielückenwert gewinnt man nur durch Vergleiche der experimentellen Daten mit theoretischen Tunnelkennlinien unter Berücksichtigung der genannten Parameter.

Abb. 4.10 zeigt typische Beispiele für Bruchkontakt-Tunnelkennlinien bei T = 4.2 K. Die Spektren wurden an optimal dotierten Bi-2212 Einkristallen ($T_c \approx 90$ K) gemessen. In beiden dI/dU-Kennlinien (b, d) sind ausgeprägte Energielückenstrukturen zu beobachten. Die symmetrische Form der Leitfähigkeitsmaxima und deren Höhe läßt auf den ersten Blick einen eher isotropen als anisotropen Ordnungsparameter vermuten. Zur Verifizierung sind in den oberen Teilbildern (a, b) die numerisch berechneten Tunnelkennlinien für eine isotrope *s*-Wellen- (gestrichelte Linien) und eine *d*-Wellen-Symmetrie (punktierte Linien) eingetragen. Die einzelnen Parameter der numerischen Rechnungen sind dem Diagramm (a) zu entnehmen. Zum besseren Vergleich wird die Strom-Spannungs-Kennlinie nur in einem Ausschnitt für positive Spannungen dargestellt.

Die Energielückenstruktur ist in der differentiellen Leitfähigkeit sehr viel stärker ausgeprägt, als in der Strom-Spannungs-Kennlinie. Während sich die I(U)-Kennlinien kaum unterscheiden, zeigen deren Ableitungen deutliche Abweichungen voneinander. Die theoretische s-Wellen-Tunnelkennlinie beschreibt die experimentellen Daten für Spannungen $|U| \leq U_{\rm g}$ zufriedenstellend. Nur in dem Spannungsbereich $|U| \approx U_{\rm g}/2$ sind kleinere Abweichungen zu beobachten. Die theoretische Tunnelkennlinie für einen reinen d-Wellen-Ordnungsparameter kann die experimentellen Daten nicht korrekt wiedergeben. Im gesamten Spannungsbereich $|U| < U_{\rm g}$ weist die Kennlinie eine höhere Anzahl von Zuständen auf. Für größere Spannungen $|U| \gtrsim U_{\rm g}$ beschreibt die steiler abfallende d-Wellen-Kennlinie das Experiment etwas besser. Im d-Wellen-Modell entspricht der steile Abfall eher der Energielücke als das Leitfähigkeitsmaximum, wodurch die um 3.3 meV größere Energielücke erklärt wird. Die aus der dI/dU-Kennlinie direkt abgelesene Energielücke beträgt zum Vergleich $\Delta = 27$ meV.

Ein bis heute ungeklärtes Phänomen ist der Dip oberhalb der Energielückenspannung. Oftmals folgt ihm ein weiteres kleines lokales Maximum. Ein solches Verhalten wird sehr häufig



Abbildung 4.10: I(U)- und dI/dU-Kennlinien von optimal dotierten Bi-2212 Einkristallen bei T = 4.2 K. Durchgezogene Linien: Experiment; gestrichelte Linien: *s*-Welle und punktierte Linien: *d*-Welle. (a, b) Tunnelkontakt ohne Excess-Strom. (c, d) Tunnelkontakt mit großem Excess-Strom.

in Tunnelkennlinien von Hochtemperatur-Supraleitern beobachtet [21, 254, 264, 410]. Als mögliche Erklärungsansätze wurden Bandstruktureffekte der Hintergrund-Leitfähigkeit (normalleitender Zustand) [254] oder Spinfluktuationen stark koppelnder *d*-Wellen-Supraleiter [411, 412] diskutiert. Ebenso kann diese Struktur eine Signatur einer starken Elektron-Phonon-Kopplung sein [70,71]. Beispielsweise zeigen die differentiellen Leitfähigkeiten von SIN-Kontakten eine charakteristische Stuktur bei Spannungen $U > \Delta/e$, die auf die Phononen-Zustandsdichte zurückzuführen ist. In vielen Tunnelexperimenten an Bi-2212 Einkristallen konnte somit das Phononenspektrum abgebildet und die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2 F(\omega)$ numerisch be-

rechnet werden [413–416]. Häufig zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien von Hochtemperatur-Supraleitern eine *Knie-Struktur* bei Spannungen $U \gtrsim U_{\rm g}$, die in der dI/dU-Kennlinie zu einem Dip führen [253,417–419]. Ein ähnliches Verhalten wurde auch an klassischen Supraleitern beobachtet und auf eine starke Kopplung zurückgeführt [420].

Der innere Teil $(|U| \leq U_g)$ der Tunnelkennlinien enthält aber die wichtigen Informationen über die Zustandsdichten und ist daher von vorrangigem Interesse zur Interpretation der Ordnungsparametersymmetrie. Aus Abb. 4.10(b) ist klar zu erkennen, daß die experimentellen Daten weitaus besser durch die isotrope *s*-Welle beschrieben werden. Für Spannungen $|U| \gg U_g$ nähern sich die theoretischen Kurven wie erwartet der Ohmschen Geraden an. Die reine *d*-Welle kann das Experiment nicht wiedergeben. Mögliche Mischzustände ((s+d)-Welle) oder eine anisotrope *s*-Welle würden auf jeden Fall einen dominaten isotropen Beitrag fordern. Diese speziellen Ordnungsparametersymmetrien werden hier nicht explizit betrachtet, aber die Forderung folgt unmittelbar aus dem Vergleich der numerisch berechneten Kennlinien in Kap. 2.3.4. Ein detaillierter Vergleich dieser Ordnungsparametersymmetrien mit den experimentellen Daten wird in dem Kap. 4.5 vorgestellt.

Die Tunnelkennlinien in Abb. 4.10(c, d) weisen einen ausgeprägten Excess-Strom ($I_{ex} = I - U/R_n$) bei Spannungen $U > U_g$ auf. Die Zusatzströme können durch Mikrokurzschlüsse oder Andreev-Reflektionen verursacht werden. Andreev-Reflektionen treten in den Tunnelkontakten aufgrund einer unzureichend hohen Barriere auf [407]. Excess-Ströme können auch bei sehr hohen Spannungen (Größenordnung 1 Volt) beobachtet werden. Irgendwelche Mikrokurzschlüsse müßten aber aufgrund der hohen Temperaturen schmelzen. Eine Spannung U = 1 V ist einer Temperatur von etwa 3000 K ($eU = 3.63 k_B T$) im Punktkontakt gleichzusetzen [419]. Daher sind die Andreev-Reflektionen die wahrscheinlichere Erklärung für den Excess-Strom. Das kleine Leitfähigkeitsmaximum bei Nullspannung ist ein weiteres Indiz für Andreev-Reflektionen.

Die Kennlinien in den Teilbildern (c, d) werden sehr oft beobachtet. Die Maxima in den differentiellen Leitfähigkeiten sind sehr hoch und hinreichend scharf, um die Energielückenspannung $U_{\rm g}$ direkt abzulesen. Der Excess-Strom erschwert den Vergleich mit den theoretischen Kennlinien wie sie in Kap. 2.3.4 behandelt wurden, da er in den Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Als Beispiel sind die Ergebnisse für eine isotrope *s*-Wellen-Symmetrie eingezeichnet. Die Parameter der numerischen Rechnungen wurden so gewählt, daß der innere Teil für Spannungen $|U| \leq U_{\rm g}$ und für die Höhen der Leitfähigkeitsmaxima gut wiedergegeben wird. Als Folge ist der normalleitende Widerstand $R_{\rm n} = 103 \,\Omega$ der Rechnungen um einen Faktor fünf kleiner als der experimentelle Wert. Würde man auf der anderen Seite $R_{\rm n} \approx 570 \,\Omega$ aus der I(U)-Kennlinie als feste Größe in die Rechnungen einfließen lassen, müßte zur Wiedergabe der Maximumshöhen die Energieluckenwert $U_{\rm g} = 56 \,\mathrm{mV}$ stimmt exakt mit dem Wert der Simulation überein. Die Form der Leitfähigkeitsmaxima ähnelt stark denen im Teilbild (b). Ein Vergleich mit einer reinen *d*-Wellen-Symmetrie würde hier ebensowenig zum Erfolg führen.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie des SIS-artigen Josephson-Kontaktes in der Abb. 4.11 zeigt bei den Spannungen $\pm U \approx 50$ mV einen nahezu senkrechten Stromanstieg. Ein solches Verhalten kann nur durch einen dominanten isotropen *s*-Wellen-Beitrag erklärt werden. Die Energielücke kann direkt an den sehr scharfen Leitfähigkeitsmaxima abgelesen werden. Beim Überschreiten von einem Strom $|I| \approx 2.3$ mA springt die I(U)-Kennlinie auf einen anderen Quasiteilchenast. Der theoretische Verlauf der Kurve ist durch die gestrichelten Linien angedeutet. Der Sprung kann durch das Erreichen der kritischen Stromdichte in Teilen der angrenzenden Elektroden erklärt werden. Teile der vorher supraleitenden Elektrode sind in den normalleitenden Zustand



Abbildung 4.11: I(U)- und dI/dU-Kennlinie von einem SIS-artigen Josephson-Kontakt in einem optimal dotierten Bi-2212 Einkristall bei T = 4.2 K. Beim Strom $|I| \approx 2.3$ mA springt die I(U)-Kennlinie auf einen anderen Quasiteilchenast.

übergegangen und tragen mit einem zusätzlichen Widerstand bei.

Die Leitfähigkeitsmaxima in dem Teilbild (b) zeigen unterschiedliche Höhen. Die dI/dU-Kennlinie in Abb. 4.10(d) weist ebenfalls dieses Verhalten auf. Eine endliche Höhe der Tunnelbarriere und eine energieabhängige Transmissionswahrscheinlichkeit führen zu derart asymmetrischen Tunnelkennlinien [421]. In den meisten Fällen sind die Tunnelkennlinien jedoch symmetrisch.

4.2.2 Punktkontaktspektroskopie

G.E. Blonder, M. Tinkham und T.M. Klapwijk [407] haben Strom-Spannungs-Kennlinien für ein SIN-System unter Berücksichtigung von normalen und Andreev-Reflektionen berechnet (BTK-Modell). Der Isolator läßt sich durch Einführung eines Deltapotentials $U(x) = H\delta(x)$ an der Stelle x zwischen Supraleiter und Normalleiter ausdrücken [200]. Für die Rechnungen wurde eine dimensionslose Barrierenhöhe $Z = H/\hbar v_{\rm F}$ verwendet, die auch den Transmissionskoeffizienten $1/(1 + Z^2)$ und den Reflektionskoeffizienten $Z^2/(1 + Z^2)$ im normalleitenden Zustand beschreibt [407]. Reine Punktkontakte lassen sich durch den Grenzfall $Z \to 0$ und reine Tunnelkontakte durch den Grenzfall $Z \to \infty$ beschreiben. Für endliche Barrierenhöhen dominiert das Punktkontaktverhalten für Barrierenhöhen Z < 1 [422].

In symmetrischen Punktkontakten führen multiple Andreev-Reflektionen zu einer subharmonischen Struktur bei den Spannungen $U_n = 2\Delta/en_{AR}$. Typische Beispiele zeigt die Abb. 4.12 für zwei SNS-artige Punktkontakte in Bi-2201 Einkristallen. Die Form der Strom-Spannungs-Kennlinien in der Nähe der Nullspannung ist charakteristisch für diese Kontaktart. Die Andreev-Struktur kann nur in den differentiellen Leitfähigkeiten genau beobachtet und ausgewertet werden. Die Leitfähigkeitsminima entsprechen den charakteristischen Spannungen U_n der Andreev-Reflektionen. Die Auftragung von U_n gegen $1/n_{AR}$ ermöglicht die präzise Bestimmung von 2Δ aus der Steigung der Ursprungsgeraden. Zahlreiche Beispiele werden in Kap. 4.3 vorgestellt.



Abbildung 4.12: I(U)- und dI/dU-Kennlinien von Bi-2201 Punktkontakten bei T = 4.2 K. Die gestrichelten Linien markieren die theoretischen Spannungen U_n der multiplen Andreev-Reflektionen für (a) $\Delta = 12.4$ meV und (b) $\Delta = 11.9$ meV.

In einigen Fällen ist das erste Andreev-Minimum $(n_{AR} = 1)$ zu niedrigeren Spannungen verschoben. Selbstheizeffekte in den Punktkontakten führen zu einer Reduzierung der temperaturabhängigen Energielücke $\Delta(T)$ und damit zur beobachteten Verschiebung der Andreev-Strukturen. Die Minima bei $U \approx (15 - 18)$ mV im Teilbild (d) gehören nicht zu den Andreev-Strukturen für $\Delta = 11.9$ meV. Fremdphasenanteile mit anderen Energielückenwerten können zu solchen Fragmenten von einer weiteren Andreev-Struktur führen [84]. In einigen Fällen wird auch ein Aufsplitten der ersten Andreev-Minima beobachtet. Diese Phänomene werden in Kap. 4.3 diskutiert.



Abbildung 4.13: I(U)- und dI/dU-Kennlinie von einem NS-Kontakt in einem optimal dotierten Bi-2201 Einkristall bei T = 4.2 K. Die Pfeile markieren die Energielückenspannung $U_{\rm g} = \Delta/e = 11.3$ mV.

Ein anderes Beispiel für einen Punktkontakt zeigt Abb. 4.13. Bei diesen Kennlinien handelt es sich nicht um einen symmetrischen SNS-Kontakt, sondern einen einfachen NS-Kontakt. Nach den Rechnungen von G.E. Blonder, M. Tinkham und T.M. Klapwijk [407] führen Andreev-Reflektionen in einem idealen NS-Punktkontakt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit ($U \leq \Delta/e$) um einen Faktor zwei. An der NS-Grenzfläche wird jedes reinkommende Elektron als Loch reflektiert. Unter Berücksichtigung einer endlichen, aber kleinen Barriere ist die normierte Leitfähigkeit bei Nullspannung kleiner als zwei und zeigt ein Maximum bei der Energielückenspannung $U_{\rm g}$. Danach fällt die Leitfähigkeit steil ab und nähert sich für höhere Spannungen dem normalleitenden Wert an. Die Maximumhöhe nimmt mit steigender Barrierenstärke Z zu.³

Im BTK-Modell wurde ein isotroper Ordnungsparameter angenommen. Erweiterungen für eine d-Wellen-Symmetrie zeigen deutliche Abweichungen von der Orginalarbeit [423–425]. Zunächst stimmen die normierten Leitfähigkeiten für den Grenzfall $Z \rightarrow 0$ überein. Für eine endliche Barriere bildet sich das Leitfähigkeitsmaximum bei Nullspannung aus und nicht wie für eine isotrope s-Wellen-Symmetrie bei der Energielückenspannung. Die Kennlinie nähert sich mit zunehmenden Spannungswerten der normalleitenden Leitfähigkeit an. Unter der Annahme einer erweiterten s-Welle zeigt die Leitfähigkeit den gleichen qualitativen Verlauf mit einem Maximum bei Nullspannung. Die Symmetrie des Ordnungsparameters kann auf einfache Weise durch den qualitativen Kurvenverlauf unterschieden werden.

Die differentielle Leitfähigkeit in Abb. 4.13(b) zeigt ein deutliches Leitfähigkeitsminimum bei Nullspannung, das nur durch einen isotropen Ordnungsparameter hervorgerufen werden kann. Für einen möglichen (s + d)-Wellen-Mischzustand wird ein Leitfähigkeitsminimum nur bei einem dominanten *s*-Wellen-Anteil beobachtet [426]. Zur Bestimmung der Energielücke kann die steil abfallende Flanke in der dI/dU-Kennlinie herangezogen werden [427]. Das darauffolgende scharfe Minimum (Pfeile) wurde auch an klassischen NS-Kontakten beobachtet und als Ener-

³Die Beschreibungen beziehen sich auf die Temperatur T = 0.

gielückenkriterium verwendet [428]. Die resultierende Energielücke $\Delta = 11.3 \text{ mV}$ steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SNS-Punktkontakten. Unter der Annahme einer parabolischen Hintergrund-Leitfähigkeit beträgt das Verhältnis $\sigma(U = 0)/\sigma_n \approx 1.4$. Allerdings reicht der gemessene Spannungsbereich von 3Δ nicht aus, um die normalleitende Leitfähigkeit hinreichend genau zu bestimmen. Der Kurvenverlauf steht insgesamt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von S.-X. Li *et al.* [429]. In ihren Experimenten wird zur Realisierung des NS-Punktkontaktes eine angespitzte Goldnadel (Radius $\approx 5 \,\mu\text{m}$) auf die (ab)-Oberfläche eines Bi-2201 Einkristalls gedrückt. Die dI/dU-Kennlinie zeigt ebenfalls ein Minimum bei Nullspannung. Der scharfe Abfall endet bei etwa 9 mV (überdotierte Probe) und das Leitfähigkeits-

Verhältnis beträgt $\sigma(U=0)/\sigma_{\rm n} \approx 1.5$.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke Δ kann sowohl aus den Tunnelspektren als auch den Punktkontaktspektren bestimmt werden. In diesem Abschnitt werden nur Messungen an Tunnelkennlinien vorgestellt. Beispiele für Temperaturabhängigkeit der Punktkontaktspektren folgen im Kap. 4.4.

Abb. 4.14(a, b) zeigt zwei unterschiedliche I(U)- und dI/dU-Tunnelkennlinien von Bi-2212 Einkristallen bei T = 4.2 K. Der Kontakt im Teilbild (a) zeigt einen hohen Excess-Strom und die für Punktkontakte typische Struktur bei Nullspannung. Nach dem BTK-Modell führt die nicht ausreichend hohe Tunnelbarriere zu Andreev-Reflektionen und damit zu dem beobachteten Verlauf. Das dominierende Tunnelverhalten läßt auf eine Barrierenstärke Z > 1 schließen. Der Kontakt im Teilbild (b) zeigt dominantes Tunnelverhalten mit einer Barrierenstärke $Z \gg 1$. Weder das Andreev-Maximum bei Nullspannung noch ein signifikanter Excess-Strom sind zu beobachten. Beide Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen die Knie-Struktur bei $U \gtrsim U_g$ und den Dip in den differentiellen Leitfähigkeiten.

Die differentiellen Leitfähigkeiten sind in Abhängigkeit der Temperatur in den Teilbildern (c, d) dargestellt. In beiden Fällen ist eine Abnahme der Energielücke Δ mit steigender Temperatur zu erkennen. Das Andreev-Maximum nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab. Die kritische Temperatur T_c kann sehr genau aus der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U = 0, T)/\sigma_n$ bestimmt werden (vgl. Kap. 4.1.2). Die Kontakte haben Sprungtemperaturen von $T_c = 86$ K (Teilbild (c)) und $T_c = 73$ K (Teilbild (d)).

Abb. 4.15 zeigt die ausgewertete Abhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ von der Temperatur für Proben mit unterschiedlichen T_c -Werten. Die Probe mit dem höchsten T_c -Wert ist nahezu optimal dotiert, alle anderen Kennlinien wurden an unterdotierten Bi-2212 Proben gemessen. Die durchgezogenen Linien geben den theoretischen Verlauf nach der Thouless Beziehung Gl. (2.43) wieder. Deutlich ist das Schließen der Energielücken bei der kritischen Temperatur T_c zu beobachten. Die Kennlinie für die Probe mit dem höchsten T_c verläuft mit steigender Temperatur unterhalb des BCS-Verlaufs. Derartige Temperaturabhängigkeiten der Energielücken sind typisch für Kontakte unter dem Einfluß des Proximity-Effektes [315, 417, 430]. Der normalleitende Anteil in der Barriere ermöglicht nicht nur die Andreev-Reflektionen, sondern auch den Proximity-Effekt. Die gestrichelte Linie deutet den Verlauf $\Delta(T)$ an. Auch die Kennlinie mit der niedrigsten kritischen Temperatur $T_c = 59.5$ K unterliegt den leichten Einflüssen des Proximity-Effektes. Die beiden anderen $\Delta(T)$ -Verläufe lassen sich gut durch die Thouless Beziehung beschreiben. Die reduzierte Energielücke $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 6.9 \pm 0.1$ ist für alle vier Proben trotz unterschiedlicher Dotierung konstant. Kap. 4.4 behandelt ausführlich die Abhängigkeit der Energielücke von der Ladungsträgerkonzentration.



Abbildung 4.14: (a, b) I(U)- und dI/dU-Kennlinien von SIS-artigen Tunnelkennlinien (Bi-2212) bei T = 4.2 K. (c, d) Temperaturabhängigkeiten der differentiellen Leitfähigkeiten aus (a, b). Die kritischen Temperaturen sind $T_c = 86$ K (a, c) und $T_c = 73$ K (b, d).



Abbildung 4.15: Abhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ von der Temperatur T für Bi-2212 Einkristalle mit unterschiedlicher Dotierung. $T_c = 86$ K entspricht nahezu optimaler Dotierung, alle anderen Proben sind unterdotiert. Die durchgezogenen Linien geben den BCS-Verlauf wieder. Die gestrichelte Linie zeigt den $\Delta(T)$ -Verlauf unter Einfluß des Proximity-Effektes [315,417,430].

4.3 Abhängigkeit der Energielücke von der Anzahl der CuO₂-Ebenen pro Einheitszelle

Viele Hochtemperatur-Supraleiter ähneln sich in ihrer Kristallstruktur durch den schichtweisen Aufbau. Typische Beispiele sind die homologen Serien Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ $\delta}$ (BSCCO) (vgl. Kap. 3.2.1) Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (TBCCO) und HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+ δ} (HBCCO), bei denen die CuO₂-Ebenen als die zentrale Einheit für die Supraleitung angesehen werden [5,36]. Die supraleitenden Blöcke liegen nah beieinander und werden in *c*-Richtung durch halbleitende oder isolierende Blöcke separiert. Diese Zwischenblöcke fungieren als Ladungsreservoirs und übernehmen somit eine wichtige Aufgabe für die supraleitenden Eigenschaften. Für die oben genannten Supraleiter kann für eine fixe Anzahl der CuO₂-Ebenen n pro Einheitszelle die kritische Temperatur T_c über den Sauerstoffgehalt δ variiert werden. Für optimal dotierte Hochtemperatur-Supraleiter (maximale T_c -Werte) ist die Abhängigkeit $T_c(n)$ stark nichtlinear [431]. Trotz vieler theoretischer Ansätze [431–434] wurde bis heute keine Gesetzmäßigkeit für diesen Zusammenhang gefunden.}

In enger Zusammenarbeit mit Ya.G. Ponomarev wurde die Abhängigkeit der Energielücke Δ von der Anzahl der CuO₂-Ebenen n für optimal dotierte BSCCO-, TBCCO- und HBCCO-Proben untersucht [435]. Für BSCCO standen Proben mit n = 1 – 3 und für TBCCO und HBCCO mit n = 2,3 zur Verfügung. Zusätzlich konnten erstmals Tunnelexperimente an dem Supraleiter HgSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (HSCCO, n = 3) durchgeführt werden. Die Energielücken wurden durch Tunnel- und Punktkontaktspektroskopie bei T = 4.2 K bestimmt. Für die einkristallinen Proben BSCCO (n = 1,2) und TBCCO (n = 2,3) verlief der Tunnelstrom in *c*-Richtung. Die anderen Proben lagen in polykristalliner Form vor, so daß über die Richtung

80 T=42KH-2212 70 3 60 **11 |** 54 3 B-2223 50 B2212 2 dI/d U [wilkEnh U_{n} [nW] 40 54 3 $n_{AR} = 1$ B2212 30 **I**-2223 0 20 B2201 1,1 $[] [] _{5 4}$ ١, 1 10 Ø -1 ÐØ 0 0 20 40 60 80 100 02 04 08 10 06 $U[\mathbf{n}]$ $1/n_{AR}$ (b) (a)100 T=42K 100 T=42K Q 80 80 T-2223 ģ Hg1223 60 60 U_n [$\mathbf{h}\mathbf{M}$ U_n [$\mathbf{h}\mathbf{M}$ Hg1212 **T-**2212 40 40 20 20 00 00 02 04 06 08 10 02 04 06 08 10 $1/n_{A\!R}$ $1/n_{A\!\!R}$ (c) (d)

Abbildung 4.16: (a) Multiple Andreev-Reflektionen in den dI/dU-Kennlinien von optimal dotierten Hg-2212 (HBCCO, n = 2), Bi-2212 (BSCCO, n = 2) und Tl-2223 Proben (TBCCO, n = 3) bei T = 4.2 K. Die charakteristischen Spannungen $U_n = 2\Delta/en_{AR}$ werden durch die senkrechten Striche angedeutet (n_{AR} : Ordnung der Andreev-Reflektion). (b–d) U_n gegen $1/n_{AR}$ bei T = 4.2 K. Die Steigungen (durchgezogenen Linien) bestimmen die Energielückenspannung U_g . Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben.

des Tunnelstroms keine Aussage gemacht werden kann.

Abb. 4.16 zeigt zusammengefaßt die Resultate der Punktkontaktspektroskopie. In dem Teilbild (a) sind stellvertretend die differentiellen Leitfähigkeiten der SNS-artigen Kennlinien für jeweils einen Vertreter von BSCCO, TBCCO und HBCCO dargestellt. Die subharmonische Energielückenstruktur wird durch multiple Andreev-Reflektionen hervorgerufen und ist jeweils



Abbildung 4.17: I(U)- und dI/dU-Kennlinien für optimal dotierte BSCCO Proben bei T = 4.2 K. (a) Bi-2212 (n = 2); (b) Bi-2223 (n = 3).

durch die kurzen senkrechten Striche angedeutet. Die beistehenden Zahlen symbolisieren die Ordnung der Andreev-Reflektionen $n_{\rm AR}$. In den Teilbildern (b–d) sind diese charakteristischen Spannungen $U_n = 2\Delta/en_{\rm AR}$ gegen $1/n_{\rm AR}$ für jede Serie der untersuchten Hochtemperatur-Supraleiter aufgetragen. Durch die Steigung kann die Energielückenspannung $U_{\rm g}$ präzise ermittelt werden.

Die Form der Leitfähigkeitsminima bei den charakteristischen Spannungen $U_n = 2\Delta/en_{\rm AR}$ ist in allen Fällen symmetrisch. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf einen Ordnungsparameter mit dominant isotropem Verhalten. T.P. Devereaux und P. Fulde [409] haben die Strom-Spannungs-Kennlinien unter dem Einfluß von multiplen Andreev-Reflektionen und anisotropen Ordnungsparameter berechnet. In dem Fall einer *d*-Wellen-Symmetrie weisen die einzelnen Andreev-Minima in der differentiellen Leitfähigkeit eine starke Asymmetrie auf. Für eine anisotrope *s*-Wellen-Symmetrie sollen Dubletts von Andreev-Reflektionen zu beobachten sein [409]. Dieses vorhergesagte, aber nicht explizit berechnete Verhalten ist in den zwei Singularitäten der Zustandsdichte begründet. Die beiden Serien von Andreev-Reflektionen weisen Minima bei den charakteristischen Spannungen $U_{n_1} = 2\Delta_{\max}/en_{\rm AR}$ und $U_{n_2} = 2\Delta_{\min}/en_{\rm AR}$ auf.⁴

In einigen dI/dU-Charakteristiken wurde tatsächlich eine Art Aufspaltung der Andreev-Minima beobachtet. Beispielhaft ist ein solches Verhalten in der differentiellen Leitfähigkeit von Tl-2223 (TBCCO mit n = 3) zu sehen (Abb. 4.16(a)). Die Aufspaltung ist durch die Dubletts von vertikalen Strichen angedeutet. Das Minimum bei $U_n \approx 60 \text{ mV}$ ist auf eine Tl-2212 Fremdphase zurückzuführen. Die relativen Abstände der Dubletts reduzieren sich mit zunehmender Andreev-Ordnung n_{AR} . Andere Kennlinien mit einer Aufspaltung zeigten einen deutlich kleineren Abstand. Der Effekt konnte dann nur in dem ersten bis maximal zweiten Andreev-Minimum beobachtet werden. Für höhere Ordnungen scheinen die beiden Minima ineinander zu verschmelzen. In den Teilbildern (b-d) sind die Dubletts durch gleiche Symbole dargestellt. Interpretiert man diese Beobachtungen mit den Vorhersagen von T.P. Devereaux und P. Fulde bezüglich

⁴ Bezugnehmend auf Kap. 2.1 gilt: $\Delta_{\max} \equiv \Delta_0 + \Delta_1$ und $\Delta_{\min} \equiv \Delta_1$.

		$T_{\rm c}~[{\rm K}]$	$\Delta \ [{ m meV}]$	$2\Delta/k_{ m B}T_{ m c}$	Referenz
BSCCO	n = 1	25 ± 2	12.7 ± 0.5	11.8 ± 1.1	
	n = 2	86 ± 4	25 ± 1	6.7 ± 0.5	
	n = 3	110 ± 5	36 ± 1.6	7.6 ± 0.5	
TBCCO	n = 1	73	14	4.5 ± 0.4	[436]
	n = 2	104 ± 5	34 ± 1	7.6 ± 0.5	
	n = 3	118 ± 5	47.7 ± 1.4	9.4 ± 0.5	
HBCCO	n = 1	97	15	3.6	[437]
	n = 2	120 ± 5	33 ± 1	6.4 ± 0.4	
	n = 3	124 ± 5	49 ± 1.5	9.2 ± 0.5	
HSCCO	n = 3	107 ± 5	36 ± 1.5	7.8 ± 0.5	

Tabelle 4.1: Supraleitende Eigenschaften der untersuchten Hochtemperatur-Supraleiter aus Punktkontakt- und Tunnelspektroskopie an optimal dotierten Proben. Die Energielücke Δ entspricht dem Wert bei T = 4.2 K.

einer anisotropen s-Wellen-Symmetrie, so kann aus den Punktkontaktkennlinien eine mögliche Anisotropie $\Delta_{\max}/\Delta_{\min} \leq 1.1$ bei T = 4.2 K abgeschätzt werden [435]. Eine andere Erklärung der doppelten Andreev-Struktur ist eine Phasenunreinheit im Kontakt. Kleine Regionen mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration können andere Energielückenwerte hervorrufen. Die Folge sind zwei Serien von multiplen Andreev-Reflektionen in der dI/dU-Kennlinie.

Die Ergebnisse der Punktkontaktspektroskopie werden durch Tunnelkennlinien bestätigt. Stellvertretend sind in Abb. 4.17 die I(U)- und dI/dU-Kennlinien für optimal dotierte Bi-2212 (Teilbild (a)) und Bi-2223 Proben (Teilbild (b)) bei T = 4.2 K dargestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen einen SIS-artigen Verlauf. In beiden Kennlinien ist bei Nullspannung ein Josephsonstrom zu beobachten. Die Energielückenstruktur ist deutlich an den lokalen Leitfähigkeitmaxima zu erkennen, an denen die Energielückenspannung U_g abgelesen werden kann. Da die Maxima sehr ausgeprägt und scharf sind, ist der Fehler bei der Bestimmung von U_g bei T = 4.2 K vernachlässigbar. Weiterhin fallen in den differentiellen Leitfähigkeiten kleine Feinstrukturen bei Spannungen $|U| < U_g$ auf. Diese werden ausführlich in Kap. 4.6 behandelt.

Die Resultate der Punktkontakt- und Tunnelspektroskopie sind in der Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die fehlenden Daten für TBCCO (n = 1) und HBCCO (n = 1) wurden zur Vervollständigung der Literatur entnommen [436, 437]. Zur Überprüfung einer n-Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften, sind in Abb. 4.18 die kritischen Temperaturen T_c und die Energielücken Δ bei T = 4.2 K gegen die Anzahl der CuO₂-Ebenen n aufgetragen.

Die kritische Temperatur T_c zeigt den bekannten nicht trivialen Verlauf gegen n für alle drei Hochtemperatur-Supraleiter-Familien BSCCO, TBCCO und HBCCO [431]. Es kann keine einfache Gesetzmäßigkeit gefunden werden, die den qualitativen Kurvenverlauf der dargestellten Kuprat-Supraleiter beschreibt. Die durchgezogenen Linien entsprechen keiner Theorie, sondern deuten lediglich den Kurvenverlauf an. Auf der anderen Seite zeigt die Energielücke Δ bei T = 4.2 K eine lineare Abhängigkeit von der Anzahl der CuO₂-Ebenen n für optimal dotierte Proben. Die durchgezogenen Linien entspechen linearen Regressionsgeraden mit den Steigungen $d\Delta/dn = 16$ meV (TBCCO und HBCCO) und $d\Delta/dn = 12.25$ meV (BSCCO).

In Tabelle 4.1 sticht besonders die stark erhöhte reduzierte Energielücke $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ von Bi-



Abbildung 4.18: Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Anzahl der CuO₂-Ebenen n für optimal dotierte BSCCO-, TBSSO-, HBCCO- und HSCCO-Proben. (a) kritische Temperatur T_c (durchgezogene Linien verdeutlichen den Kurvenverlauf); (b) Energielücke Δ bei T = 4.2 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen linearen Regressionsgeraden.

2201 hervor. Zusammen mit Abb. 4.18(a) deutet dieses Ergebnis auf eine stark reduzierte kritisiche Temperatur T_c . Die Abhängigkeit $\Delta(n)$ für BSCCO zeigt, daß die Energielücke für den Einschichter Bi-2201 ihrem optimalen Wert entspricht. Ob T_c durch die Kationendotierung oder andere Einflüsse reduziert wird, ist bis heute unklar. Reine Bi-2201 Proben ohne Fremdatomdotierung zeigen noch kleinere T_c -Werte von maximal 13 K bei einer Übergangsbreite von etwa 6 K [438]. Einige Autoren glauben, daß die maximale kritische Temperatur von Bi-2201 etwa 60 K betragen sollte [431].

Obwohl sich die kritischen Temperaturen von TBCCO und HBCCO bei gleicher Anzahl der CuO₂-Ebenen n deutlich voneinander unterscheiden, zeigen sowohl Tabelle 4.1 als auch Abb. 4.18(b) eine überraschend gute Übereinstimmung in den Energielückenwerten. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Größe der Energielücke Δ in optimal dotierten Proben vollständig durch die physikalischen Eigenschaften von Modulen kontrolliert wird, die aus den supraleitenden Multilagen und den angrenzenden BaO-Ebenen aufgebaut sind [435].⁵ Wenn die benachbarten Ebenen der CuO₂-Blöcke⁶ tatsächlich diese wichtige Rolle übernehmen, so muß eine Substitution von Ba durch isovalente Sr-Kationen in TBCCO und HBCCO eine signifikante Auswirkung auf die hier untersuchten supraleitenden Eigenschaften haben und denen von BSCCO ähneln.

In der Literatur findet man bislang nur Ergebisse an teilsubstituierten HgBa_{2-x}Sr_xCuO_{4+ δ} Proben mit x \leq 0.45 [439–441]. Diese zeigen bereits eine Reduzierung der kritischen Temperatur T_c mit zunehmender Sr-Konzentration. Aufgrund der kleineren Sr-Atome verändert sich die Kristallstruktur. Mit anwachsendem Sr-Gehalt verkürzen sich die *a*- und *c*-Achsen [440]. A.

⁵Zur Veranschaulichung sei auf die Kristallstruktur in Abb. 3.11 auf Seite 75 verwiesen. Substitution von Bi durch Tl und Sr durch Ba liefert die Kristallstruktur von TBCCO.

⁶ Als CuO₂-Block wird die Einheit bestehend aus CuO₂- und Ca-Ebenen bezeichnet.



Abbildung 4.19: (a) dI/dU-Kennlinie einer optimal dotierten HSCCO-Probe (n = 3) bei T = 4.2 K. Die kurzen vertikalen Striche und die beistehenden Ziffern deuten die charakteristischen Spannungen U_n und die Ordnungen $n_{\rm AR}$ der multiplen Andreev-Reflektionen an. Die schattiert hinterlegte Struktur ist auf eine HSCCO-Fremdphase mit n = 2 zurückzuführen. (b) U_n gegen $1/n_{\rm AR}$ bei T = 4.2 K für drei verschiedene Punktkontakte. Die Regressionsgerade bestimmt die Energielückenspannung $U_{\rm g}$.

Krapf ist es erstmals gelungen, das System $HgBa_{2-x}Sr_xCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ mit $x \leq 2$ zu synthetisieren [362]. Zur Verifizierung der oben aufgestellten Hypothese konnten erstmals Tunnelexperimente an dem vollständig substituierten Material $HgSr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (HSCCO mit n = 3) durchgeführt werden. Die Ergebnisse für eine optimal dotierte Probe sind in Abb. 4.19 dargestellt (T = 4.2 K).

Das Teilbild (a) zeigt die charakteristische Punktkontaktstruktur in der differentiellen Leitfähigkeit. Die kurzen vertikalen Striche deuten die Spannungen U_n der multiplen Andreev-Reflektionen an. Die beistehenden Ziffern geben deren Ordnung wieder. Die schattiert hinterlegten Minima bei $|U| \approx 55 \text{ mV}$ sind auf eine HgSr₂CaCu₂O₆-Fremdphase (HSCCO mit n = 2) zurückzuführen. Die Energielückenspannung kann wiederum präzise aus der in Teilbild (b) gewählten Auftragung ermittelt werden. Die resultierende Energielücke $\Delta = (36 \pm 1.5) \text{ meV}$ entspricht genau dem Wert für optimal dotierte Bi-2223 Proben (vgl. Tabelle 4.1). Auch die kritische Temperatur $T_c = (107 \pm 5)$ K hat sich auf den typischen Bi-2223 Wert reduziert. Die HSCCO-Resultate sind zum direkten Vergleich in Tabelle 4.1 und in Abb. 4.18 eingetragen. Die gute Übereinstimmung der supraleitenden Eigenschaften der Dreischichter HSCCO und BSCCO bestätigt die Hypothese.

Die Experimente an HSCCO zeigen deutlich den Einfluß der BaO- oder SrO-Ebenen auf die supraleitenden Eigenschaften. Der genaue physikalische Hintergrund ist allerdings noch unklar. Aufgrund der Isovalenz von Ba und Sr spielt sicherlich die Modifikation der Kristallstruktur eine wichtige Rolle. Im Fall von HSCCO sind die Module bestehend aus den SrO-Ebenen und den zentralen CuO₂-Blöcken in *c*-Richtung verkürzt worden. Auf der anderen Seite kann eine vollständige Sr-Substitution durch Ba in dem BSCCO-System neue theoretische Phasen Bi₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (BBCCO) hervorbringen, bei denen die Energielücken Δ und kritischen Temperaturen T_c nahe den TBCCO- und HBCCO-Werten kommen sollten [435]. Bislang



Abbildung 4.20: Reduzierte Energielücken $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ gegen die kritische Temperatur $T_{\rm c}$ für unterschiedliche Hochtemperatur-Supraleiter. Die offenen Symbole zeigen die Daten aus Tabelle 4.1. Die gefüllten Symbole sind die zusammengefaßten Resultate aus der Referenz [87] für unterschiedliche Supraleiter und Meßmethoden: Quadrate — STM-Messungen; Kreise — Bruchkontakte (BJ); aufrechte Dreiecke — Punktkontakte (PC) und umgekehrte Dreiecke — winkelaufgelöste Photoemissions-Messungen (ARPES).

ist es noch niemandem gelungen, einen Vertreter der BBCCO-Familie stabil zu synthetisieren [362], um diese Vorhersagen zu überprüfen.

Ein weiterer Trend der Hochtemperatur-Supraleiter kann aus der Tabelle 4.1 abgelesen werden. Mit wachsender Anzahl der CuO₂-Ebenen n erhöhen sich die reduzierten Energielücken $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ stetig. Die einzige Ausnahme bildet Bi-2201, was aber auf die zu niedrige kritische Temperatur $T_{\rm c}$ zurückzuführen ist. Um die verschiedenen Kuprat-Supraleiter untereinander vergleichen zu können, ist in Abb. 4.20 die reduzierte Energielücke gegen die kritische Temperatur aufgetragen. Die Abbildung zeigt zusätzlich (gefüllte Symbole) die von J.Y.T. Wei *et al.* [87] zusammengefaßten Ergebnisse. Die einzelnen Referenzen für die verschiedenen Datenpunkte sind ihrem Artikel zu entnehmen. Die Ergebnisse wurden durch unterschiedliche Meßmethoden erzielt. Im Detail symbolisieren die Quadrate STM-Experimente, die Kreise Bruchkontaktspektroskopie, die aufrechten Dreiecke (Spitze nach oben) Punktkontaktspektroskopie und die umgekehrten Dreiecke (Spitze nach unten) winkelaufgelöste Photoemissions-Messungen (ARPES). Der untersuchte Supraleiter steht jeweils neben dem Symbol. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse aus Tabelle 4.1. Zur deutlicheren Unterschiedung sind die beistehenden Akronyme unterstrichen.

In Abb. 4.20 ist der deutliche Trend der größer werdenden reduzierten Energielücke $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ mit zunehmender Sprungtemperatur $T_{\rm c}$ zu erkennen. Die durchgezogene Linie stellt eine lineare Regressionsgerade mit dem BCS-Grenzfall $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 3.54$ für $T_{\rm c} \rightarrow 0$ dar. Mit anwachsender kritischer Temperatur $T_{\rm c}$ entfernt sich das Verhältnis $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ immer mehr vom theoretischen BCS-Wert für schwach koppelnde Supraleiter. Unter der Annahme einer starken Kopplung liegen die reduzierten Energielücken in einem Bereich $\approx 3.6 - 5.2$ [442]. Höhere Werte sind nicht möglich. Welcher Mechanismus auch immer zu der drastischen $T_{\rm c}$ -Erhöhung der Hochtemperatur-Supraleiter führt, scheint auch für das Entfernen von dem BCS-Verhalten verantwortlich zu sein [87]. Der dargestellte Zusammenhang kann eine wichtige Rolle zum Verständnis der Hochtemperatur-Supraleiter spielen.

4.4 Variation der Energielücke mit der Löcherkonzentration

In der Literatur wird derzeit das Skalierungsverhalten der Energielücke Δ mit dem Dotierungsgrad kontrovers diskutiert. In STM-Experimenten an Bi-2212 Proben wird sowohl eine Zunahme der Energielücke mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration beobachtet [272–274, 444], als auch ein Skalierungsverhalten ähnlich der kritischen Temperatur T_c [251]. Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ für unterdotierte Proben wird in diesen Experimenten ebenfalls unterschiedlich bewertet. N. Miyakawa *et al.* [272, 274] demonstrieren das gewohnte Schließen der Energielücke bei $T = T_c$. Auf der anderen Seite meinen Ch. Renner *et al.* [445], daß die supraleitende Energielücke temperaturunabhängig ist und bei der kritischen Temperatur in eine *Pseudoenergielücke*⁷ Δ_p übergeht.

G. Deutscher [448,449] beschreibt die Pseudoenergielücke Δ_p als die halbe Bindungsenergie inkohärenter Cooperpaare, die nicht zur Supraleitung beitragen. Die supraleitende Energielücke $\Delta_s \equiv \Delta$ entspricht der Kohärenzenergie im üblichen Sinne. Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen und Einteilchen-Tunnelexperimente sollen insensitiv gegenüber der Phasenkohärenz sein und deswegen vorzugsweise Δ_p abbilden. Die Josephson-Effekte stützen sich auf die Phasenkohärenz und messen daher Δ_s . Weiter geht G. Deutscher davon aus, daß die supraleitende Energielücke Δ_s auch in Raman-Streuexperimenten und in den Andreev-Reflektionen von Punktkon-



⁷ Eine detaillierte Betrachtung der Pseudoenergielücke ist in den ausführlichen Referenzen [446, 447] gegeben.

Abbildung 4.21: (a) Abhängigkeit der *c*-Achsenlänge von der tatsächlichen La-Konzentration x in $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ Proben (Kreise: [376]; Quadrate: [377]; Dreiecke: [443]). Die durchgezogene Linie entspricht einer Regressionsgeraden für alle Datenpunkte. Die grauen Rechtecke markieren die Dotierungsbereiche der charakterisierten Proben. (b) Typische R(T)-Kennlinien an ungebrochenen Bi-2201 Einkristallen für unterschiedliche Dotierungsbereiche (siehe Legende).

takten nachzuweisen ist [448]. Andere theoretische Ansätze zeigen, daß eine Pseudoenergielücke auch zu Andreev-Strukturen oberhalb der kritischen Temperatur T_c führen kann [450]. Bis heute sind jedoch noch nie Signaturen von Andreev-Reflektionen in den Kennlinien oberhalb von T_c beobachtet worden [451]. Ob die Ergebnisse von Ch. Renner *et al.* [445] tatsächlich auf die Existenz einer Pseudoenergielücke Δ_p zurückzuführen sind oder einen anderen Ursprung haben, ist ebenfalls ungewiß.

Zur Analyse der unterschiedlichen Ergebnisse und Modellvorstellungen wurden Bi-2201 Einkristalle in unterschiedlichen Dotierungsbereichen mittels Bruchkontaktspektroskopie untersucht [452]. Der Einschichter Bi-2201 ist aufgrund seiner niedrigen kritischen Temperatur T_c besonders geeignet, die supraleitenden und normalleitenden Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen. Zwar gibt es Hinweise auf eine Pseudoenergielücke in unterdotierten Bi-2201 Proben [354,453], aber bislang wurden noch keine detaillierten Tunnelexperimente über einen breiten Dotierungsbereich durchgeführt.

Im Bi₂Sr_{2-x}La_xCuO_{6+ δ} System wird das gesamte Dotierungsspektrum durch die La-Substitution für Sr abgedeckt, ohne die Kristallstruktur signifikant zu schädigen [356,362–364]. Im folgenden wird zur Vereinfachung der Schreibweise ebenfalls das Akronym Bi-2201 verwendet. Das Einbringen von dreiwertigem La³⁺ für zweiwertiges Sr²⁺ reduziert die Löcherkonzentration in den CuO₂-Ebenen. Der Dotierungsgrad beeinflußt die *c*-Achsenlänge und kann somit indirekt darüber kontrolliert werden [376, 377, 443]. Abb. 4.21(a) zeigt diesen Sachverhalt. Der optimal dotierte Bereich liegt bei einer tatsächlichen⁸ La-Konzentration $0.3 \leq x \leq 0.4$ vor (hellgrau schattierter Bereich). In diesem kleinen Bereich weisen die Proben die maximalen T_c -Werte auf. Weniger La-Gehalt charakterisiert den überdotierten Bereich und dementsprechend mehr





Abbildung 4.22: (a) Punktkontakt I(U)- und dI/dU-Kennlinie eines optimal dotierten Bi-2201 Einkristalls bei T = 4.2 K. Die gestrichelten Linien deuten die charakteristischen Spannungen U_n der multiplen Andreev-Reflektionen an. (b) dI/dU-Tunnelkennlinien einer optimal dotierten Bi-2201 Probe bei T = 4.2 K.

La-Gehalt den unterdotierten Bereich. Die Bruchkontaktspektroskopie wurde an Bi-2201 Einkristallen durchgeführt, deren Dotierungsbereiche durch die grauen Rechtecke markiert werden. Das Teilbild (b) zeigt die typischen R(T)-Kennlinien für unterdotierte (Kurve 1), überdotierte (Kurve 2) und optimal dotierte (Kurve 3) Bi-2201 Proben.

In Kap. 4.3 wurde bereits auf die Energielückenwerte von optimal dotierten Bi-2201 Proben eingegangen. Abb. 4.22 zeigt vergleichend die Kennlinien für einen Punktkontakt (a) und einen Tunnelkontakt (b) bei T = 4.2 K. Die aus den multiplen Andreev-Reflektionen berechnete Energielücke $\Delta = (12.5 \pm 0.5)$ meV stimmt mit dem Wert $\Delta = (12 \pm 1)$ meV aus der Tunnelcharakteristik überein. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die Kennlinien der charakterisierten Bi-2201 Einkristalle sehr viel öfter Punktkontaktverhalten als SIS-artige Tunnelstrukturen zeigten. Zusätzlich zeigen die Tunnelkennlinien oftmals eine reduzierte Energielücke, die auf verminderte supraleitende Eigenschaften des Kontaktes schließen lassen. Diese können durch Oberflächenschädigungen (z.B. Sauerstoffdefizit) oder auch durch den Einfluß des Proximity-Effektes begründet sein [354]. Daß die eher normalleitende Barriere durch das zusätzliche Lanthan verursacht wird, kann aus Bruchkontaktexperimenten an La-dotierten Bi-2212 ausgeschlossen werden [84]. Hier werden genauso häufig SIS-artige Tunnelkennlinien wie in nicht La-dotierten Bi-2212 Einkristallen beobachtet.

Abb. 4.23 faßt die Ergebnisse der Punktkontaktspektroskopie bei T = 4.2 K an überdotierten (Teilbild (a, b)) und unterdotierten (Teilbild (c, d)) Bi-2212 Proben zusammen. Die gestrichelten Linien in den Teilbildern (a, c) markieren erneut die Spannungspositionen U_n der Andreev-Minima in den I(U)-Kennlinien. Die Energielückenspannung $U_g = 2\Delta/e = n_{\rm AR}U_n$ kann für jede Probe präzise aus der Regressionsgeradensteigung in den Teilbildern (b, d) bestimmt werden. Die resultierenden Energielücken Δ sind zusammen mit den kritischen Temperaturen T_c jeweils den Legenden zu entnehmen. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Trend von kleiner werdenden Energielücken mit abnehmenden T_c -Werten. Insbesondere widerspricht dieses Verhalten im unterdotierten Bereich den STM-Ergebnissen von N. Miyakawa *et al.* [272–274], bestätigt aber die Beobachtungen von A. Matsuda *et al.* [251]. Das Skalierungsverhalten der Energielücke Δ mit der Ladungsträgerkonzentration steht im Einklang mit den Modellvorstellungen von G. Deutscher [448].

Die Form der Andreev-Minima in den dI/dU-Kennlinien bleibt sowohl im unterdotierten als auch überdotierten Bereich symmetrisch und ähnelt der von optimal dotierten Proben. Eine Variation der Ladungsträgerkonzentration führt in dem untersuchten Dotierungsbereich nicht zu einer signifikanten Änderung der Symmetrie des Ordnungsparameters. Die symmetrische Form läßt auf einen dominanten isotropen Ordnungsparameteranteil (s-Welle) in diesen Dotierungsbereichen schließen.

Die Temperaturabhängigkeit der Punktkontaktkennlinien gibt weitere Aufschlüsse über das $\Delta(T)$ -Verhalten und die Existenz einer möglichen Pseudoenergielücke. Das erste Andreev-Minimum $(n_{AR} = 1)$ kann oftmals in den dI/dU-Kennlinien bis nahe der kritischen Temperatur T_c beobachtet werden [452]. Die Spannungsposition $U_1 = 2\Delta/e$ der ersten Andreev-Reflektion spiegelt das Temperaturverhalten der Energielücke $\Delta(T)$ wider. Abb. 4.24 zeigt exemplarisch die Temperaturabhängigkeit der dI/dU-Kennlinien einer überdotierten (Teilbild (a)) und unterdotierten (Teilbild (c)) Bi-2201 Probe. Die Auswertungen der Andreev-Reflektionen in den Teilbildern (b, d) zeigen deutlich das Schließen der Energielücke bei $T = T_c$ für alle überund unterdotierten Proben. Die gestrichelten Linien entsprechen dem $\Delta(T)$ -Verlauf nach der BCS-Theorie. Die R(T)-Kennlinien dienen dem Vergleich der kritischen Temperaturen T_c . Die Energielücke der optimal dotierten Proben zeigt dasselbe Temperaturverhalten, wird hier aber nicht dargestellt.



Abbildung 4.23: Punktkontaktkennlinien bei T = 4.2 K an überdotierten (a, b) und unterdotierten (c, d) Bi-2201 Einkristallen. Die gestrichelten Linien entsprechen den charakteristischen Spannungen U_n der multiplen Andreev-Reflektionen. (a): $T_c = 19$ K; (c): $T_c = 17$ K. Die Steigungen der Regressionsgeraden (b, d) entsprechen den Energielückenspannungen $U_g = 2\Delta/e$.

Nach G. Deutscher [448] beweist das Schließen der Energielücke Δ bei $T = T_c$, daß es sich bei allen beobachteten Energielücken um supraleitende Energielücken Δ_s und nicht Pseudoenergielücken Δ_p handelt. Diese Aussage bezieht sich auf den gesamten untersuchten Dotierungsbereich. Für keine der charakterisierten Proben wurde eine Andreev-Signatur oberhalb der kritischen Temperatur $T > T_c$ in den Kennlinien beobachtet, die auf eine mögliche Pseudoenergielücke zurückzuführen wäre [450].

Die Ladungsträgerkonzentartion p der Proben kann indirekt aus der kritischen Tempera-



Abbildung 4.24: (a, c) Temperaturabhängigkeit der dI/dU-Punktkontaktkennlinien von Bi-2201 Einkristallen: (a) überdotierte Probe ($T_c = 15 \text{ K}$); (c) unterdotierte Probe ($T_c = 19 \text{ K}$). (b, d) Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ und des Widerstandes R(T) für (b) überdotierte und (d) unterdotierte Bi-2201 Proben. Die gestrichelten Linien entsprechen der BCS-Theorie.

tur $T_{\rm c}$ bestimmt werden. J.L. Tallon *et al.* [359, 454] geben eine empirische Abhängigkeit der kritischen Temperatur $T_{\rm c}$ von der Ladungsträgerkonzentration p an:

$$\frac{T_{\rm c}}{T_{\rm c}^{\rm max}} = 1 - 82.6 \left(p - p_{\rm opt}\right)^2. \tag{4.2}$$

Dabei beschreibt p_{opt} die optimale Ladungsträgerkonzentration für die maximale kritische Temperatur T_{c}^{max} . Die parabelförmige Abhängigkeit scheint mit $p_{\text{opt}} = 0.16$ für alle Kuprat-Supra-



Abbildung 4.25: Abängigkeit der Energielücke (Kreise) bei T = 4.2 K und der reduzierten Energielücke (Dreiecke) von der normierten Löcherkonzentration p/p_{opt} . Die durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf der kritischen Temperatur T_c nach Gl. (4.2). Die gestrichelten Linien deuten die $2\Delta/k_BT_c$ -Konstanz an. (a) Bi-2201; (b) Bi-2212.

leiter allgemeingültig zu sein [454]. Voraussetzung zur p-Bestimmung aus der gemessenen kritischen Temperatur T_c ist allerdings das Wissen, ob die Probe unterdotiert oder überdotiert ist. Prinzipiell ist dies aber aus dem Herstellungsprozeß bekannt.

Abb. 4.25 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_c , der Energielücke Δ und der reduzierten Energielücke $2\Delta/k_BT_c$ von der normierten Löcherkonzentration p/p_{opt} . Das Teilbild (a) zeigt die hier detailliert beschriebenen Ergebnisse von Bi-2201 Einkristallen und das Teilbild (b) die mittels Bruchkontaktspektroskopie erzielten Resultate von Bi-2212 Proben⁹ [455]. Die durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf nach Gl. (4.2) mit $T_c^{max} = (25 \pm 2)$ K für Bi-2201, bzw. $T_c^{max} = (92 \pm 2)$ K für Bi-2212 und $p_{opt} = 0.16$. Um alle drei Größen in einem Diagramm abzubilden, ist in Abb. 4.25(b) auf die besondere Skalierung von $0.3 \cdot T_c$ und Δ zu achten. Die gefüllten Kreise entsprechen den Energielückenwerten 2Δ (Bi-2201) bzw. Δ (Bi-2212) bei T = 4.2 K und die gefüllten Dreiecke geben die reduzierte Energielücke $2\Delta/k_BT_c$ bei T = 4.2 K wieder.

Die Energielücke von Bi-2201 und Bi-2212 hat ein Maximum bei optimaler Ladungsträgerkonzentration p. Sie skaliert in gleicher Weise wie die kritische Temperatur T_c . Daraus resultiert eine innerhalb der Fehlergrenzen über den gesamten Dotierungsbereich konstante reduzierte Energielücke $2\Delta/k_BT_c = 12.5 \pm 2$ für Bi-2201, bzw. $2\Delta/k_BT_c = 6.9 \pm 0.5$ für Bi-2212. In der Abb. 4.25 wird dies durch die gestrichelten Linien hervorgehoben. Der hohe $2\Delta/k_BT_c$ -Wert von Bi-2201 wurde bereits in Kap. 4.3 diskutiert und ist durch die eher zu niedrige kritische Temperatur T_c begründet, die sich über den gesamten Bereich der Ladungsträgerkonzentration erstreckt [452].

Das in Abb. 4.25 gezeigte Verhalten ist für Bi-2201 und Bi-2212 qualitativ gleich. Die Ergebnisse der Bi-2212 Einkristalle stammen vorzugsweise von Tunnelkennlinien. Abb. 4.14 und

⁹ Die Messungen wurden an reinen und La-dotierten Bi-2212 Einkristallen durchgeführt.



Abbildung 4.26: I(U)- und dI/dU-Kennlinien eines SISIN-Kontaktes in einem unterdotierten Bi-2212 Einkristall ($T_c = 65$ K). (a) T = 4.2 K; (b) Temperaturabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit.

Abb. 4.15 in Kap. 4.2.3 zeigen die Daten ausführlich. Da das Schließen der Energielücke nach G. Deutscher einer supraleitenden Energielücke gleichzusetzten ist, widerlegen die Bruchkontaktexperimente an Bi-2212 Einkristallen seine Vorstellung, daß die Tunnelspektroskopie nur die Pseudoenergielücke mißt. Auf der anderen Seite wurde auch an unterdotierten Probe keine Signatur der Pseudoenergielücke Δ_p in den Tunnelspektren oberhalb der kritischen Temperatur beobachtet.

Abb. 4.26 zeigt die I(U)- und dI/dU-Kennlinien eines unterdotieren Bi-2212 Einkristalls. Die kritische Temperatur $T_c = 65$ K kann aus der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit ermittelt werden. Die ausgeprägten Leitfähigkeitsmaxima deuten auf eine Energielückenspannug $U_g = 57.9$ mV hin. Daraus würde sich eine reduzierte Energielücke $2\Delta/k_BT_c = 10.4$ berechnen. In der differentiellen Leitfähigkeit sind deutliche Schultern bei den Spannungen $|U| \approx 39$ mV zu beobachten. Die numerisch berechneten Tunnelkennlinien in Kap. 2.3.4 zeigen ähnliche Schultern für SIS-Kontakte mit hoher Energieunschärfe Γ . Die beobachtete Spannungsposition stimmt aber nicht mit dem theoretischen Wert $U_g/2$ überein. Unter der Annahme einer SISIN-Geometrie entspricht die Energielückenspannug $U_g = 3\Delta$ und die Schulter liegt bei $U = 2\Delta$. Die experimentellen Daten können durch diese Annahme genau beschrieben werden. Aus der Energielücke $\Delta = 19.3$ meV berechnet sich das Verhältnis $2\Delta/k_BT_c = 6.9$ und stimmt mit den anderen Ergebnissen überein. Die Abb. 4.26(b) zeigt die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit sind zu beobachten.

Die SISIN-Geometrie ist durch einen Stapelkontakt 10 aus zwei Einzelkontakten zu erklären,

wobei die Supraleitung in einer der äußeren Lagen unterdrückt ist. Dies kann entweder durch mechanische Beschädigung beim Brechen oder Sauerstoffverlust an der Kontaktoberfläche hervorgerufen werden. Abschließend sei angemerkt, daß Stapelkontakte mit niedriger Kontaktanzahl ($n \leq 3$) sehr häufig in stark unterdotierten Proben beobachtet wurden. Gleiche Beobachtungen wurden auch von Ya.G. Ponomarev gemacht [84]. Mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration p vergrößert sich die Ladungsabschirmlänge μ^* . Dadurch kann das elektrische Feld eines intrinsischen SIS-Kontaktes in den benachbarten Kontakt eindringen und dort die supraleitende Phase beeinflussen [456]. Die Folge sind zwei gekoppelte SIS-Kontakte, die sich wie ein Stapelkontakt verhalten. Das könnte die hohen Energielückenwerte in den STM-Experimenten an unterdotierten Proben erklären.

4.5 Stapelkontakteffekte

Die Tunnelspektroskopie stellt eine der wichtigsten Meßmethoden zur Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters von Hochtemperatur-Supraleitern dar. Dabei ist es offensichtlich, daß die Kontaktqualität direkt die Tunnelkennlinien beeinflußt. Für künstlich hergestellte Tunnelkontakte gibt es unterschiedliche Faktoren, die zu einer Verfälschung der Kennlinien führen können. Das sind beispielsweise Schädigungen der Probenoberfläche, die zu Sauerstoffverlust führen können, oder eine imperfekte Barriere selbst. Die resultierenden Abweichungen der Tunnelcharakteristiken vom intrinsischen Verhalten können zu einer Fehlinterpretation der Meßdaten führen.

Unter Ausnutzung des intrinsischen Josephson-Effekts ermöglicht die spezielle Schichtstruktur von $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ tunnelspektroskopische Untersuchungen an einer Serie von Kontakten in c-Richtung. Die Grundlagen der sogenannten Stapelkontakte wurden bereits in Kap. 3.1.4 diskutiert. Die intrinsischen Stapelkontakte in diesem Hochtemperatur-Supraleiter sollten somit die saubersten und qualitativ hochwertigsten Tunnelkontakte darstellen. Voraussetzung ist selbstverständlich eine homogene Kristallstruktur ohne Stapelfehler oder Fremdphasenwachstum in dem Stapelkontaktbereich. Trotz dieser vermeintlich hoch qualitativen Kontakte sind die Aussagen über die Symmetrie des Ordnungsparameters in der Literatur widersprüchlich [315, 335, 457, 458].

4.5.1 Scharfe Energielückenstruktur bei diskreten hohen Spannungen

Die Bruchkontakttechnik ermöglicht nicht nur das Messen von Einzelkontakten, sondern unter bestimmten Umständen können auch Stapelkontakte untersucht werden. Die Bruchgeometrie von BSCCO-Einkristallen wurde gesondert in Kap. 3.2.3 behandelt. Charakteristisch für dieses Material ist ein treppenartiger Bruch, wie ihn Abb. 3.16 auf Seite 81 zeigt. Keine der unter dem Mikroskop betrachteten Bruchkanten zeigte eine planare Oberfläche. Kleine BSCCO-Fragmente zwischen den beiden Hauptbruchteilen des Einkristalls können zu einer Stapelkontaktgeometrie mit Tunnelstrom in c-Richtung führen [78, 459]. Die angrenzenden Hauptbruchteile arbeiten dann als supraleitende Elektroden. Jüngste STM-Messungen an frisch gespaltenen Bi-2212 Oberflächen zeigen eine Submikrostruktur, die sich terrassenförmig ausbreitet [460, 461]. Die Ausdehnung in (ab)-Richtung erstreckt sich bis zu 1000 nm und die Höhe beträgt immer Vielfache der halben c-Achsenlänge, die gerade einem intrinsischen Josephson-Kontakt entspricht. Eine solche Terrasse im Bruch realisiert ebenso die Stapelkontaktgeometrie.

 $^{^{10}\,\}mathrm{Stapelkontakte}$ werden ausführlich in Kap. 4.5 behandelt.



Abbildung 4.27: I(U)-Charakteristik eines optimal dotierten Bi-2212 Einkristalls bei 4.2 K. Die Verästelungen und die hohen Energielückenwerte geben Hinweise auf vorliegende Stapelkontakte. Die Pfeile deuten die Stromrichtungen an.

Abb. 4.27 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien von zwei SIS-artigen Kontakten an optimal dotierten Bi-2212 Einkristallen bei T = 4.2 K. Die Pfeile geben die Stromrichtungen während der Messungen an. Insgesamt ist jeweils eine Stromhysterese dargestellt. Neben dem ausgeprägten DC-Josephsonstrom ist die Signatur der Energielücke deutlich im Quasiteilchenast für abnehmende Ströme zu erkennen. Im Teilbild (a) ist das Zurückbiegen der I(U)-Kennlinie ein deutliches Indiz für Selbstheizeffekte im Kontakt. Auf der anderen Seite zeigt die Kurve im Teilbild (b) einen nahezu senkrechten Anstieg an dieser Stelle ehe sie auf den resistiven Ast springt. Die hohen Energielückenspannungen in den beiden Kennlinien von etwa 190 mV und 165 mV sind für einen Einzelkontakt viel zu groß und können nur durch einen Stapelkontakt erklärt werden. Die Verästelung unterhalb des Energielückenmerkmals ist ein weiteres Indiz für einen Stapelkontakt. Diese charakteristische Struktur kann auf den intrinsischen Josephson-Effekt zurückgeführt werden.

Eine Bestimmung der intrinsischen Kontaktanzahl durch Abzählung der kleinen Quasiteilchenäste ist nur schwer möglich. Im Teilbild (a) sind unter Vernachlässigung des ersten kleinen Astes bei etwa 25–30 mV insgesamt n = 4 Quasiteilchenäste bei zunehmenden Strom |I| zu beobachten. Der daraus resultierende Energielückenwert von $2\Delta = eU_{\rm gn}/n = 47.5$ meV ist im Vergleich zu den an Einzelkontakten ermittelten Werten und Literaturangaben von $2\Delta \approx 50$ meV für optimal dotierte Bi-2212 Proben etwas zu klein. Dies ist aber durchaus verständlich, wenn man die Heizeffekte in der I(U)-Kennlinie berücksichtigt, die zu einer Reduzierung der temperaturabhängigen Energielücke $\Delta(T)$ führen. Für den Stapelkontakt in Abb. 4.27(b) kann keine solche Abschätzung sinnvoll vorgenommen werden. Die einzelnen Äste in der Strom-Spannungs-Charakteristik sind weder äquidistant, noch läßt sich die Energielückenspannung von $U_{\rm gn} \approx 165$ mV als ganzzahliges Vielfaches von $2\Delta/e \approx 50$ mV beschreiben. In der Abbildung sind mindestens $n \geq 5$ resistive Äste ablesbar,¹¹ die zu einer vergleichsweise kleinen Energielücke $2\Delta \leq 33 \text{ meV}$ führen.

Die Interpretation der experimentellen Daten von Stapelkontakten mit niedrigen normalleitenden Widerständen R_n pro Kontakt wird oftmals durch Nichtgleichgewichtseffekte erschwert [78]. M. Suzuki and K. Tanabe [58] haben gezeigt, daß Heizeffekte an SIS-Kontakten aus Supraleitern mit reiner *d*-Wellen-Symmetrie zu einem steilen Anstieg in der Strom-Spannungs-Kennlinie führen können. Fälschlicherweise kann dieser dann als Indiz für eine *s*-Wellen-Symmetrie gedeutet werden, für die ein steiler Anstieg im Quasiteilchenast ebenfalls charakteristisch wäre. In diesen Fällen führt die falsch abgelesene Energielückenspannung zu einer Unterbestimmung der reduzierten Engielücke $2\Delta/k_BT_c$.

Für die Bruchkontakte in Abb. 4.27 betragen die normalleitenden Widerstände der Stapelkontakte $R_n^{\text{stack}} = nR_n \approx 40 \,\Omega$ für Teilbild (a) und $R_n^{\text{stack}} \approx 150 \,\Omega$ für Teilbild (b). Damit liegen sie etwa eine Größenordnung über denen von künstlich hergestellten Stapelkontakten, wie sie in Kap. 3.1.4 vorgestellt wurden. Insgesamt ist die effektive Kontaktfläche immer noch zu groß, um Selbstheizeffekte zu vermeiden. Ein Vergleich zwischen den beiden Teilbildern zeigt, daß eine Zunahme des normalleitenden Widerstandes R_n und eine Abnahme des DC-Josephsonstromes I_c die Heizeffekte reduziert, da die effektive Fläche des Stapelkontaktes abnimmt. Mit der Bruchkontakttechnik können keine reproduzierbaren Stapelkontakte hergestellt werden, aber der enorme Vorteil dieser Technik besteht in der *in situ* Einstellbarkeit des Kontaktes. Mit anderen Worten, durch Variation der Mikrometerschraube (vgl. Kap. 3.3) kann ein Kontakt mit hohen R_n - und niedrigen I_c -Werten eingestellt werden.

Abb. 4.28 zeigt beispielhaft die I(U)- und dI/dU-Kennlinien eines Stapelkontaktes mit vernachlässigbar kleinem DC-Josephsonstrom und hohem Widerstand $R_n^{\text{stack}} \approx 4550 \,\Omega$. Der Kontakt wurde an einem optimal dotierten Bi-2212 Einkristall gemessen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den experimentellen Daten. In der Strom-Spannungs-Kennlinie ist weder ein DC-Josephsonstrom noch eine Signatur des intrinsischen Josephson-Effekts sichtbar. Diese beiden Größen können aber in der gemessenen differentiellen Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Der Josephson-Gleichstrom wird als scharfes Maximum in der dI/dU-Kennlinie bei U = 0 abgebildet und die resistive Verästelung deutet sich durch die scharfen Minima bei kleinen Spannungen $0 < |U| < 0.5 \,\text{V}$ an. Eine ausgeprägte Energielückenstruktur ist in der dI/dU-Kennlinie bei $U_{\text{gn}} = 700 \,\text{mV}$ zu beobachten. Das Rauschen für Spannungen $U > 1 \,\text{V}$ ist auf leichte Heizeffekte zurückzuführen. Zusätzlich sei bemerkt, daß in der Abb. 4.28 nur die Kennlinien für positive Stromzunahme dargestellt sind. Dies kann erklären, warum die Heizeffekte bei hohen positiven Spannungen etwas stärker sind.

Zur Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters werden die experimentellen Daten mit theoretischen Kennlinien gemäß Kap. 2.3.4 verglichen. Dabei wird angenommen, daß die Einzelkontakte aus dem Verbund identisch sind. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden für die I(U)-Kennlinie nur die theoretischen Kurven einer *s*- und *d*-Wellen-Symmetrie eingezeichnet. Die differentiellen Leitfähigkeiten werden in getrennten Abbildungen verglichen. Für den Vergleich zwischen Experiment und Theorie wurde angenommen, daß der Stapelkontakt aus n = 14 intrinsischen SIS-Kontakten besteht. Daraus resultiert als erste Abschätzung der Energielücke ein Wert von $2\Delta = eU_{\rm gn}/n = 50$ meV. Daß diese Annahme gerechtfertigt ist, wird später in diesem Unterkapitel deutlich. Die Parameter der numerisch berechneten Kennlinien sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

¹¹ Die Abbildung zeigt nur eine Stromhysterese. Zur exakteren Bestimmung aller resistiven Äste muß überprüft werden, ob zusätzliche Äste in weiteren Stromdurchläufen sichtbar werden. Eine detaillierte Diskussion des Problems wurde in Kap. 3.1.4 geführt.



Abbildung 4.28: Strom-Spannungs-Kennlinie (a) und differentielle Leitfähigkeit (b–d) eines optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontaktes bei T = 4.2 K. Die durchgezogenen Linien zeigen die experimentellen Daten. Die experimentelle dI/dU-Kennlinie ist dieselbe in den Teilbildern (b–d). Gestrichelte und punktierte Linien repräsentieren theoretische Kennlinien für unterschiedliche Ordnungsparametersymmetrien.

Der Vergleich zwischen den experimentellen Daten und dem theoretischen Verlauf für eine isotrope s-Welle zeigt eine exzellente Übereinstimmung. Zwar erscheint die differentielle Leitfähigkeit auf den ersten Blick relativ breit, aber durch die Wahl einer geeigneten Energieunschärfe Γ kann die Meßkurve sehr gut beschrieben werden. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß höhere Γ -Werte nicht nur zu einer Verbreiterung der Kennlinien führen, sondern auch die Höhe der Leitfähigkeitsmaxima reduzieren. Die Meßdaten werden sowohl in der I(U)- als auch in der dI/dU-Kennlinie bis zur Energielückenspannung U_{gn} durch das Modell beschrieben. Die Abweichungen oberhalb dieses Spannungswertes können auf die leichten Heizeffekte zurückgeführt werden. In der Strom-Spannungs-Charakteristik nimmt der normalleitende Widerstand R_n^{stack} mit der Spannung $U > U_{\text{gn}}$ leicht zu, wodurch anstatt des linearen Verlaufs eine geringe Krümmung der Kennlinie zu beobachten ist. In der differentiellen Leitfähigkeit kann das charakteristische Maximum schärfer erscheinen als es durch die Theorie beschrieben wird [84].

Die Kennlinie für eine reine d-Wellen-Symmetrie kann die experimentellen Daten in keinem Spannungsbereich befriedigend wiedergeben. In diesem Modell sind wesentlich mehr Zustände innerhalb der Energielücke vorhanden als sie im Experiment beobachtet werden. Die für eine isotrope *s*-Welle etwas zu schnell abfallende differentielle Leitfähigkeit kann auch nicht durch eine *d*-Wellen-Symmetrie erklärt werden. Wie in Abb. 4.28(c) zu sehen ist, müßte sie noch viel steiler abfallen ehe sich die Leitfähigkeit der Widerstandsgeraden annähert. Dieser Vergleich zeigt deutlich, daß eine reine *d*-Wellen-Symmetrie für den Ordnungsparameter ausgeschlossen werden kann.

Die Ergebnisse für eine anisotrope s-Wellen-Symmetrie sind in Abb. 4.28(b) als offene Kreise dargestellt. Sie können direkt mit dem theoretischen Verlauf für eine isotrope Ordnungsparametersymmetrie verglichen werden. Um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten, sind nur exemplarische Punkte für positive Spannungen eingtragen, die nicht der Datendichte der Simulationen entsprechen.¹² Die Kurve für die isotrope s-Welle ist für beide Spannungspolaritäten dargestellt. Der Grad der Anisotropie wird durch den Parameter Δ_0 bestimmt (vgl. Kap. 2.1 und Kap. 2.3.4). Der Grenzfall $\Delta_0 \rightarrow 0$ entspricht einer isotropen s-Welle. Bei den numerischen Rechnungen zu dieser Ordnungsparametersymmetrie wurde versucht, einen möglichst hohen anisotropen Beitrag zu erzielen, damit die Ergebnisse sich von einer isotropen s-Wellen-Symmetrie unterscheiden. Die in Tabelle 4.2 angegebenen Werte spiegeln die Parameter Δ_0 und Δ_1 wider, welche die experimentelle Kennlinie noch gut beschreiben. Höhere Δ_0 -Werte zeigen eine deutliche Abweichung vom Experiment.¹³ Der isotrope Anteil Δ_1 ist so dominant, daß sich die Leitfähigkeitscharakteristik nicht von der einer isotropen s-Welle unterscheiden läßt, wie in Abb. 4.28(b) deutlich zu erkennen ist.

Für einen möglichen Mischzustand zwischen isotroper s-Welle und anisotroper d-Welle wurde versucht, die abfallende Flanke in der differentiellen Leitfähigkeit bei $|U| > U_{\rm gn}$ möglichst gut wiederzugeben. Δ_0 beschreibt den anisotropen Beitrag der d-Welle und Δ_1 den s-Wellen-Beitrag. Die numerisch berechnete Kennlinie in Abb. 4.28(d) beschreibt zwar die differentielle Leitfähigkeit oberhalb der Energielückenspannung $|U_{\rm gn}| \geq 2(\Delta_0 + \Delta_1)/e$ qualitativ gut, kann aber nicht den inneren Verlauf der Kennlinie $(|U| \leq U_{\rm gn})$ beschreiben. Für die dargestellte Kennlinie ist der anisotrope d-Wellen-Beitrag dominant. Der innere Teil kann mit den Parametern $\Delta_0 = 4 \text{ meV}, \Delta_1 = 22.5 \text{ meV}$ und $\Gamma = 4.6 \text{ meV}$ durch eine (s + d)-Wellen-Symmetrie abgebildet werden. In diesem Fall ist die Kennlinie nicht von der einer isotropen oder anisotropen s-Welle gemäß Tabelle 4.2 zu unterscheiden und wird nicht zusätzlich dargestellt. Auch hier dominiert erneut der isotrope Beitrag. Der wesentliche Teil einer Tunnelkennlinie ist aber eher durch den Bereich $U \leq 2\Delta/e$ beschrieben, da dieser die wesentlichen Informationen über Zustände innerhalb der Energielücke liefert. Ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist daher in diesem Bereich weitaus wichtiger als bei hohen Spannungen. Die berechnete Kennlinie in Abb. 4.28(d) beschreibt zwar die abfallende Flanke in der differentiellen Leitfähigkeit, gibt aber den experimentellen Verlauf unterhalb der Energielückenspannung nicht korrekt wieder.

¹² Die theoretischen Kennlinien wurden mit einer Dichte von 400 Punkten pro Kennlinie berechnet.

¹³ Um die Spannungsposition der Leitfähigkeitsmaxima korrekt wiederzugeben, muß bei einer Erhöhung von Δ_0 der Parameter Δ_1 reduziert werden.

Symmetrie	$\Delta_0 \; [\mathrm{meV}]$	$\Delta_1 \; [\text{meV}]$	$\Gamma \ [\mathrm{meV}]$	n	$R_{\rm n}$	T [K]
s (isotrop)		25.0	4.8	14	325	4.2
d	26.8		0.25	14	325	4.2
s (anisotrop)	4.0	23.5	4.6	14	325	4.2
s+d	20.5	7.5	1.4	14	325	4.2

Tabelle 4.2: Parameter der numerisch berechneten Kennlinien in Abb. 4.28 für unterschiedliche Symmetrien des Ordnungsparameters. Δ_0 und Δ_1 : Energielückenwerte; Γ : Energieunschärfe; n: Anzahl der intrinsischen Kontakte; R_n normalleitender Widerstand pro Kontakt; T: Temperatur.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die in Abb. 4.28 dargestellten I(U)- und dI/dU-Kennlinien nur durch einen dominanten isotropen *s*-Wellen-Beitrag beschrieben werden können. Ein anisotroper Beitrag ist zwar möglich, aber keinesfalls signifikant.

Weitere Beispiele von Strom-Spannungs-Kennlinien und deren Ableitungen, bei denen die Energielückenstruktur bei sehr hohen Spannungen beobachtet wurde, sind in Abb. 4.29(a-c) dargestellt. Alle Kennlinien wurden an optimal dotierten Bi-2212 Einkristallen und Whiskern¹⁴ mit einer kritischen Temperatur $T_c = 84 - 89 \text{ K}$ gemessen. Auffällig an diesen Kennlinien ist nicht nur die hohe Energielückenspannung von $U_{gn} = 300 \text{ mV}$ für die Kurve 1 im Teilbild (a) bis $U_{\rm gn}=1200\;{\rm mV}$ im Teilbild (b), sondern vor allem die außergewöhnlich scharfe Energielückenstruktur in den differentiellen Leitfähigkeiten. Ein Vergleich zwischen diesen Charakteristiken mit den numerisch berechneten Kennlinien in Kap. 2.3.4 für unterschiedliche Symmetrien des Ordnungsparameters zeigt, daß sich die experimentellen Daten nur durch eine isotrope s-Wellen-Symmetrie beschreiben lassen. Im Teilbild (a) sind die numerisch berechneten Tunnelkennlinien mit isotroper s-Wellen-Symmetrie zum Vergleich als punktierte Linien eingezeichnet. Die Parameter der Rechnungen sind für die Kurve 1: n = 6 (Anzahl der Kontakte), $\Delta = 24.9$ meV, $\Gamma = 0.15 \text{ meV}$ und $R_{\rm n} = 310 \,\Omega$ (normalieitender Widerstand pro Kontakt), sowie für die Kurve 2: n = 7, $\Delta = 25.0$ meV, $\Gamma = 0.4$ meV und $R_n = 380 \Omega$. Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen sehr gut. Die Kurve 1 weist einen geringen DC-Josephsonstrom $I_{\rm c} \approx 8 \,\mu {\rm A}$ auf. Da dieser in den numerischen Rechnungen nicht berücksichtigt wird, ist die Abweichung zwischen der theoretischen und experimentellen Kurve für Spannungen $|U| < U_{\rm gn}$ selbstverständlich. Für die differentielle Leitfähigkeit spielt das keine Rolle, wodurch sich die theoretische Kurve gut anpassen läßt.

Generell können mit der Bruchkontakttechnik keine Stapelkontakte mit kontrollierbarer oder frei wählbarer Kontaktanzahl gemessen werden. Die einfache Form der Stapelkontaktkennlinien mit hohen R_n - und sehr niedrigen I_c -Werten, sowie die klare Energielückenstruktur erlauben eine systematische Auswertung. Abb. 4.29(c) zeigt die normierten dI/dU-Charakteristiken von optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontakten bei T = 4.2 K. Die Kennlinien unterscheiden sich durch unterschiedlich hohe Energielückenspannungen $U_{\rm gn}$, die durch die scharfen Leitfähigkeitsmaxima beschrieben werden. Der Abbildung ist deutlich zu entnehmen, daß die Kennlinien nicht willkürlich streuen, sondern diskrete Werte annehmen. Der Abstand der lokalen Maxima beträgt immer ganzzahlige Vielfache von 50 mV. Daraus läßt sich für die Energielückenspannung die Gesetzmäßigkeit $U_{\rm gn} = n(2\Delta/e)$ mit $\Delta = (25 \pm 1)$ meV ableiten. Durch diesen einfachen Zusammenhang kann die Anzahl der Kontakte n im gemessenen Stapelkontakt bestimmt werden.

¹⁴Whisker sind stabförmig gewachsene Kristalle [396]. Sie weisen oftmals eine sehr hohe Qualität auf.



Abbildung 4.29: (a–c) I(U)- und dI/dU-Kennlinien von optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontakten bei T = 4.2 K. Die punktierten Linien in (a) entsprechen theoretischen Tunnelkennlinien mit isotroper s-Wellen-Symmetrie. Die Parameter der Rechnungen sind dem Text zu entnehmen. (c) Normierte differentielle Leitfähigkeiten für Stapelkontakte mit $4 \le n \le 24$. (d) Abhängigkeit der reduzierten Energielückenspannung $eU_{\rm gn} = n(2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c})$ von der Kontaktanzahl n in Bi-2212 Stapelkontakten bei T = 4.2 K. Die durchgezogene Linie entspricht $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 6.7$.

Dies ist zur Verdeutlichung zusätzlich im Teilbild (c) mit dargestellt (obere Achse).

Die dI/dU-Kennlinien für n > 15 in dem Teilbild (c) wurden alle an demselben Kristall gemessen. Die extrem scharfe Energielückenstruktur bei $U_{\rm gn}$ kann durch eine nahezu perfekte Gitterstruktur an der Bruchkantenoberfläche begünstigt worden sein [78]. Unterhalb der Energielückenspannung $U_{\rm gn}$ sind nahezu keine Zustände in der Tunnelleitfähigkeit zu beobachten. Dieser Verlauf zeigt deutlich, daß kein signifikanter anisotroper Beitrag zur Symmetrie des Ordnungsparameters vorliegen kann. An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß die Schärfe der Energielückenstruktur *nicht* von der Anzahl der Kontakte *n* abhängt. Beispielhaft sieht man dies an den Kontakten mit 10 < n < 15, die eine breitere Energielückenstruktur aufweisen als die Stapelkontakte mit n < 10. Ebenso zeigen numerische Rechnungen für einen Stapelkontakt unter der Annahme identischer Einzelkontakte denselben Verlauf wie ein einzelner SIS-Kontakt, wenn die Spannung auf die Gesamtkontaktzahl *n* normiert wird [84].

Unter Berücksichtigung der kritischen Temperatur T_c kann aus dem Verhältnis $eU_{\rm gn}/k_{\rm B}T_c$ ein präziser Wert für die reduzierte Energielücke abgeleitet werden. In Abb. 4.29(d) ist dieses Verhältnis gegen die Anzahl der Kontakte *n* für zwei unterschiedliche Sprungtemperaturen T_c aufgetragen. Aus der Steigung bestimmt sich die reduzierte Energielücke für Bi-2212 zu $2\Delta/k_{\rm B}T_c = 6.7\pm0.3$. Dieser Wert deckt sich mit den Ergebnissen von Einzelkontakten (siehe vorherige Kapitel) und mit denen aus Tunnelexperimenten unter Gleichgewichtsbedingungen [269]. Diese Übereinstimmung zeigt, daß die hier vorgestellten Ergebnisse an Stapelkontakten nicht nennenswert durch Heizeffekte beeinflußt wurden. Leichte Heizeffekte treten, wenn überhaupt, erst oberhalb der Energielückenspannug $U_{\rm gn}$ auf. Dieser Bereich ist aber zur Bestimmung der Ordnungsparametersymmetrie nicht relevant.

Das Ausbleiben von Heizeffekten läßt auf sehr kleine effektive Flächen der untersuchten Stapelkontakte schließen. Für eine Abschätzung können die normalleitenden Widerstände pro Kontakt R_n mit denen von künstlich hergestellten Stapelkontakten verglichen werden. In den Bruchkontaktexperimenten betragen die typischen Werte $R_n = 200 - 900 \Omega$. Sie sind damit zwei bis drei Größenordnungen höher als die normalleitenden Widerstände pro Kontakt $R_n \approx 1 \Omega$ von präparierten Stapelkontakten mit einer Querschnittsfläche von $S \approx 10 \times 10 \mu m^2$ [319, 320, 337, 457]. Dadurch kann die effektive Fläche der Bi-2212 Stapelkontakte auf etwa $S_{\text{eff}} \approx 1 \times 1 \mu m^2$ abgeschätzt werden. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit den Abmessungen der bereits erwähnten Mikroterrassen auf der Kristalloberfläche [460, 461]. T. Yamashita *et al.* [458] haben nachgewiesen, daß sowohl der DC-Josephsonstrom als auch die intrinsischen Josephson-Effekte in den I(U)-Kennlinien von Bi-2212 Stapelkontakten nicht mehr beobachtbar sind, wenn die Kontaktfläche *S* einen Wert von 1.2 µm² unterschreitet.

Allgemein ist die gesamte Bruchkantenoberfläche sehr viel größer als die kleine effektive Kontaktfläche. Daher ist es nur sehr schwer vorstellbar, daß tatsächlich nur dieser kleine Bereich vermessen wird. In der Tat werden die zu untersuchenden Kontakte (auch Einzelkontakte) oftmals von anderen Kontakten *kurzgeschlossen* [84]. In der Regel sind diese parallelen NIN-Kontakte sehr hochohmig und können bei den Messungen vernachlässigt werden. Insbesondere tragen diese zusätzlichen Kontakte in der differentiellen Leitfähigkeit lediglich mit einem konstanten Beitrag bei, der sich leicht identifizieren läßt. Für Einzelkontakte stellen diese Kurzschlußkontakte üblicherweise kein Problem dar, da der normalleitende Widerstand R_n des Tunnelkontaktes sehr viel kleiner ist als der Kurzschlußwiderstand R_n^{shunt} . Weiterhin ist der zu untersuchende Spannungsbereich gering, so daß mögliche Nichtlinearitäten in der Strom-Spannungs-Kennlinie für den parallelen NIN-Kontakt oftmals vernachlässigbar sind.

Die Situation ändert sich jedoch für Stapelkontakte. Der normalleitende Widerstand R_n^{stack} erreicht bei kleiner effektiver Kontaktfläche Werte in der Größenordnung 10⁵ Ω . Wie in Abb. 4.29 gezeigt, können die Spannungswerte in der Größenordnung von einem Volt liegen. Unter diesen Umständen ist ein paralleler NIN-Kontakt oftmals nicht zu vernachlässigen. In Abb. 4.29(b) können die möglichen Auswirkungen auf die Kennlinien beobachtet werden. Die Strom-Spannungs-Charakteristik weist ein schwaches kubisches Verhalten für Spannungen $|U| < U_{\text{gn}}$ auf.


Abbildung 4.30: (a, b) I(U)- und dI/dU-Kennlinie eines optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontaktes mit zusätzlichen Kurzschlußkontakten bei T = 4.2 K. Die punktierte Linie deutet den Beitrag des parallelen NIN-Kontaktes an. Der gestrichelt umrahmte Teil ist in (b) vergrößert. (c, d) Korrigierte Kennlinien (NIN-Anteil subtrahiert) im Vergleich mit einer isotropen *s*-Wellen-Symmetrie (punktierte Linien).

Dementsprechend ist in der differentiellen Leitfähigkeit ein parabolischer Hintergrund ersichtlich. Für Spannungen $|U| \ge U_{\rm gn}$ dominiert der Stapelkontakt. Der Anteil des NIN-Parallelkontaktes kann auf einfache Weise von der Gesamtkennlinie subtrahiert werden. Die resultierende Kurve zeigt dann einen etwas steileren Anstieg in der I(U)-Kennlinie und die differentielle Leitfähigkeit ist für Spannungen $|U| \gg U_{\rm gn}$ konstant. Zusätzlich verringert sich der Anteil der Zustände innerhalb der Energielücke. Die Energielückenspannung $U_{\rm gn}$ wird durch eine mögliche Parallelschaltung nicht beeinflußt. Zeigen die unkorrigierten Kennlinien bereits eine dominante s-Wellen-Signatur, so lassen die korrigierten Charakteristiken keinen Raum für einen möglichen anisotropen Beitrag zur Ordnungsparametersymmetrie.

Abb. 4.30 zeigt das Beispiel einer komplizierten Parallelschaltung an einem optimal dotierten Bi-2212 Einkristall. Im Teilbild (a) ist der deutliche Einfluß eines NIN-Kontaktes zu beobachten. Er ist so dominant, daß die Energielückenstruktur in der I(U)-Kennlinie nur sehr schwach ist. In der differentiellen Leitfähigkeit treten die lokalen Maxima bei $U_{\rm gn}$ deutlich aus der Hintergrund-Leitfähigkeit hervor. Zusätzlich ist in der dI/dU-Kennlinie bei Spannungen $|U| < 150 \,\mathrm{mV}$ eine weitere Struktur zu beobachten. Der Bereich im gestrichelten Kasten ist im Teilbild (b) vergrößert dargestellt. Die innere Struktur zeigt ein Leitfähigkeitsmaximum bei Nullspannung, welches ein Indiz für einen sehr kleinen DC-Josephsonstrom sein kann. Weiterhin sind lokale Maxima bei den Spannungen $|U| \approx 25 \,\mathrm{mV}$ und $|U| \approx 50 \,\mathrm{mV}$ zu beobachten. Insgesamt bedeutet dies, daß hier eine weitere Parallelschaltung von einem SIS-artigen Einzel- oder Stapelkontakt (mit $n \leq 3$) vorliegt. Die innere Struktur ist aber nicht dem Hauptstapelkontakt mit $U_{\rm gn} \approx 610 \,\mathrm{mV}$ zuzuschreiben, da die Hauptstruktur in der differentiellen Leitfähigkeit sozusagen auf dem inneren Teil *aufsitzt*.

Selbst unter Vernachlässigung des inneren Teils können die Kennlinien in dem Teilbild (a) durch keines der theoretischen Modelle aus Kap. 2.3.4 beschrieben werden. Die hohe Anzahl der Zustände unterhalb der Energielückenspannung in der dI/dU-Charakteristik sind zwar durch eine hohe Energieunschärfe Γ oder einen anisotropen Beitrag zu erklären, aber das folgende hohe Leitfähigkeitsmaximum kann dadurch nicht wiedergegeben werden. Derart hohe und scharfe Maxima setzen einen dominanten isotropen Beitrag mit kleiner Energieunschärfe voraus, wodurch aber die Zustände innerhalb der Energielücke nicht erklärbar sind. In dem Teilbild (a) ist für die Strom-Spannungs-Kennlinie der angenommene Beitrag eines parallelen NIN-Kontaktes als gepunktete Linie eingezeichnet. Subtraktion dieses Beitrages liefert die korrigierten Kennlinien in den Teilbildern (c, d). Sie haben den gleichen qualitativen Verlauf wie in Abb. 4.29 und lassen sich sehr gut durch die theoretischen Tunnelkennlinien mit isotroper s-Wellen-Symmetrie beschreiben (punktierte Linien). Die Parameter der Rechnungen können den Abbildungen entnommen werden. Die I(U)-Kennlinie verläuft für Spannungen $|U| > U_{\rm gn}$ etwas unterhalb der theoretischen Kennlinie, was durch leichte Heizeffekte zu erklären ist. In der differentiellen Leitfähigkeit wird nicht nur die Maximabreite, sondern auch deren Höhe sehr gut vom Modell wiedergegeben.

Abschließend vergleicht Abb. 4.31 repräsentative Strom-Spannungs-Kennlinien (Kurve a und b) von Bi-2212 Stapelkontakten mit der eines Einzelkontaktes (Kurve c) und dem theoretischen Verlauf für eine reine *d*-Wellen-Symmetrie (Kurve d). Die Kennlinien sind für T = 4.2 K normiert dargestellt. Bei der numerischen Berechnung der Kurve d wurde eine vernachlässigbare Energieunschärfe Γ angenommen. Für endliche Γ -Werte rundet die Kennlinie weiter aus (vgl. Kap. 2.3.4). Eine mögliche Anisotropie der Energielücke in der (*ab*)-Ebene von Bi-2212 wird am besten durch diese Ordnungsparametersymmetrie beschrieben [78].

Der Einzelkontakt von I. Bozovic *et al.* [462] wurde durch ein spezielles Verfahren, der sogenannten *kontrollierten Reaktions-Epitaxie*, hergestellt. Durch thermische Evaporation können einzelne Monolagen abgeschieden werden, so daß die gewünschte Struktur quasi schichtweise in atomaren Schritten aufgebaut wird. Diese Technik erlaubt beispielsweise das Herstellen von supraleitenden Filmen mit einer Dicke, die gerade einer Einheitszelle entspricht [462]. Die auf diese Weise hergestellten Proben weisen eine außergewöhnlich hohe Qualität auf.¹⁵

Die experimentellen Kennlinien (Kurve a und b) weichen drastisch von der theoretischen

¹⁵Diese Technologie ist allerdings sehr kostenintensiv und wird heute nicht mehr angewandt.





Kennlinie (Kurve d) ab. Hingegen findet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Kurve b eines Stapelkontaktes (n = 14) und der Kurve c eines atomaren Einzelkontaktes. Die Kurve a für den Stapelkontakt mit n = 7 zeigt sogar einen noch flacheren Verlauf bis zur Energielückenspannung, gefolgt von einem nahezu senkrechten Stromanstieg. Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen keinen Zweifel offen, daß die Symmetrie des Ordnungsparameters von Bi-2212 von einer isotropen *s*-Welle dominiert wird.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien von präparierten Stapelkontakten in optimal dotierten Bi-2212 Einkristallen [334–338] und Whiskern [458, 463] zeigen nur bei gepulsten Messungen eine vergleichbare Energielücke $2\Delta \approx 50$ meV. Die Formen der Kennlinien tragen ebenfalls den deutlichen *s*-Wellen-Charakter.

Im Vergleich zu den hier vorgestellten Bruchkontaktergebnissen sind sie jedoch mehr ausgerundet. Dies spricht insgesamt für eine weitaus höhere Kontaktqualität der Bruchkontakte. Sie ist durchaus verständlich, da mögliche Schädigungen während des Präparationsprozesses durch Chemikalien oder Ar-Ionenstrahlätzen die Kontaktqualität reduzieren können. Weitere Schädigungen müssen bei der Kontaktierung mit Gold auf der künstlichen Stapelkontaktoberfläche mit einkalkuliert werden. Diese Problematiken tauchen bei der Bruchkontakttechnik nicht auf. An dieser Stelle muß noch erwähnt werden, daß bereits früher derart scharfe Energielückenstrukturen in den dI/dU-Kennlinien von polykristallinen Bi-2212 Einzelkontakten in Bruchkontaktexperimenten beobachtet wurden [417, 430]. Warum für so lange Zeit eine derart hohe Probenqualität nicht reproduziert werden konnte bleibt ungeklärt.

4.5.2 Subharmonische Strukturen in SIS-artigen Kennlinien

Stapelkontakte mit unterschiedlichen kritischen Josephsonströmen I_c pro Kontakt zeigen eine typische Substruktur in den Strom-Spannungs-Charakteristiken unterhalb der Energielückenspannung $U_{\rm gn}$. Das Abzählen der einzelnen resistiven Äste in den Kennlinien ist oftmals die einzige Möglichkeit, die Anzahl der Kontakte bei künstlich hergestellten Stapelkontakten zu ermitteln. Dies gilt insbesondere wenn Heizeffekte aufgrund einer großen Querschnittsfläche S die Energielückenstruktur verfälschen. Unterschiedliche I_c -Werte pro Kontakt lassen sich auf sehr einfache Weise realisieren. Mindestens eine Stapelkontaktflanke wird unter einem anderen



Abbildung 4.32: Strom-Spannungs-Charakteristik (Punkte) für einen optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontakt (n = 4) bei T = 4.2 K. Die Kennlinie weist subharmonische Strukturen unterhalb der Energielückenspannung $U_{\rm g} \approx 200$ mV auf. Die Pfeile indizieren die Stromrichtung. Zum Vergleich ist eine theoretische Tunnelkennlinie (gestrichelte Linie) für eine isotrope *s*-Wellen-Symmetrie eingetragen. Die Parameter der numerischen Simulation sind: n = 4, $\Delta = 24.8$ meV, $\Gamma = 0.2$ meV, $R_{\rm n} = 278 \ \Omega$ und T = 4.2 K.

Winkel beim Ar-Ionenstrahlätzen präpariert. Dadurch erhält man eine pyramidenartige Form der Stapelkontakte, deren Querschnittsfläche nach oben hin abnimmt [464].

In der Bruchkontaktspektroskopie können solche Stapelkontakte nicht gezielt gemessen werden. Abb. 4.27 auf Seite 126 zeigte bereits I(U)-Kennlinien, die auf den intrinsischen Josephson-Effekt zurückzuführen sind, bei denen aber die große effektive Querschnittsfläche $S_{\rm eff}$ zu nicht vernachlässigbaren Heizeffekten führte. Nur in wenigen Fällen wird die resistive Struktur an Stapelkontakten mit kleinen effektiven Querschnittsflächen beobachtet. Dies bedeutet, daß üblicherweise die hoch qualitativen Stapelkontakte der Bruchkontaktspektroskopie aus nahezu identischen Kontakten bestehen. Abb. 4.32 zeigt beispielhaft eine Strom-Spannungs-Kennlinie von einem optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontakt bei T = 4.2 K. Die Pfeile deuten die Stromrichtungen während der Messung an. Deutlich sind Spannungssprünge in der Kennlinie für zunehmende Meßströme zu erkennen. Bei der Spannung $U_{\rm gn} \approx 200 \,\mathrm{mV}$ sind alle Kontakte im resistiven Zustand, was durch den steilen Stromanstieg zu beobachten ist. Den Ergebnissen aus Kap. 4.5.1 folgend liegt ein vierfacher Stapelkontakt (n = 4) vor. Die gestrichelte Linie entspricht einer theoretischen Tunnelkennlinie mit einer isotropen s-Wellen-Symmetrie. Die Parameter der Rechnungen sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Aufgrund der Zusatzströme unterhalb der Energielückenspannung U_{gn} kann in diesem Bereich keine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt werden.

Für einen vierfachen Stapelkontakt mit unterschiedlichen kritischen Josephsonströmen I_c pro Kontakt, sollten theoretisch nur drei resistive Äste unterhalb der Energielückenspannung $U_{\rm gn}$ zu beobachten sein, deren Abstand gerade 2 Δ beträgt. Der vierte Ast spiegelt die Energielückenstruktur wider. Nur in wenigen Fällen entsprechen die Spannungssprünge dem erwarteten 50 mV Intervall, so daß üblicherweise die Anzahl der resistiven Äste die Kontaktanzahl im Stapelkontakt überschreitet. Häufig beobachtete Spannungssprünge liegen bei 25, 12.5 und 6.25 mV [78]. Vereinzelt wurden auch noch kleinere Sprünge beobachtet. Die Folge ist eine komplizierte subharmonische Struktur bei Spannungen $U < U_{\rm gn}$, wie sie Abb. 4.32 zeigt.

Es gibt eine Vielzahl von physikalischen Mechanismen, die zu einer subharmonischen Struktur in der Strom-Spannungs-Kennlinie führen können. Dazu zählen beispielsweise multiple Andreev-Reflektionen, Multi-Teilchen-Tunnelprozesse oder Josephson-Selbst-Absorption. Alle diese Mechanismen wurden ausführlich in Kap. 2.5 und Kap. 2.6.2 diskutiert. Auch die Kopplung von optischen Phononen an den Josephson-Wechselstrom führt zu Zusatzströmen unterhalb der Energielückenspannung $U_{\rm gn}$. Eine detaillierte Darstellung dieses Prozesses wird in Kap. 4.6 gegeben. Das Auftreten von subharmonischen Strukturen kann erklären, warum in der Literatur oftmals zu kleine Werte für die Energielücke Δ angegeben werden [314, 315, 457, 465]. Bei diesen Stapelkontaktexperimenten wurde die Anzahl intrinsischer Josephson-Kontakte durch die resistiven Äste in den I(U)-Kennlinien abgezählt, und die Gesamtenergielückenspannung $U_{\rm gn}$ durch diesen Wert dividiert.

4.5.3 Nichtgleichgewichtseffekte in den Tunnelkennlinien

Die in Kap. 4.5.1 vorgestellten I(U)- und dI/dU-Kennlinien überzeugen durch ihren einfachen Verlauf und können problemlos ausgewertet werden. Spielen Nichtgleichgewichtseffekte eine Rolle, so werden im allgemeinen die Kennlinien stark beeinflußt und erschweren deutlich die Auswertung und Interpretation der Meßdaten. In Abb. 4.27 wurden bereits Strom-Spannungs-Charakteristiken unter Einfluß von beträchtlichen Heizeffekten vorgestellt. Eine sinnvolle Auswertung solcher Kennlinien ist nahezu unmöglich oder die Ergebnisse sind mit hohen Fehlern behaftet.

Abb. 4.33 bis Abb. 4.35 zeigen weitere an Stapelkontakten beobachtete Einflüsse von Nichtgleichgewichtseffekten auf die Strom-Spannungs-Kennlinien bei T = 4.2 K. In Abb. 4.33(a) ist zunächst für Spannungen U < 200 mV der Einfluß von parallelen Kontakten zu beobachten. Dieses Verhalten wurde in Kap. 4.5.1 diskutiert und soll hier nicht betrachtet werden. Für die positive Stromrichtung ist die Energielückenstruktur in den I(U)- und dI/dU-Kennlinien bei $U_{\rm gn} \approx 345$ mV zu beobachten. Bei n = 7 SIS-Kontakten entspricht dies einer Energielücke $2\Delta \approx 49.3$ meV und stimmt gut mit den Ergebnissen von Stapelkontakten im Gleichgewichtszustand überein. Bei weiterer Stromerhöhung ist ein deutlicher Sprung in der Strom-Spannungs-



Abbildung 4.33: I(U)- und dI-Kennlinien eines optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontaktes unter dem Einfluß von Nichtgleichgewichtseffekten bei T = 4.2 K. Die Pfeile geben die Stromrichtung während der Messung an. Die Supraleitung wird in einem *äußeren* Kontakt des Stapels unterdrückt. Im Teilbild (b) ist die Spannung U auf die Anzahl der Kontakte n normiert.



Abbildung 4.34: Strom- Spannungs-Kennlinie eines optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontaktes unter dem Einfluß von Nichtgleichgewichtseffekten bei T = 4.2 K. Die Pfeile geben die Stromrichtung während der Messung an. Die Supraleitung wird in einem *inneren* Kontakt des Stapels unterdrückt.

Charakteristik von $\approx 400 \text{ mV}$ auf $\approx 425 \text{ mV}$ zu beobachten. Dieser Spannungssprung entspricht gerade der Energielückenspannung Δ/e . Für die negative Stromrichtung sind die Kennlinien bis $U \gtrsim 425 \text{ mV}$ reproduzierbar. Der Spannungssprung bleibt aus und die I(U)-Kennlinie verläuft parallel versetzt zu der aufsteigenden Kennlinie. Bei $U \approx 250 \text{ mV}$ findet ein Spannungssprung auf die ursprüngliche Kurve statt. Für die abnehmende Stromrichtung ist die Energielückenstruktur bei $U_{\text{gn}} \approx 370 \text{ mV}$ zu beobachten (gestrichelte dI/dU-Kennlinie). Sie ist damit um die Spannung Δ/e höher als U_{qn} der zunehmenden Stromrichtung.

Der unerwartete Spannungssprung von Δ/e kann dadurch erklärt werden, daß sich die Anzahl der Kontakte im Stapel erhöht hat. Ein zusätzlicher SIS-Kontakt würde die Anzahl von n = 7 auf n = 8 steigern. Dadurch beträgt die Änderung der Energielückenspannung aber $2\Delta/e$ und nicht wie im vorliegenden Fall Δ/e . Eine solche Zunahme kann nur durch die Hinzuschaltung eines SIN-Kontaktes erklärt werden. Da sich benachbarte Kontakte im Stapel die Elektroden teilen, muß die normalleitende Schicht am Rand des Stapelkontaktes lokalisiert sein. Läge die N-Schicht im Inneren des Stapels, so würden die daraus resultierenden zwei SIN-Kontakte mit jeweils Δ/e zur Energielückenspannung beitragen, so daß $U_{\rm gn}$ wiederum ein ganzzahliges Vielfaches von $2\Delta/e$ beschreiben würde. Ist die N-Schicht am Ende des Stapels lokalisiert, läßt sich die Energielückenspannung durch halbzahlige Vielfache ausdrücken. Dies zeigen auch die Experimente von N. Kim *et al.* [314] an künstlichen Stapelkontakten. Sie haben gezeigt, daß die oberste Schicht aufgrund von Schädigungen oder des Proximity-Effektes¹⁶ normalleitend sein kann. In Abb. 4.33(a) beträgt demnach die Kontaktanzahl n = 7.5, wodurch sich derselbe Energielückenwert von $2\Delta \approx 49.3$ meV ergibt.

Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die spannungsnormierte Auftragung $U \equiv U/n$ im Teilbild (b) bestätigt. Sowohl die Energielückenstrukturen als auch das Leitfähigkeitsminimum bei $U/n \approx 35$ mV liegen in der normierten Darstellung an derselben Spannungsposition. Ebenso ist das Minimum oberhalb der Energielückenspannung reproduzierbar, was ein weiteres Indiz für die hier beschriebene Änderung der Kontaktanzahl von n = 7 auf n = 7.5 ist.

Physikalisch ist dieses Phänomen folgendermaßen zu verstehen. Die Elektroden des Stapelkontaktes sind aus demselben Material. Da das angrenzende Kompaktmaterial üblicherweise

¹⁶ Bei künstlich hergestellten Stapelkontakten wird für die notwendige Kontaktierung die oberste Lage mit Gold beschichtet.



Abbildung 4.35: (a) Strom-Spannungs-Kennlinien eines optimal dotierten Bi-2212 Stapelkontaktes unter dem Einfluß von Nichtgleichgewichtseffekten bei T = 4.2 K. Die Pfeile geben die Stromrichtung während der Messung an. Die Supraleitung wird in einem Kontakt des Stapels *periodisch* unterdrückt. (b) Zeitauflösung des periodischen Spannungsabfalls aus (a).

eine sehr viel größere Querschnittsfläche aufweist, wird der kritische Strom in den einzelnen Lagen der supraleitenden Elektroden nicht überschritten. Für den Kontakt in Abb. 4.33(a) arbeiten die Elektroden bis zu einem Strom von etwa 12 µA ideal supraleitend. Lediglich die kritische Stromstärke der sieben Kontakte aus dem Stapel wurde bis dahin überschritten, was durch die Energielückenstruktur deutlich wird. Weitere Stromerhöhung führt zum Erreichen von I_c der dem Stapelkontakt benachbarten Lage aus der angrenzenden Elektrode. Es wird nicht nur ein weiterer Kontakt dem Stapel zugeschaltet, sondern die dissipierte Leistung ist so groß, daß die Supraleitung in diesem Kontakt unmittelbar zusammenbricht. Als Resultat bildet das Ende des Stapelkontaktes eine SIN-Geometrie.

Ein anderes Beispiel zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abb. 4.34. Die Charakteristik ist für beide Stromrichtungen (siehe Pfeile) nahezu identisch. Bei dem Meßstrom $|I| \approx 0.45$ mA ist in der Kennlinie jeweils ein signifikanter Spannungssprung von ≈ 50 mV zu beobachten. Dieser Wert entspricht der Energielückenspannung $2\Delta/e$ von optimal dotierten Bi-2212. Ein solches Verhalten ist plausibel wenn eine supraleitende Lage im Inneren des Stapelkontaktes in den normalleitenden Zustand übergeht. Dies kann aufgrund von Selbstheizeffekten des Kontaktes geschehen [78]. Leichte Heizeffekte werden durch die kleine Hysterese für |U| > 200 mV indiziert. Eine genaue Bestimmung der Kontaktanzahl ist aufgrund einer fehlenden ausgeprägten Energielückenstruktur nicht möglich. Die Krümmung der Kurve nimmt bedingt durch weiteres Heizen des Kontaktes leicht zu, ist aber tendenziell nur um $2\Delta/e$ parallel verschoben. Es ist möglich, daß nur ein einzelner Kontakt aus dem Stapel in den normalleitenden Zustand übergegangen ist, die kritische Stromstärke des gesamten Stapelkontaktes aber noch nicht erreicht wurde.

Ein ähnliches Szenario zeigt Abb. 4.35. In der I(U)-Charakteristik (a) werden für zunehmenden Meßstrom zunächst subharmonische Strukturen bei Spannungen U < 400 mV beobachtet (vgl. Kap. 4.5.2). Anschließend folgt eine Instabilität, die durch den Kreis optisch hervorgehoben wird. Die Instabilität findet im Spannungsintervall zwischen $\approx 400 \text{ mV}$ und $\approx 450 \text{ mV}$ statt und endet bei einem Strom von etwa 0.16 mA. Für höhere Ströme ist die Kennlinie wieder eindeutig. Das Szenario wiederholt sich für abnehmende Meßströme. Erst eine genaue Betrachtung dieses Bereiches zeigt, daß sich die Strom-Spannungs-Kennlinie periodisch in dem Spannungsintervall ändert. Zur Verdeutlichung ist der Ausschnitt in dem Teilbild (b) dargestellt. Deutlich ist das periodische Wechseln zwischen den Spannungswerten $\approx 400 \text{ mV}$ und $\approx 450 \text{ mV}$ zu beobachtet. Ein solches Verhalten kann wie folgt erklärt werden. Die Selbstheizung des Kontaktes führt zur Unterdrückung der Supraleitung in einem Kontakt des Stapels. Durch die verminderte Leistungsaufnahme kann sich dieser Kontakt regenerieren und in den supraleitenden Zustand zurückkehren. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch, bis die Geasmtleistungsaufnahme des Stapelkontaktes keine Regeneration mehr zuläßt und der Einzelkontakt dauerhaft im normalleitenden Zustand verbleibt [78]. In dem hier vorliegenden Fall wechselt die Kontaktanzahl zwischen n = 8 und n = 9, bis für I > 0.16 mA eine Lage aus dem Stapelkontakt dauerhaft normalleitend bleibt. Bedingt durch die endliche Meßauflösung kann in Abb. 4.35(b) nicht für jede Periode die maximale Amplitude abgebildet werden. Kleine Heizeffekte können zusätzlich die maximale Amplitude reduzieren.

4.5.4 Intrinsische multiple Andreev-Reflektionen

Bruchkontaktexperimente an dem Einschichter $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ zeigen eher ein SNS- als SIS-artiges Verhalten (vgl. Kap. 4.2.2). Demnach sollte der Kristall aus einer Folge SNSNS... aufgebaut sein [466]. Das metallische Verhalten der intrinsischen Barriere kann auf Metallisierungseffekte durch das La zurückzuführen sein [452]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte



Abbildung 4.36: Intrinsische multiple Andreev-Reflektionen (IMARE) in den dI/dU-Kennlinien von Bi-2201 bei T = 4.2 K. Die gestrichelten Linien deuten die theoretischen Spannungspositionen der Minima für jeweils einen vierfachen Stapelkontakt an. (a) optimal dotierte Probe (zusätzlich ist die I(U)-Kennlinie dargestellt); (b) unterdotierte Probe.

ein neuer Effekt an diesem Material nachgewiesen werden. Unterhalb der kritischen Temperatur $T_{\rm c}$ wurde bei hohen Spannungen eine subharmonische Struktur in der differentiellen Leitfähigkeit beobacht. Abb. 4.36 zeigt solche Kennlinien.

Das Teilbild (a) ähnelt sehr stark dem Punktkontakt-Verhalten eines Einzelkontaktes. Bemerkenswert sind jedoch die hohen Spannungswerte der multiplen Andreev-Reflektionen (gestrichelte Linien). Ein Aufspalten des ersten Minimums¹⁷ wurde auch an Einzelkontakten gemessen. Ebenso wie in Bi-2212 können kleine Fragmente oder Terrassen an der Kristalloberfläche intrinsische Stapelkontakte bilden. Die Spannungswerte der multiplen Andreev-Reflektionen im Stapelkontakt skalieren mit seiner Kontaktanzahl n. Dieses Verhalten konnte bislang nur

¹⁷ Das erste Minimum beschreibt die Spannungsposition der einfachen Andreev-Reflektion und entspricht der Energielückenspannung.



Abbildung 4.37: (a) Vergleich der IMARE-Struktur von SNS-artigen Stapelkontakten mit den Andreev-Reflektionen an SNS-artigen Einzelkontakten bei T = 4.2 K: (oben) optimal dotierte Proben; (unten) unterdotierte Proben. (b) Temperaturabhängigkeit der IMARE-Struktur des optimal dotierten Stapelkontaktes (n = 4) [72].



Abbildung 4.38: Temperaturabhängigkeit der intrinsischen multiplen Andreev-Reflektionen (Symbole), gemessen an einem SNS-artigen Bi-2201 Stapelkontakt (vgl. Abb. 4.36(a)). Die gestrichelte Linie entspricht der Temperaturabhängigkeit $\Delta(T)$ nach der BCS-Theorie und die punktierte Linie repräsentiert einen möglichen Verlauf unter Einfluß des Proximity-Effektes [315, 417, 430].

an einem künstlichen Nb–InAs–Nb Stapelkontakt (300 Kontakte) von H. Drexler *et al.* [467] nachgewiesen werden. Der hier beobachtete Prozeß kann als *intrinsischer multipler Andreev-Reflektions-Effekt (IMARE)* bezeichnet werden [452]. Die charakteristischen Spannungen der subharmonische Strukturen

$$U = n \cdot \frac{2\Delta}{n_{\rm AR}e}, \qquad n_{\rm AR} = 1, 2, 3, \dots$$
 (4.3)

folgen einer dem Einzelkontakt ähnlichen Gesetzmäßigkeit. Dabei bezeichnet n die Anzahl der Kontakte im Stapel und $n_{\rm AR}$ die Ordnung der Andreev-Reflektionen.

Die gestrichelten Linien in Abb. 4.36 genügen der Gl. (4.3) mit $n_{AR} = 4$ und $\Delta = 11.6$ meV (a), bzw. $\Delta = 9.4$ meV (b). Im Teilbild (b) ist eine sehr komplizierte Struktur für die ersten beiden Andreev-Reflektionen ($n_{AR} = 1, 2$) zu beobachten. Bislang gibt es noch keine theoretischen Ansätze für IMARE, die die gemessenen Kennlinien beschreiben könnten. Deswegen bleibt es offen, ob die komplizierte Struktur im Teilbild (b) auf Interferenzen der Andreev-Reflektionen unterschiedlicher Ordnungen oder auf eine Aufspaltung der energetisch höchsten Andreev-Reflektionen zurückzuführen ist.

Die reduzierten Energielücken liegen mit $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 9.4$ für die optimal dotierte Probe (a) und $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 14.5$ für die unterdotierte Probe (b) in dem Wertebereich $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 12.5 \pm 2$ von Einzelkontakten (vgl. Kap. 4.4). Die reduzierte Energielücke von Bi-2212 hingegen ist fast um den Faktor zwei kleiner. A.I. Buzdin *et al.* [468] haben gezeigt, daß in einer SNSNS... Struktur die reduzierte Energielücke aufgrund des Proximity-Effektes erhöht sein kann. Dies kann die niedrigen Sprungtemperaturen $T_{\rm c}$ von Bi-2201 erklären. Die Streuung der obigen $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}$ -Werte kann durch den Proximity-Effekt beeinflußt worden sein.

Abb. 4.37(a) vergleicht die IMARE-Strukturen mit den Andreev-Reflektionen von Einzel-

kontakten. Im oberen Teilbild (a) sind die Ergebnisse der optimal dotierten Proben ($T_c \approx 28 \text{ K}$) und unten die der unterdotierten Proben ($T_c \approx 15 \text{ K}$) gegenübergestellt. Für den direkten Vergleich sind die Spannungen auf die *n*-fache Energielücke Δ normiert. In beiden Fällen wird eine gute Übereinstimmung der Andreev-Reflektionen zwischen den Einzel- und Stapelkontakten gefunden. Dies bestätigt die Annahmen des IMARE-Prozesses. Insbesondere zeigt die dI/dU-Kennlinie des unterdotierten Stapelkontaktes eine wesentlich schärfere Andreev-Struktur als die des Einzelkontaktes. Das entspricht den Ergebnissen der SIS-artigen Stapelkontakte, die in der Regel eine wesentlich höhere Kontaktqualität als Einzelkontakte aufweisen.

H. Schmidt [72] konnte die Temperaturabhängigkeit der intrinsischen multiplen Andreev-Reflektionen messen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.37(b) und Abb. 4.38 zusammengefaßt. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Amplituden der lokalen Leitfähigkeitsminima ab und die charakteristischen Spannungen verringern sich. Dieses Verhalten entspricht einem Schließen der Energielücke. In Abb. 4.38 ist deutlich zu erkennen, daß die experimentellen Werte unterhalb der BCS-Abhängigkeit (gestrichelte Linie) verlaufen. Ein solches $\Delta(T)$ -Verhalten (punktierte Linie) ist typisch für Supraleiter unter dem Einfluß des Proximity-Effektes [315, 417, 469].

4.6 Inelastisches Cooperpaartunneln in Josephson-Kontakten

In diesem Kapitel werden Messungen an Josephson-Kontakten vorgestellt, bei denen eine spezifische Feinstruktur in den Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet wurde. Diese Feinstruktur äußert sich durch Strommaxima in den I(U)-Kurven bei Spannungswerten unterhalb der Energielückenspannung 2Δ . In der Literatur findet man verschiedene mögliche Erklärungsansätze, wie beispielsweise geometrische Resonanzen [470–473], Fiske-Stufen [474–476] oder Phasenschlupfzentren [119, 477].

Eine vergleichbare Struktur wurde in den Strom-Spannungs-Kennlinien von intrinsischen Josephson-Kontakten an Bi₂Sr₂CaCuO₈- und Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀-Stapelkontakten beobachtet [457,478–482]. In Kap. 3.1.4 wurden bereits typische Strom-Spannungs-Kennlinien von intrinsischen Josephson-Kontakten vorgestellt. Nach Überschreitung der kritischen Stromdichte eines Josephson-Kontaktes springt die Kennlinie auf den nächsten Quasiteilchenast. Ähnlich wie diese charakteristischen Sprünge zeigen die einzelnen Quasiteilchenäste kleine ausgeprägte Stromspitzen, die zu Subsprüngen in den Kennlinien führen. Für den ersten Quasiteilchenast, der gerade einem Einzelkontakt entspricht, liegen diese Stromspitzen bei Spannungen $|U| \leq 12.5 \text{ mV}$. In dem Ast *n*-ter Ordnungen sind zusätzlich (n-1) Subsprünge zu beobachten, die auf eine Spannungskombination der Substromspitzen aller *n* Quasiteilchenäste zurückzuführen sind [457]. Zur Auswertung wird daher vorzugsweise nur der erste Quasiteilchenast betrachtet.

Die Ursache für die Feinstruktur in den I(U)-Kennlinien von Stapelkontakten wurde unterschiedlich erklärt. A. Yurgens *et al.* [480] schlugen ein Phononen-unterstütztes Quasiteilchentunneln vor, bei dem *c*-Achsen *Raman*-aktive Phononen den Tunnelprozeß antreiben. Die Resonanzspannung entspricht dann gerade $U_{\text{res}} = \hbar \omega_{\text{ph}}/e$. Ch. Helm *et al.* [457, 483–485] erklären die Resonanzen in einem erweiterten RSJ-Modell durch eine Kopplung zwischen *c*-Achsen *Infrarot*-aktiven Phononen und dem Josephson-Wechselstrom. Demnach entsprechen die Resonanzspannungen $U_{\text{res}} = \hbar \omega_{\text{ph}}/2e$ den Eigenfrequenzen der longitudinalen optischen Phononen.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß bereits in den siebziger Jahren die Anregung von Gitterschwingungen durch den AC-Josephsonstrom in klassischen Josephson-Kontakten theoretisch untersucht [486] und experimentell nachgewiesen wurde [487,488]. Aufgrund der verhältnismäßig kleinen Energielücken in klassischen Supraleitern kann nicht das gesamte Phononenspektrum mit einer ausreichend hohen AC-Josephsonstromamplitude abgedeckt werden. Dadurch konnten nur die Phononen mit einer Energie $\hbar \omega_{\rm ph} \leq 2\Delta$ nachgewiesen werden.

Bei tiefen Temperaturen ($T \ll T_c$) liegt der enorme Vorteil der Hochtemperatur-Supraleiter in ihren großen Energielückenwerten, so daß der Frequenzbereich des AC-Josephsonstroms den der Phononen überragt. Beispielsweise beträgt für einen Josephson-Kontakt in einem optimal dotierten Bi-2212 Einkristall die Energielückenspannung $U_g = 2\Delta/e \approx 50$ mV. Diese Spannung entspricht ebenfalls der Position des Riedel-Peaks (vgl. Kap. 2.4.2) und korrespondiert mit einer Phononenergie $\hbar\omega_{\rm ph} = 2eU_g = 100$ meV. Die höchsten gemessenen Energien von Ramanaktiven und Infrarot-aktiven Phononen betragen etwa $\hbar\omega_{\rm ph} \approx 82$ meV.

4.6.1 Reproduzierbare Feinstruktur unterhalb der Energielücke

Während einer kontinuierlichen Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie wird die Probe mittels der Mikrometerschraube gebrochen (vgl. Kap. 3.3). Unmittelbar nach dem Bruch ist die Kontaktfläche sehr groß und ein ausgeprägter DC-Josephsonstrom in der Größenordnung 10 mA ist zu beobachten. Nach Überschreiten der kritischen Josephsonstromstärke springt die I(U)-Kennlinie auf den Quasiteilchenast und zeigt typischerweise eine sehr komplex verästelte Struktur. Justierung mit der Mikrometerschraube führt sehr schnell zu einem Übergang von einem *elektrisch großen* Kontakt ($L \gg \lambda_J$) zu einem *elektrisch kleinen* Kontakt ($L \ll \lambda_J$). Dabei repräsentiert L die effektive Länge des Josephson-Kontaktes und λ_J die Josephson-Eindringtiefe. Für Hochtemperatur-Supraleiter liegt die Josephson-Eindringtiefe bei T = 4.2 K in dem Bereich $10 - 20 \,\mu m$ [489].

Mit abnehmender Kontaktfläche werden die nicht reproduzierbaren komplexen Spannungs-



Abbildung 4.39: Strom-Spannungs-Charakteristik verschiedender Bi-2212 Bruchkontakte bei T = 4.2 K. (a) Die Josephson-Kennlinie weist eine stark ausgeprägte Substruktur auf, die symmetrisch zur Nullspannung ist. (b) Drei Josephson-Kennlinien mit unterschiedlichen kritischen Strömen I_c . Die Substruktur ist weniger stark ausgeprägt als im Teilbild (a). Die Ströme sind auf ihren kritischen Wert normiert und die Kurven sind jeweils um 2.5 Einheiten auf der Stromachse gegeneinander verschoben.

sprünge in der I(U)-Kennlinie durch eine reproduzierbare Form ersetzt. Abb. 4.39 zeigt beispielhaft die beobachtete Struktur für Bi-2212 Josephson-Kontakte mit unterschiedlichen kritischen Strömen I_c . In dem Teilbild (a) sind deutlich zwei Bereiche (U > 0) mit einer ausgeprägten Verästelung in der Strom-Spannungs-Kennlinie zu beobachten. Sie erstrecken sich etwa von 5 bis 10 mV und 15 bis 27 mV. Dieser Effekt ist symmetrisch zum Spannungsnullpunkt. Für ungedämpfte Josephson-Kontakte zeigen die I(U)-Kennlinien eine starke Hysterese, so daß der Bereich kleiner Spannungen oftmals nicht zu beobachten ist. Durch Reduzierung der Kontaktfläche und somit auch des kritischen Josephsonstroms I_c nimmt die Stärke der Spannungssprünge in diesen Bereichen ab. Mit anderen Worten, die Hysterese der einzelnen Äste wird deutlich kleiner, wodurch die Spannungswerte dieser Strukturen besser bestimmt werden können, wie in dem Teilbild (b) dargestellt. Ferner ist ein weiterer Bereich mit dieser Feinstruktur bei Spannungen zwischen etwa 35 und 40 mV zu beobachten.

Die I(U)-Kennlinie in Abb. 4.39(a) spiegelt die Ergebnisse mehrerer Meßzyklen ($-I_{\max} \rightarrow +I_{\max} \rightarrow -I_{\max}$) wider, um die einzelnen Äste auflösen zu können. Im Teilbild (b) entsprechen die Strom-Spannungs-Kennlinien gerade einem vollständigen Zyklus, der bereits die gesamte Struktur wiedergibt.

Für kleine Hysteresen der Feinstruktur kann neben der Strom-Spannungs-Charakteristik auch die differentielle Leitfähigkeit direkt gemessen werden. Abb. 4.40(a) zeigt die I(U)- und dI/dU-Kennlinie eines Bi-2212 Josephson-Kontaktes. In der Strom-Spannungs-Kennlinie ist die Feinstruktur nur schwer oder gar nicht zu beobachten. In der differentiellen Leitfähigkeit ist die Feinstruktur durch eine Reihe von reproduzierbaren Extremwerten zu beobachten. Eine vergleichbare Feinstruktur wurde schon früher in den Kennlinien von BSCCO-Bruchkontakten bei Spannungen $|U| \leq 27 \text{ mV}$ beobachtet [430, 489, 490], die jedoch nicht eindeutig erklärt werden konnte. Aufgrund ihrer resonanzartigen Form können die Spannungswerte U_{res} mit großer



Abbildung 4.40: I(U)- und dI/dU-Kennlinien von Bi-2212 Bruchkontakten bei T = 4.2 K. (a) In der differentiellen Leitfähigkeit kann die Feinstruktur in Form von Extrema beobachtet werden. Sie sind symmetrisch zur Nullspannung. (b) Unterdrückung des Josephsonstroms durch Kontaktjustierung läßt die Feinstruktur in den Kennlinien (gestrichelt) verschwinden. Der Kreis zeigt eine Ausschnittsvergrößerung.



Abbildung 4.41: I(U)- und dI/dU-Kennlinien von Bi-2212 Josephson-Kontakten bei T = 4.2 K. Die Teilbilder (a) und (b) zeigen die Ergebnisse für unterschiedliche Kontakte am selben Einkristall. Die qualitative Form der differentiellen Leitfähigkeiten und insbesondere die Resonanzspannungen (Minima) bleiben trotz Kontaktänderung erhalten. Die Pfeile deuten die Spannungsprünge an.

Genauigkeit abgelesen werden. Die Resonanzspannung U_{res} wird an den Minima in der differentiellen Leitfähigkeit abgelesen [491, 492]. Diese Methode wurde ebenfalls von A. Yurgens *et al.* [480] und K. Schlenga *et al.* [457] angewendet.

Eine weitere Justierung der Kontaktfläche kann den Josephsonstrom bis auf Null reduzieren. Teilbild (b) zeigt die I(U)- und dI/dU-Kennlinien für einen Bruchkontakt mit Josephsonstrom (durchgezogene Linie) und ohne diesen (gestrichelte Linie). Die Charakteristiken wurden an derselben Bi-2212 Probe gemessen. Bei unterdrücktem Josephsonstrom verschwindet die Feinstruktur in der differentiellen Leitfähigkeit vollständig. Für die starke Resonanz bei der Spannung $|U_{\rm res}| \approx 40 \,\mathrm{mV}$ ist dies sofort ersichtlich. Die im Kreis abgebildete Kennlinie zeigt die Ausschnittsvergrößerung im Spannungsbereich $U = 24 - 32 \,\mathrm{meV}$ mit dem gleichen Ergebnis. Ändert man den Kontakt zurück in einen Josephson-Kontakt, so werden die Strukturen wieder an exakt derselben Spannung $U_{\rm res}$ sichtbar. Dieses Ergebnis ist bereits ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Josephsonstrom eine wichtige Rolle für das Auftreten der Feinstruktur spielt.

Durch die präzise Bestimmung der Resonanzspannung können die einzelnen Kennlinien unterschiedlicher Kontakte und Proben miteinander verglichen werden. Abb. 4.41 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien und differentiellen Leitfähigkeiten für unterschiedliche Kontakte am selben Bi-2212 Einkristall. Durch Variation der Kontaktfläche wurde der kritische Strom I_c in Teilbild (a) von 21.1 mA (Kurve 1) auf 18.8 mA (Kurve 2) reduziert. Die waagerechten Pfeile deuten die Sprünge zwischen dem Cooperpaarast und Quasiteilchenast an. Die I(U)-Kennlinien entsprechen denen ungedämpfter Josephson-Kontakte. Mit der Kontaktflächenänderung wurde nicht nur der kritische Josephsonstrom beeinflußt, sondern auch der normalleitende Widerstand R_n des Kontaktes, wodurch sich die beiden Strom-Spannungs-Charakteristiken im Quasiteilchenast unterscheiden. Die korrespondierenden differentiellen Leitfähigkeiten sind zur besseren Unterscheidung vertikal gegeneinander verschoben. Nicht nur die qualitative Form der Feinstruk-



Abbildung 4.42: (a) Reproduzierbare Feinstruktur (angedeutet durch die gestrichelte Linie) in den dI/dU-Kennlinien von Josephson-Bruchkontakten in einkristallinen (Kurve »P«: polykristalline) Bi-2212 Proben mit unterschiedlichen Energielückenwerten ($2\Delta \approx 37 - 55 \text{ meV}$) bei T = 4.2 K. (b) Spannungsausschnitt der Feinstruktur für sechs Kontakte in unterschiedlichen Proben bei T = 4.2 K.

tur, sondern auch ihre charakteristischen Spannungen $U_{\rm res}$ sind trotz unterschiedlicher Kontakte identisch. Aufgrund des Josephsonstroms und des Spannungssprungs auf den Quasiteilchenast werden die differentiellen Leitfähigkeiten für abnehmende Stromwerte gemessen.

Teilbild (b) zeigt die Ergebnisse eines anderen Bi-2212 Einkristalls. Insgesamt ist hier der Josephson-Gleichstrom kleiner als im ersten Beispiel, aber die Resultate sind vergleichbar. Im Detail beträgt der kritische Strom 1.6 mA (Kurve 1), 0.8 mA (Kurve 2), bzw. 0.2 mA (Kurve 3). Die Hysteresen in den Strom-Spannungs-Kennlinien sind durch die gestrichelten Linien und stellvertretend in Kurve 1 durch die waagerechten Pfeile angedeutet. Im Vergleich zu dem Teilbild (a) ist der Unterschied in den I(U)-Kurven für die drei Kontakte weitaus größer. Die differentiellen Leitfähigkeiten zeigen erneut denselben qualitativen Verlauf mit der Feinstruktur. Die Resonanzen (Minima) können wieder an denselben Spannungen $U_{\rm res}$ abgelesen werden.

Die differentiellen Leitfähigkeiten der Josephson-Kontakte an unterschiedlichen Bi-2212 Proben sind in Abb. 4.42 gegenübergestellt. Teilbild (a) zeigt die dI/dU-Kennlinien für positive Spannungen bei T = 4.2 K. Die Energielückenwerte variieren zwischen $2\Delta \approx 37 - 55$ meV. Die einzelnen Proben haben unterschiedliche Sprungtemperaturen in dem Bereich $T_c = 60 - 90$ K. Die mit $P \ll$ gekennzeichnete Charakteristik wurde an einer polykristallinen Probe und alle anderen an einkristallinen Proben gemessen. Die einzelnen Kennlinien sind zur besseren Darstellung vertikal gegeneinander verschoben. Obwohl sich die einzelnen Proben somit deutlich voneinander unterscheiden, werden die Resonanzen immer bei den gleichen Spannungswerten



Abbildung 4.43: I(U)- und dI/dU- Kennlinie mit Feinstruktur bei T = 4.2 K. (a) SNS-artiger Josephson-Kontakt einer unterdotierten Bi-2201 Probe. (b) SIS-artiger intrinsischer Stapelkontakt aus n = 8 Kontakten einer optimal dotierten Bi-2212 Probe. Die Spannung ist auf die Kontaktzahl normiert dargestellt. Die Pfeile markieren Spannungssprünge in der Strom-Spannungs-Kennlinie.

 $U_{\rm res}$ beobachtet. Zur Verdeutlichung dieser Tatsache sind die Resonanzspannungen mit gestrichelten Linien hervorgehoben. Teilbild (b) zeigt einen Spannungsausschnitt der differentiellen Leitfähigkeiten bei T = 4.2 K für sechs unterschiedliche Kontakte an verschiedenen Proben. Die Minima können reproduzierbar bei den Spannungen 19.9 mV, 21.2 mV, 23.8 mV und 26.4 mV beobachtet werden. Eine weitere schwache Resonanz wird in der Ausschnittsvergrößerung bei 18.2 mV sichtbar. Besonders bemerkenswert an Abb. 4.42(b) ist die Tatsache, daß nicht nur die Spannungswerte der Minima reproduziert werden können, sondern der qualitative Kurvenverlauf in allen sechs Kennlinien identisch ist.

Die am stärksten ausgeprägten und am häufigsten beobachteten Resonanzen liegen in dem Spannungsintervall $U_{\rm res} \approx (20-27)$ mV bei einer Temperatur von T = 4.2 K. Zusätzliche Bereiche mit einer Feinstruktur in den differentiellen Kennlinien von Josephson-Bruchkontakten wurden bei Spannungen $\approx (4-12)$ mV und nahe 40 mV beobachtet [491,492]. Typischerweise werden die Resonanzen in den dI/dU-Kennlinien beobachtet, wenn $U_{\rm res} < 2\Delta/e$ gilt. In Abb. 4.42(a) sind jedoch auch die Resonanzen um 40 mV in der obersten Kennlinie für $2\Delta \approx 37$ meV zu beobachten. Ihre Amplituden sind jedoch weitaus kleiner, als die der Resonanzen unterhalb der doppelten Energielückenspannung oder die der energetisch vergleichbaren Resonanzen von Kennlinien mit größeren Energielückenwerten ($2\Delta > 40$ meV). Die physikalische Erklärung für dieses Phänomen wird in Kap. 4.6.3 diskutiert.

Neben den bisher vorgestellten SIS-artigen Josephsonkennlinien an Einzelkontakten, wurde eine vergleichbare Feinstruktur auch in SNS-artigen Josephsonkennlinien an Einzelkontakten und in SIS-artigen Josephsonkennlinien an Stapelkontakten beobachtet. Abb. 4.43(a) zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie und deren differentielle Leitfähigkeit für einen SNS-artigen Josephsonkontakt eines unterdotierten Bi-2201 Einkristalls ($T_c = 21$ K). Da im Gegensatz zu den SIS-artigen Kennlinien die Strom-Spannungs-Charakteristik keine Hysterese aufweist, können

auch die niederenergetischen Resonanzen bei T = 4.2 K gemessen werden. Die Vielzahl der in Abb. 4.43(a) beobachteten Minima, sowie deren zugehörige Spannungen lassen sich nicht durch multiple Andreev-Reflektionen erklären.

Abb. 4.43(b) zeigt die Kennlinien eines SIS-artigen intrinsischen Josephson-Kontaktes aus n = 8 Kontakten [492]. Die Spannung ist auf die Gesamtkontaktanzahl normiert. Für Spannungen U/n < 20 mV können die Resonanzen wiederum präzise aus den Minima der differentiellen Leitfähigkeit bestimmt werden. Die senkrechten Pfeile markieren drei weitere Bereiche mit deutlichen Spannungssprüngen in der Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie bereits für Einzelkontakte vorgestellt wurden (vgl. Abb. 4.39(b)). Sie liegen etwa bei den Spannungswerten $U/n \approx 21, 26.5$ und 40 mV. In diesen Bereichen kann die dI/dU-Charakteristik aufgrund einer Überlast an den Lock-In Verstärkern nicht direkt gemessen werden. Insgesamt stimmen die Resonanzspannungen innerhalb ihrer experimentellen Fehler mit denen von Einzelkontakten, sowie den SNS-artigen Einzelkontakten wird in Kap. 4.6.4 vorgestellt.

Die bisher dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Resonanzspannungen $U_{\rm res}$ innerhalb ihrer experimentellen Fehler reproduzierbar bestimmt werden können. Die Spannungspositionen hängen weder von der Energielücke 2 Δ , der kritischen Temperatur T_c , noch von der Kontaktgeometrie ab. Dadurch müssen mögliche Erklärungsansätze für die beobachtete Feinstruktur wie geometrische Resonanzen, Fiske-Stufen oder Phasenschlupfzentren ausgeschlossen werden [491, 492].

4.6.2 Einfluß externer Magnetfelder

Zur weiteren Untersuchung des Ursprungs der Feinstruktur wurden die Auswirkungen von externen Magnetfeldern auf die Resonanzen in den Kennlinien untersucht. Abb. 4.44(a) zeigt die differentiellen Leitfähigkeiten für positive Spannungen U > 0 eines Josephson-Bruchkontaktes in einer polykristallinen Bi-2212 Probe bei T = 4.2 K. Die Kennlinien für verschieden große externe Magnetfelder sind zur besseren Darstellung vertikal gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien heben die Spannungspositionen der 26 mV- und der 41 mV-Resonanz hervor. Das Teilbild (b) zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der 41 mV-Resonanz auf dem negativen Spannungsast für unterschiedlich große externe Magnetfelder. Die Kennlinien wurden an einer anderen polykristallinen Bi-2212 Probe gemessen.

Mit anwachsendem externen Magnetfeld nehmen die Amplituden der Resonanzen in erster Näherung ab. Die Resonanzspannungen $U_{\rm res}$ bleiben jedoch unverändert. Das äußere Magnetfeld hat nicht nur Auswirkungen auf die Feinstruktur in den dI/dU-Kennlinien, sondern auch auf den Josephsonstrom selbst. Kann der Josephsonstrom durch das externe Feld vollständig unterdrückt werden, so sind auch keine Resonanzen mehr zu beobachten. Die zur Unterdrückung des Josephsonstroms und somit der Feinstruktur notwendigen Magnetfeldstärke ist von der effektiven Länge des Josephson-Kontaktes abhängig [491].

Abb. 4.44(c) zeigt eine detaillierte Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms $I_c(H)$ und der Resonanzamplitude $A_{res}(H)$ für die 41 mV-Resonanz aus dem Teilbild (a) bei T = 4.2 K. Die Resonanzamplituden wurden aus dem Abstand der Minima zu einer geglätteten Hintergrund-Leitfähigkeit bestimmt. Der kritische Josephsongleichstrom (offene Symbole) zeigt den für Josephson-Kontakte bekannten *Fraunhofer*-artigen Verlauf (vgl. Kap. 2.4.4). Die Magnetfeldabhängigkeit der Resonanzamplitude $A_{res}(H)$ (gefüllte Symbole) zeigt eine identische Oszillation zu dem $I_c(H)$ -Verhalten. Diese Korrelation zeigt deutlich den direkten Zusammenhang des Josephsonstroms mit dem Ursprung der beobachteten Feinstruktur.



Abbildung 4.44: (a) Feinstruktur (angedeutet durch die gestrichelten Linien) in der dI/dU-Kennlinie eines Josephson-Bruchkontaktes in einer polykristallinen Bi-2212 Probe unter Einfluß externer Magnetfelder bei T = 4.2 K. (b) Externer Magnetfeldeinfluß auf die 41 mV-Resonanz in der dI/dU-Kennlinie an einem anderen Bi-2212 Polykristall bei T = 4.2 K. (c) Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms $I_c(H)$ und der 41 mV-Resonanzamplitude $A_{res}(H)$ bei T = 4.2 K vom Josephson-Kontakt aus Teilbild (a). (d) Abhängigkeit der normierten Resonanzamplitude $A_{res}(H)/A_{res}(0)$ von dem normierten Josephsonstrom $I_c(H)/I_c(0)$ für unterschiedliche Bi-2212 Bruchkontakte bei T = 4.2 K. \bigcirc , \Box und \triangle : 26 mV-Resonanz; \diamondsuit : 41 mV-Resonanz; gestrichelte Linie: lineares Verhalten; punktierte Linie: parabolisches Verhalten.

Da die Resonanzen bei Spannungen $U_{\text{res}} \neq 0$ beobachtet werden, läßt dies auf einen Wechselwirkungsmechanismus mit dem Josephson-Wechselstrom schließen.

Die Abhängigkeit der normierten Resonanzamplituden $A_{\rm res}(H)/A_{\rm res}(0)$ von dem normierten Josephsonstrom $I_{\rm c}(H)/I_{\rm c}(0)$ bei T = 4.2 K ist für unterschiedliche Josephson-Bruchkontakte an einkristallinen und polykristallinen Bi-2212 in Abb. 4.44(d) zusammengefaßt. Die offenen Kreise, Quadrate und Dreiecke symbolisieren die Resultate der 26 mV-Resonanz und dementsprechend die offenen Rauten die der 41 mV-Resonanz. Die gestrichelte Linie spiegelt einen linearen Zusammenhang zwischen $A_{\rm res}(H)/A_{\rm res}(0)$ und $I_{\rm c}(H)/I_{\rm c}(0)$ wider, und die punktierte Linie eine quadratische Abhängigkeit. Die Gesamtheit der eingetragenen Daten legt eher einen quadratischen als linearen Zusammenhang nahe. Ein solcher Zusammenhang wird beispielsweise für *Phononen-unterstütztes Cooperpaartunneln* erwartet [493].

4.6.3 Temperaturverhalten

Das Temperaturverhalten der Feinstruktur liefert weitere wichtige Aussagen über den Ursprung der beobachteten Feinstruktur in den I(U)- und dI/dU-Kennlinien von Josephson-Bruchkontakten. Abb. 4.45 zeigt detailliert eine Temperaturabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit eines SIS-artigen Josephson-Kontaktes in Bi-2212. Die einzelnen Kennlinien sind zur besseren Darstellung vertikal gegeneinander verschoben. Die kritische Temperatur $T_c = 79.7$ K wurde aus dem Temperaturverlauf des kritischen Josephson-Gleichstroms mit Hilfe der Ambegaokar-Baratoff Beziehung bestimmt (vgl. Abb. 4.9(oben) in Kap. 4.1.3 auf Seite 101).

Die Feinstruktur ist unter der Präsenz des AC-Josephsonstroms in einem weiten Temperaturbereich $T < T_c$ deutlich sichtbar. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Energielücke nimmt ihr Spannungswert U_g mit ansteigender Temperatur $T \rightarrow T_c$ ab (vgl. Kap. 4.2.3). Im Gegensatz dazu bleiben die Spannungswerte der Resonanzen $U_{\rm res}$ innerhalb ihrer experimentellen Fehler konstant. Die gestrichelten Linien in Abb. 4.45 markieren die temperaturunabhängigen Resonanzspannungen $U_{\rm res}$. Mit zunehmender Temperatur T nimmt die Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie ab. Dadurch sind die niederenergetischen Resonanzen (hier $U_{\rm res} < 10 \text{ mV}$) erst bei höheren Temperaturen meßbar. Weiterhin ist bemerkenswert, daß nicht nur die Resonanzspannungen symmetrisch zur Nullspannung sind, sondern auch die Feinstrukturform.

Eine Auswertung der Spannungspositionen von der Energielücke $U_{\rm g}(T) = 2\Delta(T)/e$ und der Resonanzen $U_{\rm res}(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur zeigt Abb. 4.46 für $U \ge 0$. Da die Resonanzen unterhalb der Energielückenspannung wesentlich stärker ausgeprägt sind als die Resonanzen oberhalb davon, werden nur diese in der Abbildung berücksichtigt. Die hochenergetischen Resonanzen bei $U_{\rm res} \ge 40$ mV sind nur bei tiefen Temperaturen (T < 20 K) zu beobachten. Vielmehr fällt auf, daß die Resonanzen praktisch nur so lange in der differentiellen Leitfähigkeit präsent sind, bis die Energielückenstruktur ihre Spannungsposition kreuzt.

Im Gegensatz zu den Spannungspositionen $U_{\rm res}(T)$ weisen die Amplituden $A_{\rm res}(T)$ eine nicht triviale Temperaturabhängigkeit auf. Abb. 4.47 zeigt diesen Sachverhalt. Die Amplituden werden, wie bereits erwähnt, aus dem Abstand des Minimums zu einer geglätteten Hintergrund-Leitfähigkeit bestimmt. In dem Teilbild (a) sind die normierten Amplituden $A_{\rm res}(T)/A_{\rm res}(4.2\,{\rm K})$ der 11.9 mV- (Quadrate), 21.1 mV- (Dreiecke) und 23.8 mV-Resonanzen (Kreise) dargestellt. Das Teilbild (b) zeigt die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der 26 mV-Resonanzamplitude für drei unterschiedliche Bi-2212 Proben mit unterschiedlichen Energielückenwerten $\Delta(4.2\,{\rm K})$. Für Temperaturen $T < 0.6\,T_{\rm c}$ ändert sich die Amplitude kaum. Dadurch sind die Resonanzen bei niedrigen Spannungen auch noch bei hohen Temperaturen leicht zu beobachten. Voraussetzung ist allerdings eine kleinere Resonanzspannung $U_{\rm res}$ im Vergleich zur temperaturabhängigen



Abbildung 4.45: Reproduzierbare Feinstruktur in den dI/dU-Kennlinien eines SIS-artigen Josephson-Bruchkontaktes in einem Bi-2212 Einkristall für unterschiedliche Temperaturen T. Die gestrichelten Linien markieren die temperaturunabhängigen Resonanzspannungen $U_{\rm res}$.



Abbildung 4.46: Temperaturabhängigkeit der Energielückenspannung $U_{\rm g}$ (offene Symbole) und der Resonanzspannungen $U_{\rm res}$ (gefüllte Symbole) aus den differentiellen Leitfähigkeiten.

Energielückenspannung $U_{\rm g}(T) = 2\Delta(T)/e$.

Nähert sich aufgrund der Temperaturerhöhung die Energielückenspannung der Resonanzspannung an, so ist oftmals eine Zunahme der Resonanzamplitude $A_{\rm res}$ zu beobachten. Wie die Daten für die 36 meV Resonanz (Dreiecke) in Abb. 4.47(b) zeigen, kann dieser Effekt sogar sehr deutlich werden. Unterschreitet die Energielückenspannung die Resonanzspannung $(U_g(T) \leq U_{\rm res}(T))$, so fällt die Amplitude drastisch ab. Abb. 4.46 zeigt, daß die Resonanzen praktisch eine nach der anderen *abgeschaltet* werden, wenn die Energielücke ihren Spannungswert kreuzt. Dieser Effekt fängt bei der Resonanz mit der höchsten Energie an und setzt sich bis zur niederenergetischsten Resonanz fort.

Eine solche, komplizierte Temperaturabhängigkeit der Resonanzamplituden $A_{res}(T)$ wird erwartet, wenn die Resonanzen durch den AC-Josephsonstrom verursacht werden [493]. In Kap. 2.4.2 wurde gezeigt, daß der Wechselstromanteil des Josephsonstroms eine Singularität (den sog. *Riedel-Peak*) bei $U = 2\Delta(T)/e$ in seiner Amplitude aufweist (vgl. Abb. 2.21 auf Seite 39). Nähert sich die Resonanzspannung dem Energielückenwert an, erhöht sich zunächst die Resonanzamplitude aufgrund der zunehmenden AC-Josephsonstromamplitude. Anschließend fällt sie jedoch für Spannungen $U_{\rm res} > U_{\rm g}$ sehr schnell gegen Null ab. Mit anderen Worten, die Temperaturabhängigkeit der Resonanzamplituden bildet die Signatur der Riedel-Singularität ab [493]. Der Verlauf der AC-Josephsonstromamplitude gegen die Spannung ist allgemein von der Ordnungsparametersymmetrie abhängig. Für den Fall einer isotropen s-Welle zeigt $I_{\rm c}(U)$ den eben beschriebenen Verlauf mit einer logarithmischen Singularität bei der Energielückenspannung, gefolgt von einem schnellen Abfall nach Null. Hingegen ist der Riedel-Peak für eine d-Wellen-Symmetrie sehr stark verschmiert und die AC-Josephsonamplitude fällt für $U > 2\Delta_0(T)/e$ nur langsam gegen Null ab [149]. Demnach läßt die gemessene Temperaturabhängigkeit der Resonanzamplituden $A_{\rm res}(T)$ eher auf einen Ordnungsparameter mit isotroper s-Wellen-Symmetrie als d-Wellen-Symmetrie schließen.



Abbildung 4.47: Temperaturabhängigkeit der normierten Resonanzamplituden aus den dI/dU-Kennlinien. Die durchgezogenen Linien dienen der einfacheren Verfolgung der einzelnen Datenpunkte. (a) Amplituden eines Kontaktes: 11.9 mV (Quadrate), 21.1 mV (Dreiecke) und 23.8 mV (Kreise) Resonanz. (b) 26 mV Resonanz für drei unterschiedliche Proben mit Energielücken 30.5 meV (Kreise), 36 meV (Dreiecke) und 43.5 meV (Quadrate).

Mit dem Verständnis des unmittelbaren Zusammenhangs zwischen den Resonanzamplituden $A_{\rm res}$ und der Josephson-Wechselstromamplitude können folgende bisher nicht angesprochene Punkte in Abb. 4.45 erklärt werden. Die Amplituden der hochenergetischen Resonanzen bei $U_{\rm res} = 40 \text{ mV}$ und $U_{\rm res} = 41.5 \text{ mV}$ sind sehr schwach ausgeprägt und nur bis zu einer Temperatur $T \lesssim 15 \,\mathrm{K}$ beobachtbar. Für höhere Temperaturen ist demnach die AC-Josephsonamplitude so klein, daß entweder keine Resonanz nachgewiesen werden kann oder der zur Resonanzbildung erforderliche Effekt findet aufgrund der verschwindend kleinen AC-Josephsonamplitude nicht mehr statt. Eine weitere mögliche Resonanz scheint bei tiefen Temperaturen bei etwa 38 mV vorzuliegen. Genaue Betrachtung zeigt allerdings eine leichte Temperaturabhängigkeit. An anderen Proben wurde eine temperaturunabhängige Resonanz bei $U_{\rm res} \approx 17.7 \,\mathrm{mV}$ beobachtet. In Abb. 4.45 ist bei Temperaturen 4.2 K $\leq T \leq 60$ K eher eine Schulter als eine deutliche Resonanz bei dieser Spannung zu erkennen. In einigen differentiellen Leitfähigkeiten (siehe $T = 20.1 \,\mathrm{K}$ oder T = 30.5 K) deutet sich eine Resonanz an. Bei T = 64.8 K ist jedoch ein klares Minimum an exakt dieser Spannungsposition zu erkennen. Ein Vergleich mit Abb. 4.46 zeigt, daß die Energielückenspannung bei dieser Temperatur mit der Resonanzspannung vergleichbar ist und somit die hohe AC-Josephsonamplitude die Resonanzamplitude drastisch anhebt.

4.6.4 Vergleich mit Infrarot- und Raman-Spektren

Die Temperaturunabhängigkeit der Resonanzspannungen läßt vermuten, daß eventuell *Phononen* an dem Wechselwirkungsmechanismus beteiligt sind. Aus dieser Motivation heraus wurden die Tunnelspektren mit einer Vielzahl von Infrarot-Absorptionsspektren [494–501] und den Spektren aus Raman-Streuexperimenten für Bi-2212 [502–515] und Bi-2201 [515–519] verglichen. Zur Abschätzung der charakteristischen Energie (oder Frequenz) der Resonanzen muß



Abbildung 4.48: Vergleich der Tunnelspektren (oben) mit Infrarot-Absorptionsspektren [501] (Mitte) und Raman-Spektren [509, 512, 514] (unten) für inelastisches Quasiteilchentunneln (a) und inelastisches Cooperpaartunneln (b). Die gestrichelten Linien markieren die Energien der reproduzierbaren Feinstruktur aus den dI/dU-Kennlinien. Erläuterung der optischen Spektralkennlinien siehe Text.

die Spannung $U_{\rm res}$ mit der Ladung des involvierten Quasiteilchens multipliziert werden. Im Fall von inelastischem Quasiteilchentunneln, wie es von A. Yurgens *et al.* angenommen wurde [480], beträgt die Ladung gerade *e*. Falls jedoch die Resonanzen durch den AC-Josephsonstrom verursacht werden, muß die Spannung mit der Ladung 2*e* eines Cooper-Paares multipliziert werden [491, 492].

Abb. 4.48 zeigt den direkten Vergleich der repräsentativ ausgewählten Bi-2212 Tunnelspek-

tren mit optischen c-Achsen Phononenspektren für inelastisches Quasiteilchentunneln (Teilbild (a)) und inelastisches Cooperpaartunneln (Teilbild (b)). Bei den Tunnelspektren wurde die Hintergrund-Leitfähigkeit durch ein Polynom angenähert und abgezogen, um die hier interessierenden Resonanzen deutlicher hervorzuheben. Die drei Bi-2212 Raman-Spektren unterscheiden sich durch ihre Streukonfiguration, um die verschiedenen optischen Raman-aktiven Phononen nachzuweisen. Im Detail entsprechen die Kurven R1 und R3 einer $Z(X;X)\overline{Z}$ -Geometrie (R1: T = 30 K [512], R3: T = 20 K [514]) und die Kurve B einer $Y(Z;Z)\overline{Y}$ -Geometrie (R2: T = 5 K [509]). Dabei bedeutet beispielsweise die Nomenklatur $Z(X;Y)\overline{Z}$, daß sich die einfallende Lichtwelle in z-Richtung ausbreitet und in x-Richtung polarisiert ist. Die gestreute Lichtwelle ist in y-Richtung polarisiert und breitet sich entgegen der z-Richtung ($\overline{z} \equiv -z$) aus [510]. Die x, y, z-Achsen werden allgemein entlang der a, b, c-Achsen der kristallographischen Einheitszelle gewählt. Für das Infrarot-Spektrum zeigen die Kurven I1 (Bi-2212) und I2 (Bi-2201) die gefitteten Ergebnisse für eine unter 80° einfallende, p-polarisierte Lichtwelle (siehe Nebenbild in Teilbild (b)) bei $T = 300 \,\mathrm{K}$. Die Symbole zeigen das gesamte Spektrum für Bi-2212 bei $T = 300 \,\mathrm{K}$ (gefüllte Symbole) und $T = 8 \,\mathrm{K}$ (offene Symbole) für transversale (Kreise) und longitudinale (Dreiecke) optische Infrarot-aktive Phononen [501].

Aufgrund des schichtweisen Aufbaus der homologen Serie Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} aus nahezu identischen Blöcken (vgl. Kap. 3.2.1), wird in der Regel ein identisches Phononen-Spektrum für alle Vertreter dieser Serie erwartet. Schwingungsmoden, die eine Auslenkung um das Kalzium-Ion beinhalten, sind aus Symmetriegründen für Raman-aktive Phononen verboten [510,520]. Während für Raman-aktive Phononen keine signifikante Frequenzänderung ($\Delta \omega < 10 \text{ cm}^{-1}$) für die Ergenisse an Bi-2201 und Bi-2212 Proben beobachtet wurde [510,515], haben A.A. Tsvetkov *et al.* [501] eine signifikante Frequenzänderung für die longitudinale Infrarot-aktive Mode von 427 cm⁻¹ (Bi-2201) auf 383 cm⁻¹ gemessen. Für den Einschichter Bi-2201 ist das Spektrum aufgrund der niedrigeren Reflektivität schärfer als für den Zweischichter Bi-2212 [501]. Aus diesem Grund wird das Spektrum für Bi-2201 zum leichteren Vergleich in Abb. 4.48 ebenfalls dargestellt. Die eben angesprochene Frequenzänderung ($\Delta \omega = 44 \text{ cm}^{-1}$) für eine Mode ist in dem Teilbild (b) leicht auszumachen.

Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Spektren in Abb. 4.48 ist folgendermaßen zu werten. Die Resonanzen in den Tunnelspektren werden an den Minima der differentiellen Leitfähigkeit abgelesen. Die Energien der reproduzierbaren Resonanzen werden durch die gestrichelten Linien hervorgehoben. Die Resonanzfrequenzen der optischen c-Achsen Phononen entsprechen den Maxima in den Raman-Spektren und den Minima in den Infrarot-Spektren. Im Teilbild (a) kann für inelastisches Quasiteilchentunneln nur in wenigen Fällen eine annähernde Übereinstimmung zwischen den Tunnelspektrenresonanzen und den Infrarot-aktiven oder Raman-aktiven Phononen gefunden werden. Die Mehrheit der Leitfähigkeitsminima findet weder in dem einen, noch in dem anderen optischen Phononen-Spektrum eine Zuordnung. Dies führt zu dem Ausschluß der Annahme, daß die beobachtete Feinstruktur in den dI/dU-Kennlinien durch ein phononen-unterstütztes Quasiteilchentunneln hervorgerufen wird. Das gilt sowohl für Infrarot-aktive als auch Raman-aktive Phononen.

Diese Situation ändert sich jedoch deutlich für den Fall von inelastischem Cooperpaartunneln, wie es Teilbild (b) zeigt. Eine genaue Betrachtung der Kennlinien zeigt, daß die Feinstruktur der Tunnelspektren die Mehrheit der Raman-aktiven Phononen reproduziert. Für Infrarot-aktive Phononen stellt sich eine schlechte Reproduzierbarkeit ein. Insbesondere liegt keine Übereinstimmung im niederenergetischen Bereich (E < 30 meV) vor. Einige Resonanzen (z.B. $E \approx 47.5 \text{ oder } 58.5 \text{ meV}$) zeigen eine scheinbar gute Übereinstimmung mit Infrarot-aktiven Phononen, die jedoch stets einen Raman-aktiven Partner aufweisen. Allgemein unterscheiden sich Infrarot-aktive und Raman-aktive Phononen durch ihre Symmetrie bezüglich einer Inversion um einen Punkt in der primitiven Einheitszelle. Raman-aktive Phononen besitzen eine gerade und Infrarot-aktive Phononen eine ungerade Symmetrie. Normalerweise unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen der geraden und ungeraden Phononen voneinander. Für Einheitszellen mit vielen Einzelatomen, wie es für Hochtemperatur-Supraleiter der Fall ist, können Frequenzen für Raman-aktive und Infrarot-aktive Phononen identisch sein. Bei solchen Paaren spricht man auch allgemein von Davidov-Doublets [521].

Zum weiteren Vergleich zwischen den Tunnelspektren und den optischen Phononen-Spektren zeigt Abb. 4.49 eine detaillierte Gegenüberstellung der dI/dU-Kennlinien¹⁸ (durchgezogene Linien) für SIS-artige Tunnelkontakte zu den Infrarot-aktiven und Raman-aktiven (Symbole) Phononenfrequenzen. Die Intensität der optischen Phononen in ihren Spektren soll bei dieser Darstellung nicht berücksichtigt werden. Für die Referenzen, in denen explizit zwischen transversalen optischen (TO) und longitudinalen optischen (LO) Infrarot-aktiven Moden unterschieden wird, werden offene (TO) bzw. gefüllte (LO) Symbole verwendet. Ansonsten werden immer gefüllte Symbole dargestellt. Die Kennlinie \gg S« der Tunnelspektren wurde an einem intrinsischen Stapelkontakt gemessen (vgl. Abb. 4.43(b)) und die Spannung auf einen Einzelkontakt normiert. Die gestrichelten Linien geben die reproduzierbaren Minima der differentiellen Leitfähigkeiten wieder und sollen den Vergleich zwischen den unterschiedlichen Spektren erleichtern.

Zwar liegen die Resonanzen der Raman-aktiven (gerade Symmetrie) und Infrarot-aktiven (ungerade Symmetrie) Phononen oftmals dicht beisammen, aber insgesamt wird die Feinstruktur der dI/dU-Kennlinien von den geraden Phononen weitaus besser beschrieben. Weiterhin zeigt die Grafik die Streuung der einzelnen Phononenfrequenzen für identische Experimente. Ch. Helm *et al.* [457,483–485] betrachten in ihrem erweiterten RSJ-Modell die Auswirkungen auf die Strom-Spannungs-Kennlinie der durch den AC-Josephsonstrom angeregten Infrarot-aktiven *c*-Achsen Phononen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß nur longitudinale optische Phononen einen von Null verschiedenen Zusatzstrombeitrag liefern. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse dürfen die transversalen Moden (offene Symbole für I1 und I4) nicht zum Vergleich zwischen den Tunnel- und Infrarot-Spektren herangezogen werden.¹⁹ Die verbleibenden longitudinalen Infrarot-aktiven Phononen können dann die Feinstruktur der dI/dU-Kennlinien nicht decken.

Ein intensiver Vergleich zwischen den Tunnel- und Raman-Spektren zeigt, daß jeder Tunnelresonanz eine Raman-aktive Gitterschwingung zugeordnet werden kann. Die einzige Ausnahme in Abb. 4.49 bildet die 68 meV (544 cm^{-1}) Resonanz. In den Raman-Streuexperimenten von C. Kendizora *et al.* [512] (vgl. Kurve R1 in Abb. 4.48), M. Osada [518] und S. Sugai [522] wurde auch bei dieser Energie eine Resonanz gemessen. Gleiches gilt auch für die 65 meV (520 cm^{-1}) Resonanz, die weder in jeder Tunnelkennlinie noch in jedem Raman-Spektrum beobachtet wird. Mißorientierungen im Kristallgitteraufbau können zu zusätzlichen Gitterschwingungen führen, die diese niedrige Reproduzierbarkeit erklären.

Wie bereits in Kap. 4.6.1 erwähnt, wurde die reproduzierbare Feinstruktur auch in den differentiellen Leitfähigkeiten von SNS-artigen Josephson-Bruchkontakten beobachtet. Die SNS-Kontaktgeometrie wurde an Lanthan-dotierten Bi-2201 Einkristallen erzielt und stellt eine natürliche Barriere dar (vgl. Kap. 4.4). Abb. 4.50 zeigt die entsprechenden dI/dU-Kennlinien im Vergleich zu Raman-Streuexperimenten an Bi-2212 Proben (gefüllte Symbole) und Bi-2201 Proben (offene Symbole). Die Raman-Spektren für den Ein- und Zweischichter unterscheiden

 $^{^{18}}$ Die Hintergrund-Leitfähigkeit wurde durch ein Polynom angenähert und subtrahiert.

¹⁹ In den Referenzen I2 [498] und I3 [499] wird nicht explizit zwischen LO- und TO-Moden unterschieden.



Abbildung 4.49: Vergleich der SIS-artigen dI/dU-Kennlinien (unten) mit Infrarot- (Mitte) und Raman-Spektren (oben). Kennlinie \gg S« korrespondiert zu einem Stapelkontakt. Für die Daten I1 und I4 werden transversale (offene Symbole) und longitudinale (gefüllte Symbole) Infrarot-aktiven Moden unterschieden. Referenzen: R1 [502], R2 [504], R3 [510], R4 [511], R5 [513], I1 [497], I2 [498], I3 [499] und I4 [501].



Abbildung 4.50: Vergleich der SNS-artigen dI/dU-Kennlinien an Bi-2201 Josephson-Bruchkontakten (unten) mit Raman-Spektren. Die gefüllten Symbole zeigen die an Bi-2212 Proben bestimmten Phononenresonanzen und die offenen Symbole die der Bi-2201 Proben. Referenzen: R1 [502], R2 [504], R3 [510], R4 [511], R5 [513], R6 [515], R7 [517], R8 [518] und R9 [519].

sich aufgrund eines ähnlichen Kristallgitteraufbaus nicht signifikant voneinander, wie es der Vergleich zwischen den Daten R1–R5 und R6–R9 zeigt. Die Ergebnisse der Bi-2212 Proben zeigen zwar eine höhere Anzahl von Raman-aktiven Gitterschwingungen, die aber auf die bessere Probenqualität zurückgeführt werden kann [84,510]. M. Osada *et al.* [518] haben gezeigt, daß eine teilweise Lanthan-Substitution für Strontium im Einschichter Bi-2201 keinen nennenswerten Einfluß auf die Resonanzfrequenzen Raman-aktiver Phononen hat. Die einzige Ausnahme bildet die 624 cm⁻¹ Resonanz, deren Frequenz sich bei vollständiger Substitution auf 612 cm⁻¹ reduziert.

Ein Vergleich mit Infrarot-Spektren ist physikalisch nicht sinnvoll. Allgemein koppeln Infrarot-aktive Phononen an elektromagnetische Wellen, die in einer metallischen Barriere nicht aufrecht erhalten werden können. Wenn die Feinstruktur in den SIS- und SNS-artigen Tunnelkennlinien gleichen Ursprungs sind, dann muß eine Wechselwirkung zwischen dem AC-Josephsonstrom und Infrarot-aktiven Phononen ausgeschlossen werden.

Der enorme Vorteil der SNS-artigen Josephson-Kennlinien liegt in der hysteresefreien Strom-Spannungs-Kennlinie. Dadurch können besonders die niederenergetischen Phononen nachgewiesen werden. Ein Vergleich zwischen Abb. 4.49 und Abb. 4.50 bestätigt, daß für SNS-Kontakte mehr Resonanzen bei Energien E < 30 meV beobachtet werden, die sich aber alle in den Raman-Spektren widerspiegeln. Im Gegensatz dazu werden die hochenergetischen Phononen (E > 60 meV) nur schlecht wiedergegeben. Die höchsten Resonanzen bei etwa 60, 77 und 83 meV fehlen beispielsweise in den drei oberen Tunnelkennlinien in Abb. 4.50. In Kap. 4.6.3 wurde gezeigt, daß die AC-Josephsonstromamplitude eine wichtige Rolle für die Stärke der Resonanzen in den dI/dU-Kennlinien spielt. Die Energielücke für optimal dotierte Bi-2201 Proben beträgt bei 4.2 K etwa 13 meV. In Abb. 4.50 entspricht dies einer Energie von etwa 52 meV. Wenn die AC-Josephsonstromamplitude oberhalb dieses Wertes sehr klein ist, kann keine Resonanz mehr nachgewiesen werden. Ob die Josephson-Wechselstromamplitude für SNS-Kontakte ein ähnliches Verhalten wie für SIS-Kontakte zeigt ist allerdings unklar [84].

Für die SNS-artigen Josephson-Kontakte ist die Statistik nicht so hoch wie für die SISartigen Kontakte. Einige Resonanzen wurden aus einzelnen, aber ausgeprägten Minima in den differentiellen Leitfähigkeiten bestimmt. Insgesamt sind die Resonanzenergien der SIS- und SNSartigen Kontakte vergleichbar und bilden das gesamte Spektrum Raman-aktiver *c*-Achsen Phononen ab.

Die Ergebnisse an den SIS- und SNS-artigen Josephson-Bruchkontakten sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt und den Ergebnissen der Raman-Streuexperimente an Bi-2212 und Bi-2201 Proben gegenübergestellt. Zusätzlich sind in der Tabelle die Moden-Zuordnungen aus den Raman-Experimenten eingetragen. Die Moden beschreiben die Ionen, die bei den verschiedenen möglichen Gitterschwingungen hauptsächlich beteiligt sind. Die Nomenklatur der Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(3) wurde in Kap. 3.2.1 gegeben und kann direkt aus der Abb. 3.11 auf Seite 75 abgelesen werden. Der Vergleich in Tabelle 4.3 zeigt, daß in den Josephson-Bruchkontakten das gesamte Spektrum der Raman-aktiven Phononen angeregt werden kann. Es beginnt bei den niederenergetischen Ag-Moden²⁰ (6–30) meV der schweren Kationen (Bi, Sr und Cu) und endet bei den energetisch höchsten Ag-Moden ≈ 80 meV. Wie die Moden-Zuordnungen der verschiedenen Referenzen zeigen, gibt es häufig Diskrepanzen in der Identifizierung der hochenergetischen Sauerstoff-Moden. Eine eindeutige Zuordnung der 630 cm⁻¹ Resonanz konnte erst durch Raman-Streuexperimente an dotierten Proben [513,523,524] und durch Isotopenaustausch (¹⁶O wird durch ¹⁸O substituiert) [525] gemacht werden. Diese Experimente beweisen, daß diese

 $^{^{20}}$ Für A_g-Moden weisen die einfallende und ausgehende Lichtwelle dieselbe Polarisation auf.

IS	S	SN	NS				Bi-2212							Bi-2201		
E [meV]	$\omega \ [{ m cm}^{-1}]$	E [meV]	$\omega \ [{ m cm}^{-1}]$	[5(02]	$\frac{[504]}{\omega} [\mathrm{cm}^{-1}$	[510]] Moden-!	Zuordni	[511] 1ng	<u>E</u> .	513]	[515]	$\left[\mathrm{cm}^{-1}\right]$	[517] Moden-Zuor	[518] dnung	
						29	38 ^c I			24						
6.0	48	6.0	48			53 Bi	48 E	3i	47	48	Bi	41^{e}				
7.3	58	8.5	68			63 Bi	63 I	3i	62 Bi	59	Bi	67	Bi		69	Bi
12.5	100	12.3	98				93 5	5r							95	
		13.3	106			$108^{\rm b}$ Sr	$100^{\rm b}$ S	jr	110 Cu	$105^{\rm e}$	(Bi/Sr)	106^{b}	Bi		$104^{\rm b}$	
		15.1	121	122	Bi	121 Sr	120 S	ðr.	120 Bi	117	\mathbf{Sr}	120	Bi		119	\mathbf{Sr}
16.3	130			133	Bi	132 Sr			129 Cu	129^{e}	(Bi/Sr)					
		17.6	141			141 Cu				145	Cu					
18.6^{a}	149	19.1	153	156	\mathbf{Sr}							155	\mathbf{Sr}	153 Bi		
20.9^{a}	167	20.9	167				165 C	ŋ		175	Cu					
23.0	184	22.8	182	184	Cu	187 Cu			182 Sr							
24.0	192	25.1	201			190	190 C	Ju		195^{e}	(Bi/Sr)	200	\mathbf{Sr}	200 Bi	199^{e}	
		26.5	212	219^{e} ((Sr/Cu)											
30.0	240	30.0	240			$241^{\rm b}$ Cu									244^{d}	
		31.3	250			$264^{ m b}$			$269^{\rm b} O(1)$							
35.3	282	34.3	274	$282^{ m b}$	O(1)	$289^{\rm b} { m O(1)}$	$275^{\rm b}$ O	(1)	287 O(1)	$287^{ m b}$	0(1)					
36.4	291			296	O(2)	293 O(3)	293 O	(2)		294^{e}	O(2/3)	290 ($\mathcal{O}(2)$	290		
39.7	318	38.6	309	313		327 O(1)	313 O	(3)	310 O(2)	323	O(2/3)				310	
42.3	338	42.5	340			$339^{\rm b} {\rm O}(3)$						325 (O(1)	325	$315^{\rm e}$	
		43.9	351						350 O(1)	$353^{\rm e}$	O(2/3)					
		45.8	366			359^{b}										
47.6	381	49.3	394	391	O(1)	394 O(1)	400 O	::	386 O(3)	395^{e}	O(2/3)	386 ($\mathcal{O}(3)$	386		
52.4	419	52.3	418			$426^{\rm b} {\rm O}(1)$				409	O(1)					ĺ
		55.6	445			459		,	458 U(3)			459 (J(3)	459 O(3)	454 ()(2)
58.5	468	59.5	476	469	O(3)	469 O(3)	463 O	(1)		463	O(2)				460	
64.5	516	61.8	494			518 O	490									
68.2	546														549^{d}	
75.1	601					$593^{\rm b}~{ m O}(2)$	587 (0							611	
80.1	641	76.9	615	631	O(2)	632 O(2)	625 O	(3)	627 O(2)	627	O(3)	625 ($\mathcal{O}(2)$	629 O(2)	624 ($\mathcal{O}(3)$
82.7	662	82.9	663	659	O(2)	663 O(2)	650 O	(3)				660^{f}	0		651	
		^a an St ^b B _{1g} -S	apelkontakt lymmetrie	t beobach	tet ^c B ₂	g-Symmetrie luzierte Moder	ı durch M	isorient	ierung ^j	l B _{3g} -Syn f induzier	nmetrie te Moden	durch Z	usatzsaı	ıerstoff		

4.6. Inelastisches Cooperpaartunneln in Josephson-Kontakten

Mode den Gitterschwingungen des Apex-Sauerstoffs in der Sr–O Ebene zuzuschreiben ist. Die 660 cm^{-1} Resonanz wird auf die Vibrationen der zusätzlichen Sauerstoffatome in den Bi₂O₂ Ebenen zurückgeführt [523, 524].

Ebenso herrscht bis heute Unklarheit über eine eindeutige Moden-Zuordnung im Energiebereich zwischen 40 meV (320 cm^{-1}) und 54 meV (440 cm^{-1}). Während diese Phononen-Resonanzen in den Raman-Spektren oftmals sehr schwach ausgebildet sind, repräsentieren sie in den Tunnelspektren (SIS-artiger Josephson-Kontakt) die Resonanzen mit den größten Amplituden. In optimal dotierten Bi-2212 Proben liegen ihre Energien nahe bei dem Energielückenwert 2Δ . Nach theoretischen Betrachtungen sollten einige dieser Moden durch die Schwingungen der Sauerstoffatome O(1) in den CuO-Ebenen hervorgerufen werden [526].

Die Summe der Ergebnisse aus den Kap. 4.6.1 bis Kap. 4.6.4 führt zu der Schlußfolgerung, daß die beobachtete Verästelung in den Strom-Spannungs-Charakteristiken und die Feinstruktur in den dI/dU-Kennlinien von SIS- und SNS-Josephson-Kontakten auf eine starke Kopplung zwischen dem Josephson-Wechselstrom und optischen Raman-aktiven Phononen zurückzuführen ist. Diese Interpretation ist mit einem von E.G. Maksimov, P.I. Arseyev und N.S. Maslova [493] entwickelten theoretischen Modell konsistent. Die Autoren zeigen, daß Phononenunterstütztes Cooperpaartunneln in Josephson-Kontakten zum Auftreten von Zusatzströmen in der Gleichstrom-Spannungs-Charakteristik führt. Die Möglichkeit der Phononenanregung in Josephson-Kontakten wurde schon frühzeitig von Yu.M. Ivanchenko und Yu.V. Medvedev [486] theoretisch untersucht. E.G. Maksimov *et al.* haben dieses Modell aufgegriffen und weiterentwickelt. Der entscheidende Schritt in dem neuen Modell ist, daß die mögliche Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen das gesamte Phononenspektrum abdeckt.²¹ Diese Verallgemeinerung ist besonders für Hochtemperatur-Supraleiter wichtig, da die Josephsonfrequenzen das gesamte Phononenspektrum überragen.

Aus den Rechnungen von E.G. Maksimov *et al.* folgt, daß nur Phononen mit verschwindendem Wellenvektor $q \rightarrow 0$ einen von Null verschiedenen Beitrag zum phononen-unterstützten Tunnelprozeß leisten. Das sind gerade die Phononen nahe des Γ -Punktes in der ersten Brillouin-Zone. Die Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt genau dann Stromspitzen, wenn die Bedingung

$$2eU = \hbar\omega_{0\lambda} \tag{4.4}$$

erfüllt ist [493]. Dabei beschreibt $\omega_{0\lambda}$ die Frequenzen *aller* optischen Phononen mit q = 0. Die Frequenzen, bzw. Energien der akustischen Phononen mit q = 0 sind Null und tragen deshalb nicht bei. Bei diesen Resonanzfrequenzen, bzw. Resonanzspannungen führt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer Abweichung des sinusförmigen AC-Josephsonstroms. Die zeitliche Mittelung des Wechselstroms ergibt dann einen zusätzlichen Gleichstrom-Beitrag, der durch Stromspitzen in der Strom-Spannungs-Charakteristik bei $U_{\rm res}$ beobachtbar ist. Korrespondierend zu der Stromspitze in der I(U)-Kennlinie ist in der differentiellen Leitfähigkeit ein Minimum nahe der Spannung zu beobachten, die Gl. (4.4) erfüllt. Der Unterschied zwischen der exakten Resonanzspannung und der Spannung des Leitfähigkeitsminimums liegt in der Größenordnung der kleinen Phonon-Relaxation [493].

Das generalisierte Modell von E.G. Maksimov, P.I. Arseyev und N.S. Maslova beinhaltet die Ergebnisse von Ch. Helm *et al.* [457, 483–485]. Ch. Helm *et al.* gehen in ihrem erweiterten RSJ-Modell davon aus, daß die durch den Josephson-Effekt hervorgerufenen lokalen Oszillationen des elektrischen Feldes direkt Infrarot-aktive Phononen anregen.²² Diese Phononen sind

²¹ Für klassische Supraleiter umfaßt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur akustische Phononen.

 $^{^{22}\,\}mathrm{Aus}$ Symmetriegründen sind die Anregungen von Raman-aktiven Phononen verboten.

in der dielektrischen Schicht zwischen den supraleitenden Lagen lokalisiert. E.G. Maksimov *et al.* betrachten die Phononen im Supraleiter selbst. Dadurch spielt die Natur der Barriere im Josephson-Kontakt keine Rolle, so daß Phononen-unterstütztes Cooperpaartunneln sowohl in SIS- als auch in SNS-Josephson-Kontakten beobachtbar ist.

In Gl. (4.4) werden alle optischen Phononen mit q = 0 berücksichtigt. Welche Phononen zum inelastischen Tunnelprozeß beitragen, hängt von der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke $\alpha_{0\lambda}^2$ ab. Aus Symmetriegründen ist dieser Wert für einige Phononen mit q = 0 gleich Null. Dies gilt näherungsweise für die Infrarot-aktiven Phononen [493]. Rechnungen haben gezeigt, daß die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante für Raman-aktive Phononen mit q = 0 beträchtlich hoch ist [527]. Aus diesem Grund stimmen die in diesem Kapitel vorgestellten Tunnelspektren gut mit den Raman-Spektren überein und weisen auf eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} hin.

4.7 Bedeutung der Ergebnisse für die Symmetrie des Ordnungsparameters

Aus den Ergebnissen in Kap. 4.1 bis Kap. 4.6 kann eine konsistente Aussage über die Symmetrie des Ordnungsparameters in $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ abgeleitet werden. Dazu werden kurz die wichtigsten Resultate zusammengetragen:

- ① Der Verlauf der Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U = 0, T)$ zeigte unabhängig von der Dotierung, und damit unabhängig von der kritischen Temperatur T_c , immer ein ausgeprägtes Maximum direkt unterhalb von T_c . Zwar wurden die Kennlinien nicht mit den theoretischen Modellen gefittet, aber der qualitative Verlauf spricht aufgrund des Maximums für einen s-Wellen-Anteil des Ordnungsparameters.
- ② In allen Punktkontakt-Experimenten war die Form der Andreev-Dips symmetrisch. Nach den Rechnungen von T.P. Devereaux und P. Fulde [409] ist für einen anisotropen Ordnungsparameter eine stark asymmetrische Form der Andreev-Strukturen zu erwarten. Auch die differentielle Leitfähigkeit des SN-Kontaktes ist nur durch einen nicht zu vernachlässigenden s-Wellen-Beitrag zu erklären. Bei einem dominanten d-Wellen-Beitrag hätte ein Leitfähigkeitsmaximum bei Nullspannung beobacht werden müssen.
- ③ Die Tunnelkennlinien von Einzelkontakten zeigten symmetrische Energielückenstrukturen. Vereinzelt wurde ein sehr steiler Stromanstieg in der Strom-Spannungs-Kennlinie bei U = 2Δ/e beobachtet. Daraus resultierte eine scharfe Energielückenstruktur in der dI/dU-Kennlinie. Ein Vergleich mit den numerisch berechneten Kennlinien zeigte die Notwendigkeit eines isotropen s-Wellen-Anteils für die Symmetrie des Ordnungsparameters. Selbst Tunnelkennlinien mit einer breiten Energielückenstruktur konnten durch das s-Wellen-Modell (unter Berücksichtigung einer höheren Energieunschärfe Γ) besser beschrieben werden als durch das d-Wellen-Modell.
- (4) Die Tunnelkennlinien von Stapelkontakten lassen keine Zweifel über eine dominante isotrope *s*-Wellen-Symmetrie in Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} aufkommen. Derart scharfe Energielückenstrukturen und flache Verläufe der d*I*/d*U*-Kennlinien bei $U_{\rm gn} < 2\Delta/e$ schließen einen relevanten anisotropen Beitrag zur Symmetrie des Ordnungsparameters aus.

⑤ Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzamplituden in Kap. 4.6 spiegelte das Verhalten der Riedel-Singularität des AC-Josephsonstroms wider. Der steile Abfall der Amplituden oberhalb einer charakteristischen Temperatur spricht eher für einen isotropen als für einen anisotropen Ordnungsparameter.

Damit zeigen die Ergebnisse der Bruchkontaktspektroskopie an $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ eindeutig eine isotrope *s*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters. Ein möglicher anisotroper Beitrag kann nicht völlig ausgeschlossen werden. Dieser muß jedoch, falls vorhanden, vernachlässigbar klein sein. Die mittels Bruchkontaktspektroskopie untersuchten Stapelkontakte stellen die wahrscheinlich beste Möglichkeit dar, die intrinsischen Eigenschaften des Materials zu untersuchen.

Der Nachweis einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (vgl. Kap. 4.6) ist ein wichtiges Ergebnis zum Verständnis des Kopplungsmechanismus in diesem Material. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Elektron-Phonon-Resonanzen mit Raman-Streuexperimenten zeigt, daß nur bestimmte Phononen in diesen Prozeß involviert sind. Die aus SIN-Tunnelexperimenten extrahierte Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ zeigt im Vergleich zu der aus Neutronen-Streuexperimenten bestimmten Phononen-Zustandsdichte $F(\omega)$ eine wesentlich schärfere Struktur [413–415, 528, 529].²³ Diese Abweichungen zeigen eine stärkere Wechselwirkung der bevorzugten Phononen mit den Elektronen. Der Verlauf von $\alpha^2 F(\omega)$ zeigt teilweise eine gute Übereinstimmung mit den Elektron-Phonon-Resonanzen aus den Bruchkontaktspektren [530]. Tatsächlich konnte ein stärkerer Beitrag der Raman-aktiven Phononen zu $\alpha^2 F(\omega)$ nachgewiesen werden [415, 529].

A.A. Abrikosov [531,532] stützt seine neue Theorie der Hochtemperatur-Kupratsupraleiter unter anderem auf diese Ergebnisse aus SIN-Tunnelexperimenten und der Bruchkontaktspektroskopie. Voraussetzungen des Modells sind eine Singularität in der normalleitenden Elektronen-Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie $E_{\rm F}$, eine schwache Coulomb-Abschirmung und eine daraus resultierende Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen. Erst durch die Berücksichtigung dieser Annahmen können beispielsweise die hohen kritischen Temperaturen $T_{\rm c}$ der Kupratsupraleiter erklärt werden. Mit abnehmendem Abstand $E_0 - E_{\rm F}$ (E_0 : Energie der Singularität) erhöht sich $T_{\rm c}$. In einem reinen Phonon-Bild ist kein Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters möglich. Deswegen hat A.A. Abrikosov eine weitere Wechselwirkung berücksichtigt, die formell zu einem anisotropen Ordnungsparameter führt. Aus den Rechnungen folgen zwei unterschiedliche Typen von Ordnungsparametern — ein *s*-Wellen- und ein *d*-Wellen-artiger Typ. Für eine rein phononische Wechselwirkung hat der *s*-Wellen-artige Ordnungsparameter die deutlich niedrigere Energie und ist damit als Lösung zu bevorzugen.

Für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung dominieren die Phononen mit kleinem Wellenvektor $(q \rightarrow 0)$ [531–533]. Dadurch sind vorzugsweise optische Phononen in den Kopplungsmechanismus involviert. In der klassischen BCS-Theorie sind akustische Phononen die Austauschteilchen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. In Kap. 4.6.4 wurde bereits erwähnt, daß Infrarot-aktive Phononen mit q = 0 nicht zur Kopplung beitragen. Ihr Matrixelement ist gleich Null. Nur Raman-aktive Phononen mit q = 0 leisten einen deutlichen Beitrag zur Kopplungskonstante. Die schweren Ionen (z. B. Bi, Sr, Cu) weisen die niedrigste Energie auf und tragen damit am stärksten zum Matrixelement ($\propto 1/E^2$) bei.

Die in Kap. 4.6 vorgestellten Ergebnisse bestätigen das Modell von A.A. Abrikosov und geben den wichtigen Hinweis darauf, daß die optischen, Raman-akiven Phononen eine wichtige

²³ Für klassische Supraleiter stimmen die Spektren gut überein [70].

Rolle für den Kopplungsmechanismus in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ spielen. Das über den gesamten Dotierungsbereich konstante $2\Delta/k_BT_c$ -Verhältnis ist ein starkes Indiz für einen sich nicht ändernden Kopplungsmechanismus. Eine Kopplung durch Spin-Fluktuationen, die zu einer *d*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters führt, zeigt nicht dieses konstante Verhältnis. Es kann aber sehr wohl durch eine phononische Kopplung erklärt werden. Insgesamt deuten die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf eine *s*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters und auf eine Elektron-Elektron-Kopplung via optischer Phononen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ hin.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Analyse der an Hochtemperatur-Supraleiter-Einkristallen gemessenen Tunnelspektren zur Bestimmung der supraleitenden Energielücke Δ und der Symmetrie des Ordnungsparameters in diesen Materialien. Die untersuchten Proben umfaßten im wesentlichen die homologe Serie Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (n = 1-3). Zusätzliche Ergebnisse konnten an Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (n = 2, 3) und HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+ δ} (n = 2, 3) erzielt werden. Durch Anwendung der Bruchkontaktspektroskopie war eine sehr hohe Kontaktqualität gewährleistet. Ein weiterer, enormer Vorteil dieser Technik war eine *in situ* veränderliche Kontaktgeometrie. Durch die direkte Beeinflussung der Tunnelbarriere konnten Messungen an Josephson-, Tunnel- und Punktkontakten durchgeführt werden.

Zur Analyse der Tunnelspektren bezüglich der Symmetrie des Ordnungsparameters wurden Modellrechnungen für symmetrische SIS-Tunnelkontakte durchgeführt. Dazu wurde das phänomenologische Dynes-Modell erweitert. Die berücksichtigten Symmetrien des Ordnungsparameters umfaßten die einer isotropen, anisotropen und erweiterten s-Welle, die einer d-Welle, sowie einen Mischzustand aus isotroper s-Welle plus d-Welle. Nur die dI/dU-Kennlinien einer isotropen s-Wellen-Symmetrie zeigten eine symmetrische Energielückenstruktur, wie sie in den Experimenten beobachtet wurde. Unter Berücksichtigung einer größeren Energieunschärfe Γ galt dies auch für die Kennlinien einer anisotropen s- und (s + d)-Wellen-Symmetrie. In den beiden letzten Fällen war aber ein dominanter, isotroper s-Wellen-Beitrag erforderlich.

Alle zur Verfügung stehenden Proben stammten ausschließlich von externen Instituten und lagen als auskristallisierter Verbund vor. Einige Messungen wurden an polykristallinen Proben durchgeführt. Als ideale Abmessungen der präparierten Kristalle stellten sich Werte von $2 \times 1 \times 0.01 \text{ mm}^3$ heraus. Um eine mechanische Stabilität der Probe zu gewährleisten, durfte die Stegbreite der Sollbruchstelle einen Wert von etwa 0.2 - 0.5 mm nicht unterschreiten. Die elektrischen Kontakte wurden bei Raumtemperatur mit flüssigem Indium-Gallium-Lot realisiert, welches beim Abkühlen zwischen 200 K und 160 K aushärtete und die somit die Probe mechanisch fixierte. Über eine Mikrometerschraube, deren Spitze auf die Feder drückte, wurde der Kristall gebrochen und die Kontaktfläche reguliert.

Die kritische Temperatur T_c der Proben wurde auf unterschiedliche Arten bestimmt. Die einfachste Methode stellten langsame Aufwärm-Messungen (Größenordnung 2 – 3 Stunden) des Proben-Gleichstrom-Widerstandes dar. In den resultierenden R(T)-Kennlinien entsprach T_c der Temperatur des steilsten Widerstandanstiegs. Eine schmale Übergangsbreite ΔT war als Indiz für eine homogene Probe zu werten. Fremdphasen oder Bereiche mit stark abweichender Dotierung wurden durch zusätzliche steile Widerstandsanstiege nachgewiesen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, R(T)-Messungen für Bi-2212 bis mindestens 130 K durchzuführen, um mögliche Bi-2223 Fremd
phasen $(T_{\rm c}\approx 110\,{\rm K})$ sicher auszuschließen.

Temperaturabhängige Tunnelkennlinien $(T > T_c)$ dienten der genauen Bestimmung der lokalen Sprungtemperatur des Kontaktes. T_c bestimmte sich aus einem Minimum der normierten Nullspannungs-Leitfähigkeit $\sigma(U = 0, T)/\sigma(U \gg 2\Delta/e, T)$. Bei Temperaturen wenig unterhalb von T_c zeigten diese Kennlinien ausgeprägte Maxima. Vergleiche mit theoretischen Kurven für eine *s*- und *d*-Wellen-Symmetrie zeigten, daß ein dominanter isotroper Beitrag zum Ordnungsparameter vorliegen muß. Als weiteres Ergebnis aus den temperaturabhängigen Tunnelmessungen konnte eine Zunahme der parabolischen Hintergrund-Leitfähigkeit $(T > T_c)$ mit Abnahme der Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Dieses Verhalten wurde nicht systematisch untersucht und ihre Ursache bleibt zu klären.

Aus der Temperaturabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms $I_c(T)$ konnte ebenfalls die kritische Temperatur T_c bestimmt werden. Abhängig von der Kontaktgeometrie (SIS oder SNS) ließen sich die experimentellen Daten gut mit den entsprechenden theoretischen Modellen beschreiben. Die $I_c(T)$ -Verläufe enthalten auch Informationen über die Symmetrie des Ordnungsparameters. Josephson-Kontakte bildeten aber nicht den Schwerpunkt dieser Arbeit, so daß keine Vergleiche mit ihrer Theorie stattfanden. Dies ist ohne Frage eine interessante Aufgabenstellung für die Zukunft.

Die Energielücke Δ konnte aus Tunnel- und Punktkontaktspektren ermittelt werden. Die Tunnelkennlinien ließen sich besser durch eine isotrope *s*- als durch eine *d*-Wellen-Symmetrie beschreiben. Einige Strom-Spannungs-Kennlinien zeigten einen sehr steilen Stromanstieg bei der Energielückenspannung, wie er nur durch eine isotrope *s*-Wellen-Symmetrie erklärt werden kann. Insgesamt war immer eine hinreichend symmetrische Energielückenstruktur zu beobachten. Die für optimal dotierte Bi-2212 Proben ($T_c \approx 90 \text{ K}$) bestimmte Energielücke betrug $\Delta = 25 - 27 \text{ meV}$ bei T = 4.2 K.

Punktkontaktverhalten wurde vorzugsweise an Bi-2201 Proben beobachtet. Die durch multiple Andreev-Reflektionen verursachte subharmonische Struktur in der differentiellen Leitfähigkeit konnte zur genauen Bestimmung der Energielücke Δ herangezogen werden. Die Energielücke von optimal dotierten Bi-2201 Proben ($T_c = 25 \text{ K}$) wurde zu $\Delta = 12.7 \pm 0.5 \text{ meV}$ bei T = 4.2 K bestimmt. Die Form der einzelnen Andreev-Dips war in allen Fällen symmetrisch und ist damit als weiteres Indiz für einen dominanten isotropen *s*-Wellen-Beitrag zu werten. Dies wurde durch Messungen an NS-Kontakten bestätigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ aus Tunnel- und Punktkontaktspektren bewies eindeutig das Schließen der Energielücke bei der kritischen Temperatur T_c . Der qualitative Kurvenverlauf war unabhängig von der Dotierung. Weder in den Tunnel- noch in den Punktkontaktspektren wurde oberhalb von T_c eine Pseudoenergielücke beobachtet, wodurch ihre Existenz weiterhin fraglich bleibt.

Die Abhängigkeit der Energielücke $\Delta(p)$ von der Löcherkonzentration $p \equiv \text{Ladungsträgerkonzentration}$ wurde detailliert für Bi-2201 und Bi-2212 untersucht. Die Energielücke Δ wurde sowohl aus Tunnelspektren als auch aus Punktkontaktspektren bestimmt. Die beiden untersuchten Hochtemperatur-Supraleiter zeigten eine $\Delta(p)$ -Abhängigkeit, die mit dem $T_c(p)$ -Verlauf skalierte. Daraus resultierten konstante Werte für die reduzierte Energielücke über den gesamten Dotierungsbereich. Im einzelnen wurde $2\Delta/k_BT_c = 12.5\pm 2$ für Bi-2201 und $2\Delta/k_BT_c = 6.9\pm 0.5$ für Bi-2212 bestimmt. Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Beobachtungen einer zunehmenden reduzierten Energielücke mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration, wie sie in einigen STM-Experimenten gemacht wurden. Die für ein solches Verhalten notwendigen erhöhten Energielückenwerte wurden auch im Rahmen dieser Arbeit gemessen. Genaue Analysen der Tunnelkennlinien konnten nachweisen, daß die hohen Energielücken im unterdotierten

Bereich auf zunehmende Stapelkontakteffekte zurückzuführen waren.

Die Abhängigkeit der Energielücke $\Delta(n)$ von der Anzahl der CuO₂-Ebenen n wurde für die optimal dotierten Kuprat-Supraleiter BSCCO, TBCCO und HBCCO untersucht. Die Form der Andreev-Dips war erneut in allen dI/dU-Kennlinien weitgehend symmetrisch, was für einen dominanten isotropen *s*-Wellen-Beitrag zum Ordnungsparameter spricht. In wenigen Fällen wurde eine Aufspaltung des ersten Andreev-Dips beobachtet. Als mögliche Ursachen konnten Fremdphasen mit einer anderen Energielücke oder eine Anisotropie des Ordnungsparameters angegeben werden. Eine Abschätzung für die mögliche Anisotropie ergab $\Delta_{\max}/\Delta_{\min} \leq 1.1$ bei T = 4.2 K. Die bekannte, nicht triviale $T_c(n)$ -Abhängigkeit wurde für die drei Materialien reproduziert. Die Auswertung der $\Delta(n)$ -Abhängigkeit ergab innerhalb der Fehlergrenzen einen einfachen linearen Zusammenhang bei T = 4.2 K. Die Steigungen der Regressiongeraden entsprachen $d\Delta/dn = 12.25$ meV (BSCCO) und $d\Delta/dn = 16$ meV (TBCCO und HBCCO). Obwohl sich die kritischen Temperaturen T_c von TBCCO und HBCCO bei gleicher Anzahl der CuO₂-Ebenen n deutlich voneinander unterschieden, konnte eine gute Übereinstimmung in ihren Energielückenwerten angegeben werden. Diese Übereinstimmung legte die Vermutung nahe, daß die BaO-Ebenen eine entscheidende Rolle für die supraleitenden Eigenschaften spielen.

Diese Hypothese wurde durch erstmalige Messungen an HgSr₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} (HSCCO, n = 3) bestätigt. Die kritische Temperatur reduzierte sich von $T_c = 124 \pm 5$ K (HBCCO, n = 3) auf $T_c = 107 \pm 5$ K (HSCCO, n = 3). Ebenso nahm die Energielücke von $\Delta = 49 \pm 1.5$ meV auf $\Delta = 36 \pm 1.5$ meV ab. T_c und Δ standen damit in guter Übereinstimmung für die BSCCO-Werte (n = 3) von $T_c = 110 \pm 5$ K und $\Delta = 36 \pm 1.6$ meV. Momentan laufen Experimente, einen neuen Supraleiter Bi₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} (BBCCO) zu synthetisieren, um die aufgestellte Hypothese zu manifestieren. Durch vollständige Sr-Substitution durch Ba sollten sich die supraleitenden Eigenschaften (T_c , Δ) verberssern.

Als weiterer Trend konnte eine Erhöhung der reduzierten Energielücke $2\Delta/k_BT_c$ mit zunehmender kritischer Temperatur T_c beobachtet werden. Dieses Verhalten scheint für Kuprat-Supraleiter allgemeingültig zu sein. Allerdings gibt es bis heute keine Erklärung dafür. Dieser Punkt stellt eine weitere interessante Herausforderung für die Zukunft dar.

Neben den Messungen an Einzelkontakten konnten auch Bruchkontaktmessungen an Stapelkontakten durchgeführt werden. Durch die Möglichkeit der variablen Kontaktfläche konnten Tunnelkontakte mit hohen normalleitenden Widerständen (pro Kontakt: $R_n = 200 - 900 \Omega$) und kleinen Josephsonströmen ausgewählt werden. Ein niedriger Widerstand war wichtig, um Nichtgleichgewichtseffekte durch Selbstheizung des Kontaktes zu vermeiden. Heizeffekte konnten zur Unterdrückung der Supraleitung in einem Kontakt des Stapels führen. In einem Fall wurde sogar ein periodischer Zusammenbruch und eine Regenerierung der Supraleitung in einem Kontakt des Stapels beobachtet. Eine Reduzierung der Josephsonströme unterdrückte den intrinsischen Josephson-Effekt, der zu subharmonischen Strukturen in den I(U)-Kennlinien führte. Dadurch vereinfachte sich die Kurvenform.

Die Anzahl der intrinsischen Kontakte $(n \leq 28)$ ließ sich in den Bruchkontaktexperimenten nicht kontrollieren. Die gemessenen Energielückenspannungen $U_{\rm gn}$ zeigten jedoch für Kristalle gleicher Dotierung diskrete Werte. Für optimal dotierte Bi-2212 Proben betrug $U_{\rm n}$ ganzzahlige Vielfache von ≈ 50 mV. Die daraus bestimmte Energielücke $\Delta = 25$ meV steht im Einklang mit den Ergebnissen an Einzelkontakten. Unter Berücksichtigung der kritischen Temperatur konnte ein präziser Wert für die reduzierte Energielücke von $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 6.7 \pm 0.3$ bestimmt werden.

Die Stapelkontakte eigneten sich aufgrund ihrer sehr hohen Kontaktqualität am besten zur Analyse der Ordnungsparametersymmetrie. Charakteristische Stapelkontakt-Kennlinien zeigten eine sehr scharfe Energielückenstruktur mit hohem Leitfähigkeitsmaximum. Unterhalb der Ener-
gielückenspannung $U_{\rm gn}$ waren praktisch keine Ströme zu beobachten. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wiesen einen senkrechten Anstieg bei $U_{\rm gn}$ auf, wie er nur durch eine isotrope *s*-Wellen-Symmetrie beschrieben werden kann. Die Kennlinien ließen sich sehr gut durch das Dynes-Modell beschreiben. Aus den Resultaten der Stapelkontakte folgte unzweifelhaft die Aussage, daß, wenn ein anisotroper Beitrag zum Ordnungsparameter vorhanden ist, dieser vernachlässigbar klein sein muß.

An Bi-2201 wurde ein neuer Effekt beobachtet: der intrinsische multiple Andreev-Reflektions Effekt (IMARE). In den dI/dU-Kennlinien von SNS-Stapelkontakten wurden Andreev-Reflektionen nachgewiesen, die denen von Einzelkontakten stark ähnelten. Aus dem Vergleich mit Messungen an Einzelkontakten und den skalierten charakteristischen Spannungswerten konnte die Anzahl der intrinsischen Kontakte in zwei Fällen auf n = 4 bestimmt werden. Die Energielückenwerte von $\Delta = 11.6 \text{ meV}$ ($T_c = 28.7 \text{ K}$) und $\Delta = 9.4 \text{ meV}$ ($T_c = 15 \text{ K}$) standen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Einzelkontakte. Zusätzlich konnte IMARE temperaturabhängig gemessen werden. Die IMARE-Strukturen waren insgesamt schärfer als die einfachen Andreev-Reflektionen, was ähnlich wie bei den SIS-Stapelkontakten auf eine hohe Kontaktqualität rückschließen ließ. Da es noch keine theoretischen Ansätze für diesen Effekt gibt, stellt die weitere Untersuchung des intrinsischen multiplen Andreev-Reflektions Effekts eine große Herausforderung für die Zukunft dar.

In Josephson-Kontakten wurde eine reproduzierbare Feinstruktur in den differentiellen Leitfähigkeiten gemessen, die auf eine starke Kopplung zwischen dem AC-Josephsonstrom und optischen Raman-aktiven Phononen zurückzuführen waren. Ein neues theoretisches Modell von E.G. Maksimov *et al.* bestätigten die experimentellen Daten. Die Feinstruktur wurde sowohl in SIS- als auch SNS-Josephson-Kontakten nachgewiesen. Die Resonanzspannungen $U_{\rm res}$ waren unabhängig von der Temperatur, der kritischen Temperatur, der Energielücke und dem Einfluß externer Magnetfelder. Die charakteristischen Energien $E = 2eU_{\rm res}$ der Feinstruktur standen im Einklang mit den Ergebnissen aus Raman-Streuexperimenten. Jede Resonanz ließ sich einem Raman-Mode zuordnen.

Die Resonanzamplituden $A_{\rm res}$ zeigten die gleiche qualitative Magnetfeldabhängigkeit wie der kritische Josephsonstrom I_c , was den Wechselwirkungsmechanismus mit dem AC-Josephsonstrom direkt bewies. Als weiterer Beweis diente die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeiten. In den dI/dU-Kennlinien der SIS-Kontakte waren die Resonanzen nur bei $U_{\rm res} \leq 2\Delta(T)/e$ zu beobachten. Eine Annäherung der Energielückenspannung $U_{\rm g}$ an eine Resonanzspannung $U_{\rm res}$ führte oftmals zu einer Zunahme der Resonanzamplitude $A_{\rm res}$. Kreuzte die Energielückenspannung die Resonanzspannung ($U_{\rm g} < U_{\rm res}$), fiel $A_{\rm res}$ praktisch auf Null ab. Dieses $A_{\rm res}(T)$ -Verhalten konnte durch die Eigenschaften der Riedel-Singularität verstanden werden. Vielmehr war die rapide Abnahme der Resonanzamplitude ein Indiz für einen dominanten isotropen *s*-Wellen-Beitrag zum Ordnungsparameter.

Der Nachweis einer starken Wechselwirkung zwischen Cooperpaaren und optischen (Ramanaktiven) Phononen bestätigte zudem eine neue Theorie von A.A. Abrikosov, nach der eine starke Elektron-Elektron-Kopplung via optischer Phononen die Hochtemperatur-Supraleitung in Kupraten erklären kann.

Abschließend kann gesagt werden, daß diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Symmetrie des Ordnungsparameters und dem Kopplungsmechanismus im Hochtemperatur-Supraleiter Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+ δ} leisten konnte. Insgesamt deuten die vorliegenden Ergebnisse auf eine dominante *s*-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters und auf eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesem Material, bei der optische Phononen mit kleinen Wellenvektoren ($q \rightarrow 0$) bevorzugt werden.

Anhang A

Quellcodes der Simmulationsprogramme

Im folgenden werden die Quellcodes der Fortran 90-Programme zur numerischen Berechnung von Strom-Spannungs-Kennlinien (I(U)) sowie deren differentiellen Leitfähigkeiten (dI/dU) angegeben. Für einen nicht isotropen Ordnungsparameter wird lediglich die *d*-Wellen-Symmetrie dargestellt. Die übrigen Symmetrien des Ordnungsparameters können leicht in diesem Programm eingesetzt werden.

A.1 s-Wellen-Symmetrie

```
! program computes the cvc I(U) and its derivative dI/dU
! for an isotropic S-WAVE order parameter
program sdynes
|------
! declaration of the parameters
implicit none
integer
       :: n,m,acc,points
double precision :: fE,fEpV,Gamma,Delta,T,kT,range,iv,didv,Rn,shift
double precision :: E,deltaE,V,deltaV,rhoE,rhoEpV,drhoEpV,dfEpV
character
           :: a
1______
! read parameters
read(*,*)a,T
kТ
    = 0.0861734*T
range = kT*100.*log(10.)
read(*,*)a,Delta
read(*,*)a,Gamma
read(*,*)a,Rn
read(*,*)a,shift
read(*,*)a,deltaV
deltaV = deltaV*Delta
read(*,*)a,acc
read(*,*)a,points
1______
```

! calculate the cvc and its derivative and write results

```
write(*,*)"Temperatur
                                 [X]
                                        :",T
write(*,*)"Delta
                                 [meV] :",Delta
write(*,*)"Gamma
                                 [meV]
                                       :",Gamma
write(*,*)"Rn
                                 [Ohm]
                                        :",Rn
write(*,*)"shift
                                 [a.u.] :",shift
                                [Delta/e]:",deltaV
write(*,*)"voltage range
write(*,*)"accuracy of integration [integer]:",acc
write(*,*)"number of calculated points [integer]:",points
write(*,*)"-----"
write(*,*)"
               V [mV];
                                 I [mA];
                                                   dI/dV [S]"
do m = 0, points, 1
  V = dble(m)*deltaV/dble(points)
  deltaE = abs(V)+2.*range
  iv = 0.
  didv = 0.
  do n = 0, acc-1, 1
     E = (dble(n)/acc-1)*deltaE+range
     call rho(rhoE,E,Gamma,Delta)
     call rho(rhoEpV,E+V,Gamma,Delta)
     call f(fE,E,kT,range)
     call f(fEpV,E+V,kT,range)
     call drho(drhoEpV,E+V,Gamma,Delta)
     call df(dfEpV,E+V,kT,range)
     iv = iv+1/Rn*rhoE*rhoEpV*(fE-fEpV)*deltaE/dble(acc)
     didv = didv+1/Rn*(rhoE*drhoEpV*(fE-fEpV)-rhoE*rhoEpV*dfEpV)*
           deltaE/dble(acc)
  end do
  didv = didv+shift
  write(*,"(d20.10,1x,d20.10,1x,d20.10)")V,iv,didv
end do
end program sdynes
! subroutine computes rho from the equation at the top of page 1511
subroutine rho(rhoE,E,Gamma,Delta)
implicit none
double precision :: rhoE,E,Gamma,Delta
rhoE = real((abs(E)-(0,1)*Gamma)/sqrt((abs(E)-(0,1)*Gamma)**2-Delta**2))
end subroutine rho
! subroutine computes drho/dV
subroutine drho(drhoE,E,Gamma,Delta)
implicit none
double precision :: drhoE,E,Gamma,Delta
if (E.ge.0.) then
  drhoE = real(-Delta**2/((abs(E)-(0,1)*Gamma)**2-Delta**2)**1.5)
else
```

```
drhoE = real(Delta**2/((abs(E)-(0,1)*Gamma)**2-Delta**2)**1.5)
end if
end subroutine drho
! subroutine computes the Fermi-Dirac-Distribution f
subroutine f(fE,E,kT,range)
implicit none
double precision :: fE,E,kT,range
     (E.gt. range) then
if
  fE = 0.
else if (E.lt.-range) then
 fE = 1.
else
  fE = 1/(exp(E/(kT))+1)
end if
end subroutine f
! subroutine computes df/dV
subroutine df(dfE,E,kT,range)
implicit none
double precision :: fE,dfE,E,kT,range
call f(fE,E,kT,range)
if (fE.eq.0.) then
  dfE=0.
else
  dfE=-exp(E/(kT))/(kT)*fE**2
end if
end subroutine df
```

A.2 *d*-Wellen-Symmetrie

```
! program computes the cvc I(U) and its derivative dI/dU
! for a D-WAVE order parameter
program ddynes
! declaration of the parameters
implicit none
integer
         :: n,m,acc,acc2,points
double precision :: fE,fEpV,Gamma,Delta,T,kT,range,iv,didv,Rn,shift
double precision :: E,deltaE,V,deltaV,rhoE,rhoEpV,drhoEpV,dfEpV
character
        :: a
1______
! read parameters
read(*,*)a,T
```

```
= 0.0861734*T
kТ
range = kT*100.*log(10.)
read(*,*)a,Delta
read(*,*)a,Gamma
read(*,*)a,Rn
read(*,*)a,shift
read(*,*)a,deltaV
deltaV = deltaV*Delta
read(*,*)a,acc
read(*,*)a,acc2
read(*,*)a,points
! calculate the cvc and its derivative and write results
[K]
                                        :",T
write(*,*)"Temperatur
write(*,*)"Delta
                                 [meV]
                                       :",Delta
                                       :",Gamma
write(*,*)"Gamma
                                 [meV]
write(*,*)"Rn
                                 [Ohm]
                                       :",Rn
write(*,*)"shift
                                 [a.u.] :",shift
write(*,*)"voltage range
                                 [Delta/e]:",deltaV
                               [integer]:",acc
write(*,*)"accuracy of integration
write(*,*)"accuracy of DOS integration [integer]:",acc2
write(*,*)"number of calculated points [integer]:",points
write(*,*)"------"
write(*,*)"
                V [mV];
                                 I [mA];
                                                   dI/dV [S]"
do m = 0, points, 1
  V = dble(m)*deltaV/dble(points)
  deltaE = abs(V)+2.*range
  iv = 0.
  didv = 0.
  do n = 0, acc - 1, 1
     E = (dble(n)/acc-1)*deltaE+range
     call rho(rhoE,E,Gamma,Delta,acc2)
     call rho(rhoEpV,E+V,Gamma,Delta,acc2)
     call f(fE,E,kT,range)
     call f(fEpV,E+V,kT,range)
     call drho(drhoEpV,E+V,Gamma,Delta,acc2)
     call df(dfEpV,E+V,kT,range)
     iv = iv+1/Rn*rhoE*rhoEpV*(fE-fEpV)*deltaE/dble(acc)
     didv = didv+1/Rn*(rhoE*drhoEpV*(fE-fEpV)-rhoE*rhoEpV*dfEpV)*
           deltaE/dble(acc)
  end do
  didv = didv+shift
  write(*,"(d20.10,1x,d20.10,1x,d20.10)")V,iv,didv
end do
end program ddynes
```

```
! subroutine computes rho for a d-wave order parameter
subroutine rho(rhoE,E,Gamma,Delta,acc2)
implicit none
integer
              :: n,acc2
double precision :: nn,d,pi,rhoE,E,Gamma,Delta
             :: R
double complex
pi = 3.141592653589793
rhoE = 0.
d = (pi/4)/dble(acc2)
do n = 0, acc2-1, 1
  nn = dble(n)
  R = (abs(E)-(0,1)*Gamma)**2-(Delta*(cos(2*nn*d)))**2
  rhoE = rhoE+4/pi*real((abs(E)-(0,1)*Gamma)*d/R**0.5)
end do
end subroutine rho
1______
! subroutine computes drho/dV
subroutine drho(drhoE,E,Gamma,Delta,acc2)
implicit none
integer
               :: n,acc2
double precision :: nn,d,pi,drhoE,E,Gamma,Delta
double complex
              :: R
pi = 3.141592653589793
drhoE = 0.
d = (pi/4)/dble(acc2)
if (E.ge.0.) then
  do n = 0, acc2-1, 1
     nn =dble(n)
     R = (abs(E)-(0,1)*Gamma)**2-(Delta*(cos(2*nn*d)))**2
     drhoE = drhoE+4/pi*real((-(Delta*(cos(2*nn*d)))**2)*d/R**1.5)
  end do
else
  do n = 0, acc2-1, 1
     nn =dble(n)
     R = (abs(E)-(0,1)*Gamma)**2-(Delta*(cos(2*nn*d)))**2
     drhoE = drhoE+4/pi*real(((Delta*(cos(2*nn*d)))**2)*d/R**1.5)
  end do
end if
end subroutine drho
! subroutine computes the Fermi-Dirac-Distribution f
subroutine f(fE,E,kT,range)
implicit none
double precision :: fE,E,kT,range
       (E.gt. range) then
if
  fE = 0.
else if (E.lt.-range) then
```

```
fE = 1.
else
 fE = 1/(exp(E/(kT))+1)
end if
end subroutine f
! subroutine computes df/dV
subroutine df(dfE,E,kT,range)
implicit none
double precision :: fE,dfE,E,kT,range
call f(fE,E,kT,range)
if (fE.eq.0.) then
 dfE=0.
else
 dfE=-exp(E/(kT))/(kT)*fE**2
end if
end subroutine df
```

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die wissenschaftliche Betreuung richtet sich mein Dank an Herrn Prof. Dr. Günter Müller. Er räumte mir während der gesamten Zeit die notwendigen Freiheiten ein, die mir die Möglichkeit eröffneten, unabhängig auf dem Gebiet der Tunnelspektroskopie zu forschen. Zahlreiche Diskussionen lieferten wertvolle Anregungen für dieses Thema.

Ebenso richtet sich mein Dank an meinen zweiten Gutachter, Herrn Priv.-Doz. Dr. Matthias A. Hein, der viele Diskussionen mit wertvollen Anregungen unterstützen konnte.

Bei Herrn Prof. Dr. Helmut Piel möchte ich mich ebenfalls besonders bedanken. Erst seine durchgehende, finanzielle Unterstützung ermöglichte mir die Durchführung der vorliegenden Arbeit. Obwohl Grundlagenforschung heutzutage immer mehr durch anwendungsorientierte Forschungsaufgaben verdrängt wird, hat er mir zusammen mit Herrn Prof. Dr. Günter Müller, die Gelegenheit gegeben, auf diesem aktuellen und hochinteressanten Forschungsgebiet zu promovieren. Herr Prof. Dr. Helmut Piel förderte insbesondere jedes Jahr mehrmonatige, für mich wichtige Gastaufenthalte von Herrn Prof. Dr. Yaroslav G. Ponomarev (Moscow State University, Russia).

Herrn Prof. Dr. Yaroslav G. Ponomarev gebührt tiefer Dank für die sehr enge Zusammenarbeit und die unzähligen, wertvollen Diskussionen während seiner Aufenthalte in Wuppertal und Moskau. Durch diese Kooperation konnten viele interessante und neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Tunnelspektroskopie erzielt werden. Herrn Dr. Bachtior A. Aminov danke ich für die Übermittlung seines Wissens über die Bruchkontakttechnik. Er nahm sich immer Zeit für Problemlösungen technischer und wissenschaftlicher Art. Im Rahmen seiner Diplomarbeit hat auch Herbert Schmidt zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen.

Der Dank richtet sich ebenfalls an alle übrigen Mitglieder der Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. Günter Müller und Herrn Prof. Dr. Helmut Piel für die gute Zusammenarbeit und stets freundschaftliche Atmosphäre. Ich werde gerne an die schöne Zeit mit Markus Getta, Stefan Hensen, Dr. Thomas Kaiser, Priv.-Doz. Dr. Beate Lehndorff und Dr. Markus Perpeet zurückdenken.

Die Bruchkontakt-Experimente waren an hochqualitative Proben gebunden. Daher möchte ich mich ausdrücklich bei Dr. H. Jin (Universität Hamburg), Dr. A. Krapf (Humboldt Universität zu Berlin), Dr. L.I. Leonyuk (Moscow State University, Russia), Dr. S.-Y. Liao (University of Wisconsin, Madison, USA) Dr. T.E. Os'kina (Moscow State University, Russia), J. Pommer (RWTH Aachen), Prof. Dr. K. Winzer (Universität Göttingen), Dr. Th. Wolf (Kernforschungszentrum Karlsruhe) und Prof. Dr. N.V. Zavaritskii (P.L. Kapitsa Institute, Moscow, Russia) für die freundliche Überlassung dieser Proben bedanken.

Für die mühevolle Arbeit des Korrekturlesens danke ich Herrn Dr. Thomas Kaiser, Frau Astrid Krings, Frau Sabine Schasiepen und Herrn Herbert Schmidt.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern Brigitta und Johannes Lorenz für ihre Unterstützung während meines Studiums und der anschließenden Promotion bedanken, sowie bei meiner Freundin Sabine Schasiepen für ihr Verständnis und ihre leider oft überstrapazierte Geduld in den letzten Jahren.

Literaturverzeichnis

- [1] H.K. Onnes, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 11, 168 (1908).
- [2] H.K. Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 120b, 124 (1911).
- [3] J.R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973).
- [4] J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [5] Ch.P. Poole, H.A. Farach, and R.J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press Inc., San Diego (1995).
- [6] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng, and Y.Y. Xue, Nature 365, 323 (1993).
- [7] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, and H.K. Mao, *Phys. Rev. B* 50, 4260 (1994).
- [8] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [9] Z.-X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- [10] H. Ding, M.R. Norman, J.C. Campuzano, M. Randeria, A.F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* 54, R9678 (1996).
- [11] C.C. Tsuei and J.R. Kirtley, *Physica C* **282–287**, 4 (1997).
- [12] C.C. Tsuei and J.R. Kirtley, Jour. of Phys. & Chem. 59, 2045 (1998).
- [13] S. Sinha and K.-W. Ng, Phys. Rev. Lett. 80, 1296 (1998).
- [14] R. Kleiner, Jour. of Low Temp. Phys. 106, 453 (1997).
- [15] M. Mößle and R. Kleiner, *Phys. Rev. B* 59, 4486 (1999).
- [16] I. Vobornik, R. Gatt, T. Schmauder, B. Frazer, R.J. Kelly, C. Kendziora, M. Grioni, M. Onellion, and G. Margaritondo, *Physica C* 317–318, 589 (1999).
- [17] Q. Li, Y.N. Tsay, M. Suenaga, G.D. Gu, and N. Koshizuka, *Physica C* 282–287, 1495 (1997).
- [18] Q. Li, Y.N. Tsay, M. Suenaga, R.A. Klemm, G.D. Gu, and N. Koshizuka, Phys. Rev. Lett. 80, 4160 (1999).
- [19] R.A. Klemm, A. Bille, C.T. Rieck, K. Scharnberg, and G. Arnold, Jour. of Low Temp. Phys. 117, 509 (1999).
- [20] M. Oda, K. Hoya, N. Momono, T. Nakano, A. Sakai, and M. Ido, J. Phys. Chem. Solids 59, 2071 (1998).
- [21] A. Mourachkine, Europhys. Lett. 49, 86 (2000).
- [22] H. Ding, J.C. Campuzano, M.R. Norman, M. Randeria, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Takeuchi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, and D.G. Hinks, J. Phys. Chem. Solids 59, 1888 (1998).

- [23] M.R. Norman, M. Randeria, H. Ding, and J.C. Campuzano, Phys. Rev. B 57, R11097 (1998).
- [24] M. Opel, R. Nemetschek, C. Hoffmann, P.F. Müller, R. Phillip, R. Hackl, H. Berger, L. Forró, A. Erb, and E. Walker, J. Phys. Chem. Solids 59, 1942 (1998).
- [25] J.W. Quilty, H.J. Trodahl, and D.M. Pooke, Phys. Rev. B 57, R11097 (1998).
- [26] N.L. Wang, A.W. McConnell, B.P. Clayman, and G.D. Gu, Phys. Rev. B 59, 576 (1999).
- [27] F.-S. Liu and W.-F. Chen, *Phys. Rev. B* 58, 8812 (1998).
- [28] D. Wehler, Mikrowellen- und Tunnelspektroskopie an $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2-O_{8+y}$ -Einkristallen, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 96-8 (1996).
- [29] H. Fröhlich, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- [30] J. Bardeen, Phys. Rev. 80, 567 (1950).
- [31] W. Buckel, *Supraleitung*, VCH, Weinheim (1994).
- [32] V.V. Schmidt, The Physics of Superconductors, Springer Verlag, Berlin (1997).
- [33] L.N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [34] N.W. Sawaritzki, Supraleitung, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main (1995).
- [35] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950).
- [36] J.R. Waldram, Superconductivity of Metals and Cuprates, IOP Publishing Ltd., Bristol (1996).
- [37] D.J. van Harlingen, Rev. Mod. Phys. 67, 515 (1995).
- [38] R.A. Klemm, C.T. Rieck, and K. Scharnberg, cond-mat/9811303, (submitted to Phys. Rev. B).
- [39] R.A. Klemm, C.T. Rieck, and K. Scharnberg, Phys. Rev. B 61, 5913 (2000).
- [40] N.E. Bickers, D.J. Scalapino, and S.R. White, Phys. Rev. Lett. 62, 961 (1989).
- [41] P. Monthoux, A. Balatsky, and D. Pines, *Phys. Rev. B* 46, 14803 (1992).
- [42] P. Monthoux and D. Pines, *Phys. Rev. B* 47, 6069 (1993).
- [43] P. Monthoux and D. Pines, *Phys. Rev. B* 49, 4261 (1994).
- [44] T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda, J. Phys. Jpn. 59, 2905 (1990).
- [45] K. Ueda, T. Moriya, and Y. Takahashi, J. Phys. Chem. Solids 53, 1515 (1992).
- [46] S. Chakravarty, A. Sudbø, P.W. Anderson, and S. Strong, Science 261, 337 (1993).
- [47] B. Brandow, Strong Correlated Electronic Materials: The Los Alamos Symposium 1993, Addison-Wesley Pub. Comp. (1993).
- [48] D.J. Scalapino, *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995).
- [49] G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **37**, 3664 (1988).
- [50] Q.P. Li, B.E. Koltenbach, and R. Joynt, Phys. Rev. B 48, 437 (1993).
- [51] J.R. Schrieffer, Solid State Commun. 92, 129 (1994).
- [52] D.S. Rokhsar, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 493 (1993).
- [53] K. Maki, N. Schopohl, and H. Won, *Physica B* 204, 214 (1995).
- [54] H. Ghosh, Europhys. Lett. 43, 707 (1998).
- [55] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, CBS Publishing Asia Ltd., Philadelphia (1976).

- [56] G. Burns, *High-Temperature Superconductivity*, Academic Press Inc., San Diego (1992).
- [57] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, McGraw-Hill, New York (1975).
- [58] M. Suzuki and K. Tanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L482 (1996).
- [59] H. Won and K. Maki, *Phys. Rev. B* 49, 1397 (1993).
- [60] R.A. Klemm, G. Arnold, C.T. Rieck, and K. Scharnberg, Phys. Rev. B 58, 14 203 (1998).
- [61] J.F. Annett, Contemp. Phys. 36, 423 (1995).
- [62] E.H. Wichmann, Quantenphysik, Berkeley Physik Kurs 4, Fried. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1989).
- [63] M. Alonso and E.J. Finn, Quantenphysik, Addison-Wesley Pub. Comp., Bonn (1974).
- [64] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **36**, 1604 (1930).
- [65] A. Sommerfeld and H. Bethe, Handbuch der Physik, Vol. XXIV, Julius Springer, Berlin (1933).
- [66] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* 5, 147 (1960).
- [67] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. 5, 464 (1960).
- [68] I. Giaever, Proceedinds of the 7th International Conference on Low Temperature Physics, p. 327, ed. G.M. Graham and A.C. Hollis, University of Toronto Press (1961).
- [69] J. Nicol, S. Shapiro, and P.H. Smith, Phys. Rev. Lett. 5, 461 (1960).
- [70] E.L. Wolf, Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, Oxford University Press Inc., New York (1989).
- [71] L. Solymar, Superconductive Tunneling and Applications, Chapman and Hall, London (1972).
- [72] H. Schmidt, Dotierungsabhängige Bruchkontaktspektroskopie an $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n+\delta}$ Einkistallen, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, WU-D 00-19 (2000).
- [73] D.J. Thouless, *Phys. Rev.* **129**, 647 (1960).
- [74] B.L. Blackford and R.H. March, Can. J. Phys. 46, 141 (1968).
- [75] R.C. Dynes, V. Narayanamurti, and J.P. Garno, Phys. Rev. Lett. 41, 1509 (1978).
- [76] A. Borisova, Ya.G. Ponomarev, Kh.T. Rakhimov, M.V. Sudakova, E.B. Tsokur, N.A. Shcherbakov, A.V. Yarygin, W. Kraak, A. Krapf, T.E. Os'kina, and Yu.D. Tret'yakov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 59, 334 (1994), [*JLTP Lett.* 59, 358, (1994)].
- [77] Ya.G. Ponomarev, N.B. Brandt, Chong Soon Khi, S.N. Tchesnokov, E.B. Tsokur, A.V. Yarygin, K.T. Yusupov, B.A. Aminov, M.A. Hein, G.Müller, H. Piel, D. Wehler, V.Z. Kresin, K. Rosner, K. Winzer, and Th. Wolf, *Phys. Rev. B* 52, 1352 (1995).
- [78] Ya.G. Ponomarev, Chong Soon Khi, Kim Ki Uk, M.V. Sudakova, S.V. Tchesnokov, M.A. Lorenz, M.A. Hein, G. Müller, H. Piel, B.A. Aminov, A. Krapf, and W. Kraak, *Physica C* 315, 85 (1999).
- [79] L. Ozyuzer, J.F. Zasadzinski, C. Kendziora, and K.E. Gray, Phys. Rev. B 61, 3629 (2000).
- [80] A.A. Mikhailovsky, S.V. Shulga, and A.E. Karakozov, Solid State Commun. 80, 511 (1991).
- [81] G.M. Eliashberg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 38, 966 (1960), [Sov. Phys. JETP 11, 696 (1960)].
- [82] E.L. Wolf, H.J. Tao, and P. Susla, Solid State Commun. 77, 519 (1991).
- [83] B.A. Aminov, M.A. Hein, G. Müller, H. Piel, and D. Wehler, *Applied Superconductivity*, Vol. 1, p. 97, ed. H.C. Freyhardt, DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel (1993).
- [84] Ya.G. Ponomarev, *private Mitteilungen* (Moscow State University, Russia).

- [85] M. Oda, C. Manabe, T. Abe, and M. Ido, *Physica C* 263, 241 (1996).
- [86] H. Hancotte, D.N. Davydov, R. Deltour, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, Physica C 280, 71 (1997).
- [87] J.Y.T. Wei, C.C. Tsuei, P.J.M. van Bentum, Q. Xiong, C.W. Chu, and M.K. Wu, Phys. Rev. B 57, 3650 (1998).
- [88] A.I. Arkimenko, R. Aoki, H. Murakami, and V.V. Gudimenko, Physica C 319, 59 (1999).
- [89] B.D. Josephson, *Phys. Lett.* 1, 251 (1962).
- [90] P.W. Anderson and J.M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 230 (1963).
- [91] J.M. Rowell, Phys. Rev. Lett. 11, 200 (1963).
- [92] S. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 80 (1963).
- [93] I.K. Yanson, V.M. Svistunov, and I.M. Dmitrenko, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 48, 976 (1965), [Sov. Phys. JETP 21, 650 (1965)].
- [94] D.N. Langenberg, W.H. Parker, and B.N. Taylor, Phys. Rev. 150, 186 (1966).
- [95] W.H. Parker, B.N. Taylor, and D.N. Langenberg, Phys. Rev. Lett. 18, 287 (1967).
- [96] B.N. Taylor, W.H. Parker, and D.N. Langenberg, The Fundamental Constants and Quantum Electrodynamics, Academic Press Inc., New York (1969).
- [97] K.A. Delin and A.W. Kleinsasser, Supercond. Sci. Technol. 9, 227 (1996).
- [98] K.K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101 (1979).
- [99] K.K. Likharev, Dynamics of Josephson Junctions and Circuits, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia (1986).
- [100] R. Gross, Interfaces in Superconducting Systems, Springer Verlag, New York (1994).
- [101] R. Gross, L. Alff, A. Beck, O.M. Froehlich, D. Koelle, and A. Marx, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 7, 2929 (1997).
- [102] P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [103] H.A. Notarys and J.E. Mercereau, *ICSS* **69**, 424 (1969).
- [104] J.E. Zimmerman and A.H. Silver, *Phys. Rev.* 141, 367 (1966).
- [105] H.J. Levinstein and J.E. Kunzler, Phys. Lett. 20, 581 (1966).
- [106] P.W. Anderson and A.H. Dayem, Phys. Rev. Lett. 13, 195 (1964).
- [107] P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C.C. Tsuei, C.C. Chi, and M.M. Opryskoand M. Scheuermann, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1653 (1988).
- [108] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F.K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219 (1988).
- [109] J. Mannhart, P. Chaudhari, D. Dimos, C.C. Tsuei, and T.R. McGuire, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2476 (1988).
- [110] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **41**, 4038 (1990).
- [111] K. Char, M.S. Colclough, S.M. Garrison, N. Newman, and G. Zaharchuk, Appl. Phys. Lett. 59, 733 (1991).
- [112] K. Char, M.S. Colclough, L.P. Lee, and G. Zaharchuk, Appl. Phys. Lett. 59, 2177 (1991).
- [113] R.P.J. Ijsselseijn, J.W.M. Hilgenkamp, D. Veldhuis, J. Flokstra, H. Rogalla, C.Træholt, and H.W. Zandbergen, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5, 2513 (1995).
- [114] Yu.A. Boikov, Z.G. Ivanov, and T. Claeson, Supercond. Sci. Technol. 10, 801 (1997).

- [115] K. Hermann, Y. Zhang, H.-M. Mück, J. Schubert, W. Zander, and A.I. Braginski, Supercond. Sci. Technol. 4, 583 (1991).
- [116] R.W. Simon, J.B. Bulman, J.F. Burch, S.B. Coons, K.P. Daly, W.D. Dozier, R. Hu, A.E. Lee, J.A. Luine, C.E. Platt, S.M. Schwarzbek, M.S. Wire, and M.J. Zani, *Trans. Mag.* 27, 3209 (1991).
- [117] R.H. Ono, J.A. Beall, M.W. Cromar, T.E. Harvey, M.E. Johannson, C.D. Reintsema, and D.A. Rudman, Appl. Phys. Lett. 59, 1126 (1991).
- [118] C.D. Reintsema, R.H. Ono, G. Barnes, L. Borchert, T.E. Harvey, G. Kunkel, D.A. Rudman, L.R. Vale, N. Missert, and P.A. Rosenthal, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5, 3405 (1995).
- [119] M.A. Lorenz, Messung von Strom-Spannungs-Charakteristiken an schwach kopplenden HTSL-Stufenkontakten, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, WU-D 95-32 (1995).
- [120] F.G. Hill, Untersuchung präparativer Einflüsse auf die Mikrostruktur und die Transporteigenschaften von YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Stufenkantenkontakten, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 2000-1 (1999).
- [121] J. Gao, W.A.M. Aarnik, G.J. Gerritsma, and H. Rogalla, *Physica C* 171, 126 (1990).
- [122] W.H. Mallison, S.J. Berkowitz, and A.S. Hirahara, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 7, 2944 (1997).
- [123] A.W. Kleinsasser and K.A. Delin, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 7, 2964 (1997).
- [124] A. Barone and G. Paternò, Physics and Applications of the Josephson Effect, John Wiley & Sons, New York (1982).
- [125] R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 3, Addison-Wesley Pub. Comp., New York (1965).
- [126] L.G. Aslamazov and A.I. Larkin, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 48, 976 (1965).
- [127] V. Ambegaokar and A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963).
- [128] V. Ambegaokar and A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. 11, 104 (1963), [Erratum].
- [129] J. Clarke, Phys. Rev. Lett. 21, 1566 (1968).
- [130] T.D. Bracken and W.O. Hamilton, *Phys. Rev.* 6, 2603 (1972).
- [131] J.C. Macfarlane, Appl. Phys. Lett. 22, 549 (1973).
- [132] J.S. Tsai, A.K. Jain, and J.E. Lukens, *Phys. Rev. Lett.* 51, 316 (1983).
- [133] B.D. Josephson, Rev. Mod. Phys. 216, 251 (1964).
- [134] B.D. Josephson, Advan. Phys. 14, 419 (1965).
- [135] B.D. Josephson, Rev. Mod. Phys. 46, 251 (1974).
- [136] U.K. Poulsen, Phys. Lett. 41A, 195 (1972).
- [137] N.F. Pedersen, T.F. Finnegan, and D.N. Langenberg, *Phys. Rev. B* 6, 4151 (1972).
- [138] J.C. Gallop, Squids, the Josephson Effects and Superconducting Electronics, IOP Publishing Ltd., Bristol (1991).
- [139] S.B. Nam, *Phys. Rev.* **156**, 470 (1967).
- [140] C.M. Falco, W.H. Parker, and S.E. Trullinger, Phys. Rev. Lett. 31, 933 (1973).
- [141] N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147**, 255 (1966).
- [142] I.O. Kulik and I.K. Yanson, The Josephson Effect in Superconductive Tunneling Structures, Peter Press, Jerusalem (1972).

- [143] E. Riedel, Z. Naturforsch. A 19, 1634 (1964).
- [144] A.I. Larkin and Yu.N. Ovchinnikov, J. Exptl. Theoret. Phys. 51, 1535 (1966), [Sov. Phys. JETP 24, 1035 (1967)].
- [145] R.E. Harris, *Phys. Rev. B* 10, 84 (1974).
- [146] R.E. Harris, *Phys. Rev. B* **11**, 3329 (1975).
- [147] W. Schlup, Solid State Commun. 12, 631 (1973).
- [148] A.C. Hamilton and S. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 26, 426 (1971).
- [149] Yu.S. Barash and A.A. Svidzinskiĭ, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 111, 1120 (1997), [Sov. Phys. JETP 84, 619 (1997)].
- [150] D.E. McCumber, J. Appl. Phys. 39, 2503 (1968).
- [151] D.E. McCumber, J. Appl. Phys. 39, 3113 (1968).
- [152] W.C. Stewart, Appl. Phys. Lett. 12, 277 (1968).
- [153] L.G. Aslamazov and A.I. Larkin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis. Red. 9, 150 (1968), [JETP Lett. 9, 87 (1969)].
- [154] L.G. Aslamazov, A.I. Larkin, and Yu.N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP 28, 171 (1969).
- [155] J.R. Waldram, A.B. Pippard, and J. Clarke, Phil. Trans. Roy. Soc. A 268, 265 (1970).
- [156] W.C. Scott, Appl. Phys. Lett. 17, 166 (1970).
- [157] N.F. Pedersen and K. Saermark, *Physica* **69**, 572 (1973).
- [158] W.C. Stewart, J. Appl. Phys. 45, 452 (1974).
- [159] K. Matsuo, Supp. Prog. Theor. Phys. 69, 301 (1980).
- [160] V. Ambegaokar and B.I. Halperin, Phys. Rev. Lett. 22, 1364 (1969).
- [161] J.C. Swihart, J. Appl. Phys. 32, 461 (1961).
- [162] M.H. Cohen, L.M. Falicov, and J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 8, 316 (1962).
- [163] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 9, 147 (1962).
- [164] J.R. Schrieffer, Rev. Mod. Phys. 36, 200 (1964).
- [165] C.J. Adkins, *Phil. Mag.* 8, 1051 (1963).
- [166] C.J. Adkins, Rev. Mod. Phys. 36, 211 (1964).
- [167] B.N. Taylor and E. Burstein, *Phys. Rev. Lett.* 10, 14 (1963).
- [168] J.R. Schrieffer and J.W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. 10, 17 (1963).
- [169] J.W. Wilkins, Tunneling Phenomena in Solids, Plenum Press, New York (1969).
- [170] J.M. Rowell and W.L. Feldmann, Phys. Rev. 172, 393 (1968).
- [171] L.-E. Hasselberg, M.T. Levinsen, and M.R. Samuelson, Phys. Rev. B 9, 3757 (1974).
- [172] P.W. Epperlein, *Physica B* **108**, 999 (1981).
- [173] J.M. Rowell, Rev. Mod. Phys. 36, 215 (1964).
- [174] Yu.M. Ivanchenko, JETP Lett. 4, 242 (1966).
- [175] I. Giaever and H.R. Zeller, *Phys. Rev. B* 1, 4278 (1979).
- [176] S. Strässler and H.R. Zeller, Phys. Rev. B 3, 226 (1971).

- [177] L.-E. Hasselberg, M.T. Levinsen, and M.R. Samuelson, Jour. of Low Temp. Phys. 21, 567 (1975).
- [178] P. Mukhopadhyay, J. Phys. F 9, 903 (1979).
- [179] V.Z. Kresin, H. Morawitz, and S.A. Wolf, Mechanisms of Conventional and High T_c Superconductivity, Oxford University Press Inc., New York (1993).
- [180] R. Holm and W. Meissner, Z. Phys. 74, 715 (1932).
- [181] H. Meissner, Phys. Rev. 109, 686 (1958).
- [182] H. Meissner, *Phys. Rev.* **117**, 672 (1960).
- [183] V.Z. Kresin and S.A. Wolf, Fundamentals of Superconductivity, Plenum Press, New York (1990).
- [184] J. Clarke, Proc. Roy. Soc. A 308, 447 (1969).
- [185] R. Simon and P. Chaikin, Phys. Rev. B 23, 4463 (1981).
- [186] R. Simon and P. Chaikin, *Phys. Rev. B* **30**, 5552 (1984).
- [187] P.H. Smith, S. Shapiro, J.L. Miles, and J. Nicol, Phys. Rev. Lett. 6, 686 (1961).
- [188] F. Reif and M.A. Woolf, Phys. Rev. Lett. 9, 315 (1962).
- [189] M.A. Woolf and F. Reif, *Phys. Rev.* 137, A557 (1965).
- [190] R. Frerichs and J.P. Wilson, *Phys. Rev.* **142**, 264 (1966).
- [191] P.G. de Gennes and E. Guyon, Phys. Lett. 3, 168 (1963).
- [192] N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **132**, 2440 (1963).
- [193] P. Fulde and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* 15, 675 (1965).
- [194] P.G. de Gennes and S. Mauro, Solid State Commun. 3, 381 (1965).
- [195] W.L. McMillan, Phys. Rev. 175, 537 (1968).
- [196] A.F. Andreev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 46, 182 (1964), [Sov. Phys. JETP 19, 1228 (1964)].
- [197] T.M. Klapwijk, G.E. Blonder, and M. Tinkham, *Physica B* 109–110, 1657 (1982).
- [198] S.N. Artemenko, A.F. Volkov, and A.V. Zaitsev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 76, 1816 (1979), [Sov. Phys. JETP 49, 924 (1979)].
- [199] G.B. Arnold, Jour. of Low Temp. Phys. 68, 1 (1987).
- [200] M. Octavio, M. Tinkham, G.E. Blonder, and T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B 27, 6739 (1983).
- [201] B.A. Aminov, B. Aschermann, M.A. Hein, F. Hill, M. Lorenz, G. Müller, and H. Piel, *Phys. Rev. B* 52, 1363 (1995).
- [202] A. Barone and E. Sarnelli, *Physica C* **209**, 219 (1993).
- [203] M.Yu Kupriyanov and K.K. Likharev, Usp. Fiz. Nauk. 160, 49 (1990), [Sov. Phys. Usp. 33, 340 (1990)].
- [204] J. Lesueur, B. Leridon, M. Aprili, and X. Grison, The Gap Symmetry and Fluctuations in High-T_c Superconductors, p. 511, ed. J. Bok and G. Deutscher and D. Pavuna and S.A. Wolf, Plenum Press, New York (1998).
- [205] J.C. Fisher and I. Giaever, J. Appl. Phys. 32, 172 (1961).
- [206] J.M. Rowell and L. Kopf, Phys. Rev. 137, A907 (1965).
- [207] D.F. Moore, R.B. Zubeck, J.M. Rowell, and M.R. Beasley, *Phys. Rev. B* 20, 2721 (1979).
- [208] D.F. Moore, J.M. Rowell, and M.R. Beasley, *Solid State Commun.* **20**, 305 (1976).

- [209] D.F. Moore, R.B. Zubeck, and M.R. Beasley, Bull. Am. Phys. Soc. 22, 289 (1977).
- [210] R.H. Hammond, IEEE Trans. Magn. 11, 201 (1975).
- [211] R.H. Hammond, J. Vac. Sci. Tech. 15, 382 (1978).
- [212] J.M. Rowell and P.H. Schmidt, Appl. Phys. Lett. 29, 622 (1976).
- [213] J.M. Rowell, P.H. Schmidt, E.G. Spencer, P.D. Dernier, and D.C. Joy, *IEEE Trans. Magn.* 13, 644 (1977).
- [214] M. Gurvitch and J. Kwo, Advances in Cryogenic Engineering Materials, Vol. 30, p. 509, ed. A.F. Clark and R.P. Reed, Plenum Press, New York (1983).
- [215] I. Giaever and H.R. Zeller, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1504 (1968).
- [216] H.R. Zeller and I. Giaever, Phys. Rev. 181, 789 (1969).
- [217] J.E. Zimmerman, Proceedings of the ASC 72 p. 544 (1972).
- [218] T. Hasegawa, H. Ikuta, and K. Kitazawa, *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, p. 525, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific Pub., Singapore (1992).
- [219] T. Hasegawa, M. Nantoh, and K. Kitazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L276 (1991).
- [220] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. 40, 178 (1982).
- [221] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Physica B* **109–110**, 2075 (1982).
- [222] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982).
- [223] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt, Scanning Tunneling Microscopy I, p. 1, ed. H.-J. Güntherodt and R. Wiesendanger, Springer Verlag, Berlin, 2nd edition (1994).
- [224] A. de Lozanne, Supercond. Sci. Technol. 12, R43 (1999).
- [225] P.J.M. van Bentum and H. van Kempen, Scanning Tunneling Microscopy I, p. 207, ed. H.-J. Güntherodt and R. Wiesendanger, Berlin, 2nd edition (1994).
- [226] A.P. Fein, J.R. Kirtley, and R.M. Feenstra, Rev. Sci. Instrum. 58, 1806 (1987).
- [227] D.P.E. Smith and G. Binning, Rev. Sci. Instrum. 57, 2630 (1986).
- [228] J.R. Kirtley, R.M. Feenstra, A.P. Fein, S.I. Raider, W.J. Gallaghar, R. Sandstrom, T. Dinger, M.W. Shafer, R. Koch, R. Laibowitz, and B. Bumble, J. Vac. Sci. Technol. A6, 259 (1988).
- [229] Ch. Renner, Ph. Niedermann, A.D. Kent, and Ø. Fischer, J. Vac. Sci. Technol. A8, 330 (1990).
- [230] D.N. Davydov, R. Deltour, N. Horii, V.A. Timofeev, and A.S. Grokholski, Rev. Sci. Instrum. 64, 3153 (1993).
- [231] L. Ozyuzer, J.F. Zasadzinski, and K.E. Gray, Cryogenics 38, 911 (1998).
- [232] S.A. Elrod, A.L. de Lozanne, and C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. 45, 1240 (1984).
- [233] A.L. de Lozanne, S.A. Elrod, and C.F. Quate, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2433 (1985).
- [234] J.R. Kirtley, S.I. Raider, R.M. Feenstra, and A.P. Fein, Appl. Phys. Lett. 50, 1607 (1987).
- [235] M. Ido, M. Oda, N. Momono, C. Manabe, and T. Nakano, *Physica C* 263, 225 (1996).
- [236] S. Kaneko, N. Nishida, K. Mochiku, and K. Kadowaki, *Physica C* 298, 105 (1998).
- [237] S.H. Pan, E.W. Hudson, J. Ma, and J.C. Davis, Appl. Phys. Lett. 73, 58 (1998).
- [238] I. Maggio-Aprile, Ch. Renner, A. Erb, E. Walker, and Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2754 (1995).

- [239] Ch. Renner, B. Revaz, K. Kadowaki, I. Maggio-April, and Ø. Fischer, Phys. Rev. Lett. 80, 3606 (1998).
- [240] Ø. Fischer, Ch. Renner, and I. Maggio-Aprile, The Gap Symmetry and Fluctuations in High-T_c Superconductors, p. 487, ed. J. Bok and G. Deutscher and D. Pavuna and S.A. Wolf, Plenum Press, New York (1998).
- [241] A. Yazdani, C.M. Howald, C.P. Lutz, A. Kapitulnik, and D.M. Eigler, *Phys. Rev. Lett.* 83, 176 (1999).
- [242] C. Manabe, M. Oda, and M. Ido, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1776 (1997).
- [243] M. Oda, C. Manabe, and M. Ido, Phys. Rev. B 53, 2253 (1996).
- [244] C.K. Shih, R.M. Freenstra, and G.V. Chandrashekhar, *Phys. Rev. B* 43, 7913 (1991).
- [245] T. Hasegawa and K. Kitazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L434 (1990).
- [246] W. Wei, M. Nantoh, H. Ikuta, T. Hasegawa, and K. Kitazawa, *Physica C* 185–189, 863 (1991).
- [247] J. Liu, Y. Li, and C.M. Lieber, *Phys. Rev. B* 49, 6234 (1994).
- [248] Ch. Renner and Ø. Fischer, *Phys. Rev. B* **51**, 9208 (1995).
- [249] P. Mallett, D. Roditchev, W. Sacks, D. Défourneau, and J. Klein, Phys. Rev. B 54, 13324 (1996).
- [250] S. Matsuura, T. Taneda, W. Yamaguchi, H. Sugawara, T. Hasegawa, and K. Kitazawa, *Physica C* 300, 26 (1998).
- [251] A. Matsuda, S. Sugita, and T. Watanabe, *Phys. Rev. B* 60, 1377 (1999).
- [252] M. Oda, K. Hoya, R. Kubota, C. Manabe, N. Momono, T. Nakano, and M. Ido, Physica C 281, 135 (1997).
- [253] P. Romano, J. Chen, and J. Zasadzinski, *Physica C* **295**, 15 (1998).
- [254] Y. DeWilde, N. Miyakawa, P. Guptasarma, M. Iavarone, L. Ozyuzer, J.F. Zasadzinski, P. Romano, D.G. Hinks, C. Kendziora, G.W. Crabtree, and K.E. Gray, *Phys. Rev. Lett.* 80, 153 (1998).
- [255] B. Barbiellini, Ø. Fischer, M. Peter, Ch. Renner, and M. Weger, *Physica C* **220**, 55 (1994).
- [256] H. Hancotte, D.N. Davydov, M. Ye, and R. Deltour, *Physica C* 235–240, 1883 (1994).
- [257] A.D. Kent, Ch. Renner, Ph. Niedermann, and Ø. Fischer, Ultramicroscopy 42–44, 1632 (1992).
- [258] H. Hancotte, D.N. Davydov, M. Ye, and R. Deltour, *Physica B* 204, 206 (1995).
- [259] J.R. Kirtley and D.J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 65, 798 (1990).
- [260] J.R. Kirtley, Int. J. Mod. Phys. B 4, 201 (1990).
- [261] Z. Yusof, J.F. Zasadzinski, L. Coffey, and N. Miyakawa, *Phys. Rev. B* 58, 514 (1998).
- [262] Ch. Renner, Ø. Fischer, A.D. Kent, D.B. Mitzi, and A. Kapitulnik, *Physica B* 194–196, 1689 (1994).
- [263] H. Hancotte, R. Deltor, D.N. Davydov, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, *Physica C* 282-287, 1487 (1997).
- [264] L. Ozyuzer, Z. Yusof, J.F. Zasadzinski, T.-W. Li, D.G. Hinks, and K.E. Gray, *Physica C* **320**, 9 (1999).
- [265] I. Heyvaert, E. Osquiguil, C. van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, Appl. Phys. Lett. 61, 111 (1992).
- [266] A.P. Volodin and J. Aarts, *Physica C* 235–240, 1909 (1994).

- [267] U. Geyer and G. von Minnigerode, J. Appl. Phys. 76, 7774 (1994).
- [268] K. Kitazawa, H. Sugawara, and T. Hasegawa, *Physica C* 263, 214 (1996).
- [269] Z. Zhang and C.M. Lieber, *Phys. Rev. B* 47, 3423 (1993).
- [270] J.F. Zasadzinski, L. Ozyuzer, Z. Yusof, J. Chen, K.E. Gray, M. Mogilevsky, D.G. Hinks, and J.L. Cobb ND J.T. Markert, *SPIE Proceedings*, Vol. 2696, p. 338, ed. I. Bozovic and D. van der Marel, Bellingham (1996).
- [271] L. Ozyuzer, N. Miyakawa, J.F. Zasadzinski, Z. Yusof, P. Romano, C. Kendziora, P. Guptasarma, D.G. Hinks, and K.E. Gray, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9, 2898 (1999).
- [272] N. Miyakawa, P. Guptasarma, J.F. Zasadzinski, D.G. Hinks, and K.E. Gray, Phys. Rev. Lett. 80, 157 (1998).
- [273] L. Ozyuzer, J.F. Zasadzinski, and N. Miyakawa, Int. J. Mod. Phys. B 29-31, 3721 (1999).
- [274] N. Miyakawa, J.F. Zasadzinski, L. Ozyuzer, P. Guptasarma, D.G. Hinks, C. Kendziora, and K.E. Gray, Phys. Rev. Lett. 83, 1018 (1999).
- [275] J. Moreland and J.W. Ekin, J. Appl. Phys. 58, 3888 (1985).
- [276] J. Moreland and P.K. Hansma, Rev. Sci. Instrum. 55, 399 (1984).
- [277] J. Moreland, A.F. Clarke, H.C. Ku, and R.N. Shelton, *Cryogenics* 27, 227 (1987).
- [278] J. Moreland, A.F. Clarke, L.F. Goodrich, H.C. Ku, and R.N. Shelton, Phys. Rev. B 35, 8711 (1987).
- [279] J. Moreland, J.W. Ekin, L.F. Goodrich, T.E. Capobianco, A.F. Clarke, J. Kwo, M. Hong, and S.H. Liou, Phys. Rev. B 35, 8856 (1987).
- [280] L. Buschmann, M. Boekholdt, and G. Güntherodt, *Physica C* 203, 68 (1992).
- [281] T. Ekino, T. Yoshino, T. Takabatake, and H. Fujii, Physica B 223-224, 444 (1996).
- [282] T. Ekino, H. Umeda, F. Iga, N. Shimizu, T. Takabatake, and H. Fujii, *Physica B* 259–261, 315 (1999).
- [283] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
- [284] B.A. Aminov, D. Wehler, G. Müller, H. Piel, M.A. Hein, H. Heinrichs, N.B. Brandt, Chang Sun Hu, Ya.G. Ponomarev, E.B. Tsokur, S.N. Chesnokov, K.Ch. Yusupov, and A.V. Yarygin, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **60**, 410 (1994), [*JLTP Lett.* **60**, 424 (1994)].
- [285] A.N. Block, R.B. Weisman, and C.M: Varma, Phys. Rev. Lett. 28, 753 (1972).
- [286] L.N. Bulaevskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 65, 1278 (1973), [Sov. Phys. JETP 37, 1133 (1973)].
- [287] V.L. Pokrocskii and G.V. Uimin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 65, 1691 (1973), [Sov. Phys. JETP 38, 847 (1974)].
- [288] R.A. Klemm, A. Luther, and M.R. Beasley, *Phys. Rev. B* 12, 877 (1975).
- [289] T.A. Vanderah, Chemistry of Superconductor Materials, Noyes Publications, New Jersey (1992).
- [290] T. Tsuzuki and T. Matsubara, Phys. Lett. 37A, 13 (1971).
- [291] L.N. Bulaevskii, Uspekhi Fiz. Nauk 116, 449 (1975), [Sov. Phys. Uspekhi 18, 514 (1975)].
- [292] S.A. Safran, Phys. Rev. Lett. 44, 937 (1980).
- [293] I. Baberjee, Q.S. Yang, C.M. Falco, and I.K. Schuller, Solid State Commun. 41, 805 (1982).
- [294] I. Baberjee, Q.S. Yang, C.M. Falco, and I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* 28, 5037 (1983).

- [295] I. Baberjee and I.K. Schuller, Jour. of Low Temp. Phys. 54, 501 (1984).
- [296] Q.S. Yang, C.M. Falco, and I.K. Schuller, Phys. Rev. B 27, 3867 (1983).
- [297] V.I. Dedyu, A.N. Lykov, and S.L. Prishchepa, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 97, 872 (1990), [Sov. Phys. JETP 70, 488 (1990)].
- [298] A.V. Ustinov and H. Kohlstedt, Phys. Rev. B 54, 6111 (1996).
- [299] N. Thyssen, A.V. Ustinov, and H. Kohlstedt, Jour. of Low Temp. Phys. 106, 201 (1997).
- [300] N. Thyssen, R. Monaco, A. Petraglia, G. Costabile, H. Kohlstedt, and A.V. Ustinov, *Phys. Rev. B* 59, 181 (1999).
- [301] R. Kleiner, Intrinsische Josephsoneffekte in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Einkristallen, Dissertation, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung der Bayrischen Akademie der Wissenschaft, Garchingen (1992).
- [302] R. Kleiner and P. Müller, Phys. Rev. B 49, 1327 (1994).
- [303] W.E. Lawrence and S. Doniach, Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, p. 361, ed. E. Kanda, Academic Press, Inc., Kyoto (1971).
- [304] X.D. Xiang, W.A. Vareka, A. Zettl, J.L. Corkhill, T.W. Barbee III, L. Cohen, and N. Kijima, Science 254, 1487 (1991).
- [305] G.F. Virshup, M.E. Klausmeier-Brown, I. Bozovic, and J.N. Eckstein, Appl. Phys. Lett. 60, 2288 (1992).
- [306] I. Bozovic, J.N. Eckstein, M.E. Klausmeier-Brown, and G.F. Virshup, J. Supercond. 5, 19 (1992).
- [307] A. Yurgens, D. Winkler, T. Claeson, Seong-Ju Hwang, and Jin-Ho Choy, Inter. J. Mod. Phys. B 13, 3758 (1999).
- [308] R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **50**, 3942 (1994).
- [309] M.J. Naughton, R.C. Yu, P.K. Davies, J.E. Fisher, R.V. Chamberlin, Z.Z. Wang, T.W. Jing, N.P. Ong, and P.M. Chaikin, *Phys. Rev. B* 38, 9280 (1988).
- [310] T.T. Palstra, B. Batlogg, L.F. Schneemayer, R.B. van Dover, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 38, 5102 (1988).
- [311] J.H. Kang, R.T. Kampwirth, and K.E. Gray, Appl. Phys. Lett. 52, 2080 (1988).
- [312] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel, and P. Müller, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2394 (1992).
- [313] H.L. Johnson nad G. Hechtfischer, G. Götz, R. Kleiner, and P. Müller, J. Appl. Phys. 82, 756 (1997).
- [314] N. Kim, Y. J. Doh, H.-S. Chang, and H.-J. Lee, *Phys. Rev. B* 59, 14639 (1999).
- [315] A. Yurgens, D. Winkler, N.V. Zavaritsky, and T. Cleason, *Phys. Rev. B* 53, R8887 (1996).
- [316] I.P. Nevirkovets, H. Kohlstedt, G. Hallmans, and C. Heiden, Supercond. Sci. Technol. 6, 146 (1993).
- [317] H. Kohlstedt, G. Hallmans, I.P Nevirkovets, G. Guggi, and C. Heiden, *IEEE Trans. Appl. Super*cond. 3, 2197 (1993).
- [318] A. Yurgens, D. Winkler, N.V. Zavaritsky, and T. Cleason, *Phys. Rev. Lett.* 79, 5122 (1997).
- [319] K. Tanabe, Y. Hidaka, S. Karimoto, and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* 53, 9348 (1996).
- [320] M. Suzuki, Y. Hidaka, K. Tanabe, S. Karimoto, and K. Namekawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L762 (1996).
- [321] I. Iguchi, *Phys. Rev. B* **16**, 1954 (1977).

- [322] S.M. Faris, *Physica B* **126**, 165 (1994).
- [323] A. Yurgens, M. Konczykowski, M. Mros, D. Winkler, and T. Cleason, *Phys. Rev. B* 60, 12480 (1999).
- [324] F.X. Régi, J. Schneck, J.F. Palmier, and H. Savary, J. Appl. Phys. 76, 4426 (1994).
- [325] A. Yurgens, D. Winkler, N.V. Zavaritsky, and T. Cleason, Proceedings of EUCAS'95, the second European Conference on Applied Superconductivity, p. 1423, ed. D. Dew-Huges, IOP Conf. Proc. No. 148, Institute of Physics and Physical Society, Bristol (1995).
- [326] G. Hechtfischer, R. Kleiner, A.V. Ustinov, and P. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1365 (1997).
- [327] K. Nakajima, N. Yamada, J. Chen, T. Yamashita, S. Watauchi, I. Tanaka, and H. Kojima, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9, 4515 (1999).
- [328] Y.J. Feng, W.L. Shan, M. Jin, J. Zhou, G.D. Zhou, Z.M. Ji, L. Kang, W.W. Xu, S.Z. Yang, P.H. Wu, and Y.H. Zhang, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9, 4527 (1999).
- [329] A. Yurgens, D. Winkler, T. Cleason, and N.V. Zavaritsky, Appl. Phys. Lett. 70, 1769 (1997).
- [330] A. Yurgens, D. Winkler, N.V. Zavaritsky, and T. Cleason, *Physica C* **293**, 181 (1997).
- [331] Yong-Joo Doh, Hu-Jong Lee, and Hyun-Sik Chang, *Phys. Rev. B* **61**, 3620 (2000).
- [332] M. Suzuki, K. Tanabe, M. Itoh, S. Karimoto, K. Tsuru, and K. Nemekawa, *Physica C* 293, 124 (1997).
- [333] J. Takeya, S. Akita, S. Watauchi, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Physica C* 293, 220 (1997).
- [334] M. Suzuki, T. Watanabe, and A. Matsuda, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9, 4507 (1999).
- [335] M. Itho, S. Karimoto, K. Namekawa, and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* 55, R12001 (1997).
- [336] M. Suzuki, T. Wanatabe, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* 82, 5361 (1999).
- [337] V. Krasnov, A. Yurgens, D. Winkler, and P. Delsing, cond-mat/0002094, (to appear in Proceedings of the LT22 conference).
- [338] V. Krasnov, A. Yurgens, D. Winkler, P. Delsing, and T. Cleason, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5860 (2000).
- [339] F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, High-Temperature Superconducting Materials, Science and Engingeering — New Concepts and Technology, p. 81, ed. D. Shi, Elsevier Science Ltd, Oxford, (1995).
- [340] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, Z. Phys. B 68, 421 (1987).
- [341] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- [342] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry, and A.W. Sleight, *Sience* 240, 631 (1988).
- [343] M. Sigrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, and R.S Roth, *Nature* 334, 231 (1988).
- [344] R.M. Hazen, Physical Properties of High Temperature Superconductors II, p. 121, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific Pub., Singapore (1990).
- [345] C.C. Torardi, High Temperature Superconductivity The First Two Years, p. 217, ed. R.M. Metzger, Gordon and Breach Science Pub., New York (1989).
- [346] C.C. Torardi, J.B. Parise, M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, and A.W. Sleight, *Physica C* 157, 115 (1989).

- [347] J.M.Tarascon, P. Barboux, L.H. Greene, B.G. Bagley, P. Miceli, and G.W. Hull, *High Temperature Superconductivity The First Two Years*, p. 199, ed. R.M. Metzger, Gordon and Breach Science Pub., New York (1989).
- [348] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry, and A.W. Sleight, *Phys. Rev. B* 38, 225 (1988).
- [349] K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, and A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1661 (1988).
- [350] P. Bordet, J.J Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence, and D.Tranqui, *Physica C* 153–155, 623 (1988).
- [351] P.V.P.S.S. Sastry, I.K. Gopalakrishnan, A. Sequerira, H. Rajagopal, K. Gangdharan, G.M. Phatak, and R.M. Iyer, *Physica C* 156, 230 (1988).
- [352] A. Sequeira, E. Rajagopal, L. Ganapathi, R. Vijayaraghaven, and C.N.R. Rao, Inter. J. Mod. Phys. B 3, 445 (1989).
- [353] H. Krakauer and W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 60, 2477 (1988).
- [354] S.I. Vedeneev, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 68, 217 (1998), [JETP Lett. 69, 230 (1998)].
- [355] I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai, Phys. Rev. B 45, 7414 (1992).
- [356] G. Triscone, M.S. Chae, M.C. de Andrade, and M.B. Maple, *Physica C* **290**, 188 (1997).
- [357] I. Matsubara, R. Funahashi, K. Ueno, H. Yamashita, and T. Kawai, Physica C 256, 33 (1996).
- [358] J.L. Tallon, *Physica C* **168**, 85 (1990).
- [359] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, and N.E. Flower, *Physica C* 176, 95 (1991).
- [360] W.A. Groen, D.M. de Leeuw, and L.F. Feiner, *Physica C* 165, 55 (1990).
- [361] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).
- [362] A. Krapf, private Mitteilungen (Humboldt Universität zu Berlin).
- [363] B.C. Sales and B.C. Chakoumakos, Phys. Rev. B 43, 12994 (1991).
- [364] Y. Ando and T. Murayama, *Phys. Rev. B* 60, R6991 (1999).
- [365] C. Nguyen-Van-Huong and C. Hinnen J.M. Siffre, J. Mat. Science 32, 1725 (1997).
- [366] B. Brandyopadhyay, P. Mandal, and B. Ghosh, Phys. Rev. B 60, 3680 (1999).
- [367] H.W. Zandbergen, W.A. Groen, F.C. Mijlhoff, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Physica C* 156, 325 (1989).
- [368] S. Kambe, K. Okuyama, S. Ohshima, and T. Shimada, *Physica C* 250, 50 (1995).
- [369] X. Zhao, X. Sun, X. Fan, W. Wu, X.-G. Li, S. Guo, and Z. Zhao, *Physica C* 307, 265 (1998).
- [370] Yu.I. Latyshev, I.G. Gorlova, A.M. Nikitina, V.U. Antokhina, S.G. Zybtsev, N.P. Kukhta, and V.N. Timofeev, *Physica C* 216, 471 (1993).
- [371] A. Bianconi, M. Lusignoli, N.L. Saini, P. Bordet, Å. Kvick, and P.G. Radaelli, Phys. Rev. B 54, 4310 (1996).
- [372] S.F. Cui, C.R. Li, Z.H. Mai., J.W. Xiong, Z.X. Zhao, Y.T. Wang, and P.D. Hatton, Supercond. Sci. Technol. 12, 587 (1999).
- [373] P. Krishnaraj, M. Lelovic, N.G. Eror, and U. Balachandran, *Physica C* 246, 271 (1995).
- [374] X.H. Chen, M. Yu, K.Q. Ruan, S.Y. Li, Z. Gui, G.C. Zhang, and L.Z. Cao, Phys. Rev. B 58, 14219 (1998).

- [375] X. Zhao, W. Wu, X. Sun, and X.-G. Li, *Physica C* **320**, 225 (1999).
- [376] N.R. Khasanova and E.V. Antipov, *Physica C* **246**, 241 (1995).
- [377] W.L. Yang, H.H. Wen, Y.M. Ni, J.W. Xiong, H. Chen, C. Dong, F. Wu, Y.L. Qin, and Z.X. Zhao, *Physica C* 308, 294 (1998).
- [378] L. Bonoldi, G.L. Calestani, M.G. Francesconi, G. Salsi, M. Sparpaglione, and L. Zini, *Physica C* 241, 37 (1995).
- [379] L. Winkeler, Präparation von Hochtemperatur-Supraleiter-Einkristallen und Untersuchungen zu c-Achsen Transport und Zwischenschichtkopplung, Shaker Verlag, Aachen (1997).
- [380] B.A. Aminov, M.A. Hein, G. Müller, H. Piel, D. Wehler, Ya.G. Ponomarev, K. Rosner, and K. Winzer, J. Supercond. 7, 361 (1994).
- [381] Ya.G. Ponomarev, B.A. Aminov, M.A. Hein, H. Heinrichs, V.Z. Kresin, G. Müller, H. Piel, K. Rosner, S.V. Tchesnokov, E.B. Tsokur, D. Wehler, K. Winzer, A.V. Yarygin, and K.T. Yusupov, *Physica C* 243, 167 (1995).
- [382] B.A. Aminov, A.I. Akimov, N.B. Brand, Minh Thu Nguen, Ya.G. Ponomarev, M.V. Sudakova, J. Wittig, L.M. Fisher, and L. Roshta, *Physica C* 160, 505 (1989).
- [383] B.A. Aminov, L. Roshta, Ya.G. Ponomarev, and M.V. Sudakova, *Fiz. Nizk. Temp.* 17, 692 (1991),
 [Sov. J. Low Temp. Phys. 17 364 (1991)].
- [384] M. Hortig, Experimentelle Untersuchungen der kritischen Ströme von $(Bi, Bb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ Hochtemperatursupraleitern, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 98-10 (1998).
- [385] M. Perpeet, Analysen zur Wechselwirkung phasenreiner und Ti-dotierter Nb₃Sn-Filme auf Saphir mit elektromagnetischen Feldern im Mikrowellenbereich, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 99-18 (1999).
- [386] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 41, 846 (1990).
- [387] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, G.P. Espinosa, and A.S. Cooper, *Appl. Phys. Lett.* 54, 72 (1989).
- [388] X.-D. Xiang, W.A. Vareka, A. Zettl, J.L. Corkill, M.L. Cohen, N. Kijma, and R. Gronsky, *Phys. Rev. Lett.* 68, 530 (1992).
- [389] R. Busch, G. Ries, H. Werthner, G. Kreiselmeyer, and G. Saemann-Ischenko, Phys. Rev. Lett. 69, 522 (1992).
- [390] J.I. Gorina, G.A. Kaljuzhnaia, V.P. Matrovitsky, V.V. Rodin, N.N. Setjurina, and V.A. Stepanov, Solid State Commun. 110, 287 (1999).
- [391] S.L. Cooper and K.E. Gray, *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, p. 61, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific Pub., Singapore (1994).
- [392] P. Chowdhury and S.N. Bhatia, *Physica C* **319**, 150 (1999).
- [393] Y. Iye, Physical Properties of High Temperature Superconductors III, p. 285, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific Pub., Singapore (1992).
- [394] B.A. Aminov, *private Mitteilungen* (Cryoelectra GmbH, Wuppertal).
- [395] D. Mandrus, L. Forro, C. Kendziora, and L. Mihalny, *Phys. Rev. B* 44, 2418 (1991).
- [396] T.E. Os'kina, Ya.G. Ponomarev, H. Piel, and B. Lehndorff, *Physica C* 266, 115 (1996).
- [397] Jr. J.M. Valles, R.C. Dynes, A.M. Cucolo, M. Gurvitch, L.F. Schneemeyer, J.P. Garno, and J.V. Waszczak, Phys. Rev. B 44, 11986 (1991).

- [398] H.J. Tao, A. Chang, F. Lu, and E.L. Wolf, Phys. Rev. B 45, 10622 (1992).
- [399] T. Ekino and J. Akimitsu, Selected Topics in Superconductivity, p. 477, ed. L.C. Gupta and M.S. Multani, World Scienfific Pub., Singapore (1993).
- [400] T. Matsumoto, S. Choopun, and T. Kawai, *Phys. Rev. B* 52, 591 (1995).
- [401] J.J. Hauser and L.R. Testardi, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 12 (1968).
- [402] J.M. Rowell, W.L. McMillan, and W.L. Feldmann, Phys. Rev. 180, 658 (1969).
- [403] T.T. Chen and J.G. Adler, Solid State Commun. 8, 1965 (1970).
- [404] A. Moritani, M. Yokogawa, A. Murakami, and J. Nakai, Jpn. J. Appl. Phys. 17, 263 (1978).
- [405] E.L. Wolf, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, p. 220, ed. T. Wolfram, Springer Verlag, Berlin, (1978).
- [406] W.F. Brinkmann, R.C. Dynes, and J.M. Rowell, J. Appl. Phys. 41, 1915 (1970).
- [407] G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* 25, 4515 (1982).
- [408] S. Tanaka, *Physica C* **282–287**, xxxi (1997).
- [409] T.P. Devereaux and P. Fulde, *Phys. Rev. B* 47, 14638 (1993).
- [410] T. Ekino, Y. Sezaki, and H. Fujii, *Phys. Rev. B* 60, 6916 (1999).
- [411] D. Coffey and L. Coffey, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1529 (1993).
- [412] Ar. Abanov and A.V. Chubukov, *Phys. Rev. B* **61**, R9241 (2000).
- [413] D. Shimada, Y. Shiina, A. Mottata, Y. Ohyagi, and N. Tsuda, *Phys. Rev. B* 51, 16495 (1995).
- [414] R. Aoki, H. Murakami, T. Kita, M. Shirai, Y. Nishio, V.M. Svistunov, A.I. Dyachenko, and D.N. Afanassyev, *Physica B* 219&220, 172 (1996).
- [415] D. Shimada, N. Tsuda, U. Paltzer, and F.W. de Wette, *Physica C* 298, 195 (1998).
- [416] R.S. Gonelli, G.A. Ummarino, and V.A. Stepanov, J. Phys. Chem. Solids 59, 2058 (1998).
- [417] B.A. Aminov, A.A. Bush, A.R. Kaul'and M.A. Kulikov, L.I. Leonyuk, T.E. Os'kina, M.V. Pedyash, D.K. Petrov, Kh.T. Rakhimov, K. Setupati, M.V. Sudakova, and Ya.G. Ponomarev, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 54, 52 (1991), [*JLTP Lett.* 54, 52, (1991)].
- [418] B.A. Aminov, M.A. Hein, G. Müller, T.E. Os'kina, H. Piel, Ya.G. Ponomarv, Yu.D. Tret'yakov, and D. Wehler, *Physica C* 224, 321 (1994).
- [419] A.I. Akimenko, R. Aoki, H. Murakami, and V.A. Gudimenko, *Physica C* **319**, 59 (1999).
- [420] R.F. Broom, S.I. Raider, A. Oosenbrug, R.E. Drake, and W. Walter, *IEEE Trans. Electron Dev.* ED-27, 1998 (1980).
- [421] J.E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **59**, 11962 (1999).
- [422] G. Deutscher, *High Temperature Superconductivity*, p. 225, ed. S.E. Barnes (1999).
- [423] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. 74, 3451 (1995).
- [424] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, and K. Kajimura, *Phys. Rev. B* 53, 2667 (1996).
- [425] J.H. Xu, Jr. J.H. Miller, and C.S. Ting, *Phys. Rev. B* 53, 3604 (1996).
- [426] G. Deutscher, *Physica C* **282–287**, 140 (1997).
- [427] B.A. Aminov, A.A. Golubov, and M.Yu. Kupriyanov, *Phys. Rev. B* 53, 365 (1996).
- [428] H. Srikanth and A.K. Raychaudhuri, Phys. Rev. B 46, 14713 (1992).

- [429] S.-X. Li, Y. Xuan, H.-J. Tao, W.-L. Yang, H.-H. Wen, B.-R. Zhao, and Z.-X. Zhao, Physica C 338, 213 (2000).
- [430] B.A. Aminov, A.A. Bush, L.I. Leonyuk, T.E. Os'kina, M.V. Pedyash, D.K. Petrov, Ya.G. Ponomarev, H.T. Rakhimov, K. Sethupathi, and M.V. Sudakova, *Sringer Proceedings in Physics: Superconducting Devieces and Their Applications*, Vol. 64, p. 45, ed. H. Koch and H. Lübbig, Berlin (1992).
- [431] J.C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3863 (1994).
- [432] K. Byczuk and J. Spalek, *Phys. Rev. B* 53, R518 (1996).
- [433] V.Z. Kresin, S.A. Wolf, and Yu.N. Ovchinnikov, J. Supercond. 9, 431 (1996).
- [434] A.J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* 83, 392 (1999).
- [435] Ya. G. Ponomarev, N.Z. Timergaleev, Kim Ki Uk, M.A. Lorenz, G. Müller, H. Piel, H. Schmidt, C. Janowitz, A. Krapf, and R. Manzke, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 167, 245 (2000).
- [436] J.S Tsai, I. Takeuchi, Y. Shimakawa, T. Manako, and Y. Kubo, Physica C 1962–164, 1133 (1989).
- [437] J. Chen, J.F. Zasadzinski, K.E. Gray, J.L. Wagner, and D.G. Hinks, *Phys. Rev. B* 49, 3683 (1994).
- [438] J.I. Gorina, G.A. Kaljuzhnaia, V.P. Matrovitsky, V.V. Rodin, and N.N. Setjurina, Solid State Commun. 108, 275 (1999).
- [439] Knížek, S. Malo, C. Michel, M. Hervieu, A. Maignan, and B. Raveau, *Physica C* 277, 119 (1997).
- [440] Knížek, M. Veverka, E. Pollert, I. Bryntse, C. Michel, and B. Raveau, Jour. of Low Temp. Phys. 117, 879 (1999).
- [441] Knížek, M. Veverka, E. Pollert, and I. Bryntse, *Physica C* **330**, 27 (2000).
- [442] J.P. Carbotte, Rev. Mod. Phys. 62, 1027 (1990).
- [443] T. Itoh, K. Fueki, Y. Tanaka, and H. Ihara, *Physica C* **302**, 229 (1998).
- [444] M. Oda, R.M. Dipasupil, N. Momono, S. Saigo, T. Nakano, and M. Ido, Int. J. Mod. Phys. B 13, 3605 (1999).
- [445] Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genound, K. Kadowaki, and Ø. Fischer, Phys. Rev. Lett. 80, 149 (1998).
- [446] T. Timusk and B. Statt, Rep. Prog. Phys. 62, 61 (1999).
- [447] P.A. Lee, *Physica C* **317–317**, 194 (1999).
- [448] G. Deutscher, *Nature* **397**, 410 (1999).
- [449] G. Deutscher, J. Supercond. 12, 15 (1999).
- [450] H.-Y. Choi, Y. Bang, and D.K. Campbell, Phys. Rev. B 61, 9748 (2000).
- [451] Y. Dagan, A. Kohen, G. Deutscher, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B 61, 7012 (2000).
- [452] Ya. G. Ponomarev, Kim Ki Uk, M.A. Lorenz, G. Müller, H. Piel, H. Schmidt, A. Krapf, T.E. Os'kina, Yu. Tretyakov, and V.F. Kozlovskii, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 167, 241 (2000).
- [453] J.M. Harris, P.J. White, Z.-X. Shen, H. Ikeda, R. Yoshizaki, H. Eisaki, S. Uchida, W.D. Si, J.W. Xiong, Z.-X. Zhao, and D.S. Dessau, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 143 (1997).
- [454] J.L. Tallon, C. Berhard, H. Shaked, R.L. Hitterman, and J.D. Jorgensen, Phys. Rev. B 51, 12911 (1995).
- [455] Ya.G. Ponomarev, N.Z. Timergaleev, Kim Ki Uk, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, M.A. Lorenz, G. Müller, H. Piel, H. Schmidt, C. Janowitz, A. Krapf, R. Manzke, T.E. Os'kina, Yu.D. Tretyakov, and B.A. Aminov, to be published (Physica C).

- [456] M. Machida, T. Koyama, and M. Tachiki, Phys. Rev. Lett. 83, 4618 (1999).
- [457] K. Schlenga, R. Kleiner, G. Hechtfischer, M. Mößle, S. Schmitt, P. Müller, Ch. Helm, Ch. Preis, F. Forsthofer, J. Keller, H.L. Johnson, M. Veith, and E. Steinbeiß, *Phys. Rev. B* 57, 14518 (1998).
- [458] T. Yamashita, S.-J. Kim, Yu. Latyshev, and K. Nakajima, *Physica C* 335, 219 (2000).
- [459] B.A. Aminov, L.I. Leonyuk, T.E. Os'kina, H. Piel, Ya.G. Ponomarev, H.T. Rackhimov, K. Setupathi, M.V. Sudakova, and D. Wehler, *Advances in Superconductivity*, Vol. V, p. 1037, ed. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer Verlag, Tokio (1992).
- [460] C.E.J. Mitchell, E. Whittaker, W.R. Flavell, and L. Leonyuk, Surf. Sci. 433-435, 728 (1999).
- [461] S. Kaneko, H. Sakata, Y. Ono, N. Nishida, T. Mochiku, and K. Hirata, Surf. Sci. 438, 353 (1999).
- [462] I. Bozovic, J.N. Eckstein, and G.F. Virhup, *Physica C* 235–240, 178 (1994).
- [463] Yu. I. Latyshev, S.-J. Kim, and T. Yamashita, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 69, 75 (1999), [JETP Lett. 69, 84 (1999)].
- [464] A. Yurgens, *private Mitteilungen* (Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden).
- [465] R. Kleiner and P. Müller, *Physica C* **293**, 156 (1997).
- [466] M. Frick and T. Schneider, Z. Phys. B 79, 143 (1992).
- [467] H. Drexler, J.G.E. Harris, E.L. Yuh, K.C. Wong, S.J. Allen, E.G. Gwinn, H. Kroemer, and E.L: Hu, Surf. Sci. 361–362, 306 (1996).
- [468] A.I. Buzdin, V.P. Damjynović, and A.Yu. Simonov, *Physica C* **194**, 109 (1992).
- [469] Ya.G. Ponomarev, T.E. Os'kina, B.A. Aminov, M.Yu Kupriyanov, H.T. Rakhimov, K. Sethupathi, M.V. Sudakova, and Yu.D. Tretyakov, *Journ. of Alloys & Compounds* 195, 551 (1993).
- [470] P.G. de Gennes and D. Saint-James, Phys. Lett. 4, 151 (1963).
- [471] W.L. McMillan and P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 16, 85 (1966).
- [472] J.M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 167 (1973).
- [473] B.A. Aminov, M.A. Hein, G. Müller, H. Piel, D. Wehler, V.Z. Kresin, Ya.G. Ponomarev, L. Buschmann, L. Winkeler, and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* 54, 6728 (1996).
- [474] M.D. Fiske, Rev. Mod. Phys. 36, 221 (1964).
- [475] R.E. Eck, D.J. Scalapino, and B.N. Taylor, Phys. Rev. Lett. 13, 15 (1964).
- [476] V.M. Krasnov, N. Mros and A. Yurgens, and D. Winkler, *Phys. Rev. B* 59, 8463 (1999).
- [477] R. Tidecks, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 121, Springer Verlag, Berlin (1990).
- [478] K. Schlenga, G. Hechtfischer, W. Walkenhorst, P. Müller, F.X. Regi, H. Savary, J. Schneck, M. Veith, W. Brodkorb, and E. Steinbeiß, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5, 3272 (1995).
- [479] K. Schlenga, G. Hechtfischer, R. Kleiner, W. Walkenhorst, P. Müller, H.J. Johnson, M. Veith, W. Brodkorb, and E. Steinbeiß, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4943 (1996).
- [480] A. Yurgens, D. Winkler, N.V. Zavaritsky, and T. Cleason, Proc. of the SPIE 2697, 433 (1996).
- [481] P. Seidel, A. Pfuch, U. Hübner, F. Schmidl, H. Schneidewind, T. Ecke, and J. Scherbel, *Physica C* 293, 49 (1997).
- [482] I.F.G. Parker, C.E. Gough, M. Endres, P.J. Thomas, G. Yang, and A. Yurgens, Proc. of the SPIE 3480, 11 (1998).
- [483] Ch. Helm, Ch. Preis, F. Forsthofer, J. Keller, K. Schlenga, R. Kleiner, and P. Müller, Phys. Rev. Lett. 79, 737 (1997).

- [484] Ch. Helm, Ch. Preis, F. Forsthofer, J. Keller, K. Schlenga, R. Kleiner, and P. Müller, *Physica C* 293, 60 (1997).
- [485] Ch. Helm, Ch. Preis, Ch. Walter, and J. Keller, cond-mat/9909318, (submitted to Phys. Rev. B).
- [486] Yu.M. Ivanchenko and Yu.V. Medvedev, Sov. Phys. JETP 33, 1223 (1971).
- [487] H. Kinder, *Phys. Lett.* **36A**, 379 (1971).
- [488] P. Berberich, R. Buemann, and H. Kinder, Phys. Rev. Lett. 49, 1500 (1982).
- [489] B.A. Aminov, M.A. Hein, M.A. Lorenz, G. Müller, H. Piel, D. Wehler, V.Z. Kresin, Ya.G. Ponomarev, I.A. Borisova, Chong Soon Khi, E.B. Tsokur, L. Buschmann, L. Winkeler, G. Güntherodt, and K. Winzer, *Jour. of Low Temp. Phys.* **105**, 1225 (1996).
- [490] Ya.G. Ponomarev, A.I. Kuzmich, E.B. Tsokur, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, B.A. Aminov, M.A. Hein, M.A. Lorenz, G. Müller, H. Piel, V.Z. Kresin, T.E. Os'kina, and Yu.D. Tretyakov, *Proceedings of the 5th int. NATO Advanced Research Workshop*, p. S58, Moscow, Russia, March 24–29 (1998).
- [491] Ya.G. Ponomarev, E.B. Tsokur, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, M.E. Shabalin, M.A. Lorenz, M.A. Hein, G. Müller, H. Piel, and B.A. Aminov, *Solid State Commun.* **111**, 513 (1999).
- [492] M.A. Lorenz, M.A. Hein, G. Müller, H. Piel, H. Schmidt, Ya.G. Ponomarev, M.V. Sudakova, S.N. Techsnokov, E.B. Tsokur, M.E. Shabalin, and B.A. Aminov, *Jour. of Low Temp. Phys.* 117, 527 (1999).
- [493] E.G. Maksimov, P.I. Arseyev, and N.S. Maslova, Solid State Commun. 111, 391 (1999).
- [494] O.E. Piro, J.A. Güida, N.E. Massa, P.J. Aymonino, E.E. Castellano, H.C. Basso, J.N.H. Gallo, and A.A. Martin, *Phys. Rev. B* **39**, 7255 (1989).
- [495] Y. Zhao, L. Xie, J. Chen, and T. Shi, J. Phys. Condens. Matter 1, 8235 (1989).
- [496] K. Kamarás, S.L. Herr, C.D. Porter, D.B. Tanner, S. Etemad, and J.-M. Tarascon, *Phys. Rev. B* 43, 11 381 (1991).
- [497] S. Tajima, G.D. Gu, S. Miyamoto, A. Odagawa, and N. Koshizuka, *Phys. Rev. B* 48, 16164 (1993).
- [498] R.G. Buckley, M.P. Staines, D.M. Pooke, T. Stoto, and N.E. Flower, *Physica C* 248, 247 (1995).
- [499] E.A. Kafadaryan and A.A. Bush, J. Phys. Condens. Matter 9, 3071 (1997).
- [500] N. Hudáková, D. Macko, K. Knížek, V. Plecháček, and D. Sedmidubský, Supercond. Sci. Technol. 9, 653 (1996).
- [501] A.A. Tsvetkov, D. Dulić, D. van der Marel, A. Damascelli, G.A Kaljushnaia, J.I. Gorina, N.N. Senturina, N.N. Kolesnikov, Z.F. Ren, J.H. Wang, A.A. Menovsky, and T.T.M. Palstra, *Phys. Rev. B* 60, 13196 (1999).
- [502] M. Cardona, C. Thomsen, R. Liu, H.G. von Schnering and M. Hartweg, Y.F. Yan, and Z.X. Zhao, Solid State Commun. 66, 1225 (1988).
- [503] L.A. Farrow, L.H. Greene, J.M. Tarascon, P.A. Morris, W.A. Bonner, and G.W. Hull, *Phys. Rev. B* 38, 752 (1988).
- [504] S. Sugai and M. Sato, *Phys. Rev. B* 40, 9292 (1989).
- [505] S. Sugai and M. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1361 (1989).
- [506] V.N. Denisov, B.N. Marvin, V.B. Podobedov, I.V. Alexandrov, A.B. Bykov, A.F. Goncharov, O.K. Mel'nikov, and N.I. Romanova, *Solid State Commun.* **70**, 885 (1989).
- [507] M. Boekholt, A. Erle, P.C. Splittberger-Hünnekes, and G. Güntherodt, Solid State Commun. 74, 1107 (1990).

- [508] M. Boekholt, M. Hoffmann, and G. Güntherodt, *Physica C* 175, 127 (1991).
- [509] M. Boekholt, G. Güntherodt, and V.V. Moshchalkov, *Physica C* 192, 191 (1992).
- [510] M. Boekholt, Ramanspektroskopie an $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Hochtemperatursupraleitern, Verlag der Augustinus-Buchhandlung, Aachen (1992).
- [511] A.A. Martin and M.J.G. Lee, *Physica C* **254**, 222 (1995).
- [512] C. Kendziora, R.J. Kelly, and M. Onellion, Phys. Rev. Lett. 77, 727 (1996).
- [513] M. Kakihana, M. Osada, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, and M. Yoshimura, Phys. Rev. B 53, 11796 (1996).
- [514] L.V. Gasparov and G. Güntherodt, unpublished (RWTH Aachen, 1997).
- [515] R. Liu, M.V. Klein, P.D. Han, and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* 45, 7392 (1992).
- [516] Z.V. Popović, C. Thomsen, M. Cardona, R. Liu, G. Stanišić, R. Kremer, and W. Köning, Solid State Commun. 66, 965 (1988).
- [517] K.C. Hewitt, A. Martin, Y.H. Shi, and M.J.G. Lee, *Physica C* 216, 463 (1993).
- [518] M. Osada, M. Kakihana, M. Käll, L. Böjesson, A. Inoue, and M. Yashima, *Phys. Rev. B* 56, 2847 (1997).
- [519] P. Li, W. Yang, P. Tan, H. Wen, and Z. Zhao, *Phys. Rev. B* **61**, 11324 (2000).
- [520] J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette, U. Schröder, and W. Kress, Phys. Rev. B 39, 2771 (1989).
- [521] M. Cardona, *Physica C* **317–318**, 30 (1999).
- [522] S. Sugai and T. Hosokawa, *Phys. Rev. B* 85, 1112 (2000).
- [523] X.H. Chen, M.Yu, G.G. Qian, Z.S. Liu, L.Z. Cao, J. Zou, and C.Y. Xu, Phys. Rev. B 57, 5082 (1998).
- [524] X.H. Chen, K.Q. Ruan, G.G. Qian, S.Y. Liu, L.Z. Cao, J. Zou, and C.Y. Xu, Phys. Rev. B 58, 5868 (1998).
- [525] A.E. Pantoja, M.M. Pooke, H.J. Trodahl, and J.C. Irwin, *Phys. Rev. B* 56, 5219 (1998).
- [526] U. Paltzer, F.N. de Wette, U. Schröder, and E. Rampf, *Physica C* **301**, 55 (1998).
- [527] A.I. Lichtenstein, I.I.Mazin, and O.R. Anderson, Phys. Rev. Lett. 74, 2302 (1995).
- [528] N. Miyakawa, Y. Shiina, T. Kaneko, and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2445 (1993).
- [529] R. Aoki, H. Murakami, M. Shirai, V.M. Svistunov, and D.N. Afanassyev, *Physica C* 282–287, 979 (1997).
- [530] N. Tsuda, *private Mitteilungen* (Science University of Tokyo).
- [531] A.A. Abrikosov, Inter. J. Mod. Phys. B 13, 3405 (1999).
- [532] A.A. Abrikosov, cond-mat/9912394, (to appear in Physica C).
- [533] G. Varelogiannis, *Physica C* **317–318**, 238 (1999).