Transporteigenschaften supraleitender $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Brückenkontakte strukturiert auf der Nanoskala mittels konventioneller und unkonventioneller Lithographie

---

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades
Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm



vorgelegt von
Frank-Michael Kamm
aus Remscheid
2000

Amtierender Dekan: Prof. Dr. O. Marti
Erster Gutachter: Prof. Dr. P. Ziemann
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. O. Marti
Tag der mündl. Prüfung: 2.5.2000

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **3**

2 Schwachstellen in HTSL **5**

2.1 Die Materialeigenschaften 5

2.1.1 Kristallographische und elektronische Eigenschaften 5

2.1.2 Charakteristische Größen 7

2.2 Der Josephson-Effekt 8

2.2.1 Das RSJ-Modell 10

2.2.2 Verhalten im Magnetfeld 12

2.2.3 Josephson-Kontakttypen 14

2.2.4 Symmetrie des Ordnungsparameters 18

2.3 HTSL-Kontakte mittels konventioneller Lithographie 22

2.3.1 Korngrenzenkontakte 25

2.3.2 Rampenkontakte 26

2.3.3 Elektronen- und Ionenbestrahlung 27

2.3.4 Grenzflächenbehandlung 28

2.3.5 Mikro- und Nanobrücken 29

2.4 Periodische Flußschlauchbewegung 30

3 Messungen an konventionell strukturierten Nanobrücken **35**

3.1 Die YBCO-Filme 35

3.2 Der Lithographieprozeß 36

3.3 Transportmessungen 42

3.3.1 Die Kontaktierung 42

3.3.2 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes 47

3.3.3 Strom/Spannungs-Kennlinien 49

3.3.4 Der kritische Strom 54

3.4 Vortex-Instabilitäten . . . 59
3.4.1 Die Sprungstromdichte . . . 60
3.4.2 Die Larkin-Ovchinnikov Theorie . . . 62
3.4.3 Die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Größen . . . 66
3.4.4 Hysteresemessungen . . . 73
3.5 Fazit . . . 75

4 Unkonventionelle Nanolithographie **77**
4.1 Der Hybridprozeß . . . 77
4.1.1 Organische Mizellen . . . 79
4.1.2 Selbstorganisation . . . 82
4.1.3 Kombination mit Elektronenstrahl-Lithographie . . . 84
4.2 Ergebnisse der Strukturierung . . . 87
4.2.1 Strukturierung ohne Lift-off Prozeß . . . 89
4.2.2 Strukturierung mit Lift-off Prozeß . . . 91
4.3 Selektives Wachstum auf vorstrukturierten Substraten . . . 98
4.3.1 Wachstum auf Au-Nanopartikeln . . . 98
4.3.2 Wachstum auf Al-Nanopartikeln . . . 102
4.4 Fazit . . . 107

5 Zusammenfassung **109**

6 Ausblick **111**

Kapitel 1

Einführung

Seit mit den Hochtemperatur-Supraleitern (HTSL) Materialien zur Verfügung stehen, die ihre supraleitenden Eigenschaften auch oberhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs annehmen, ist das Interesse an dem Effekt der Supraleitung und an seiner technischen Anwendung deutlich gestiegen. Insbesondere die Perspektive, aktive supraleitende Bauelemente auf der Basis des Josephson-Effektes mit einfacher und preiswerter Stickstoffkühlung zu betreiben, hat intensive Bemühungen ausgelöst, Josephson-Kontakte basierend auf HTSL zu realisieren und deren Eigenschaften zu beschreiben. Die möglichen hohen Taktfrequenzen supraleitender Digitalschaltungen, die im Terahertzbereich liegen können, sowie die geringe Dissipation der Bauelemente eröffnen Anwendungsperspektiven, die sich mit konventioneller Halbleitertechnologie nicht erreichen lassen.

Während die Technologie der Josephson-Kontakte und deren physikalische Eigenschaften auf Basis der klassischen Supraleiter weitgehend etabliert und verstanden sind, verursachten die durch die spezifischen Materialeigenschaften der HTSL gegebenen Schwierigkeiten bei der Realisierung von HTSL-Josephson-Kontakten in den letzten zehn Jahren eine gewisse Ernüchterung. Obwohl bereits kommerzielle SQUID-Magnetometer mit HTSL-Kontakten erhältlich sind und immer wieder das große Potential der digitalen supraleitenden Elektronik anhand einzelner Versuchsschaltungen demonstriert wurde, steht bis heute keine für den großtechnischen Einsatz in Frage kommende Technologie zur reproduzierbaren Herstellung von Josephson-Kontakten aus Hoch-T_c Materialien zur Verfügung. Hinzu kommt, daß die Transporteigenschaften der bereits realisierten Kontakttypen vielfach nicht mit klassischen Modellen beschreibbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob sich bereits mit konventioneller Lithographie durch Reduzierung der lateralen Strukturabmessungen supraleitende Nanostrukturen, die Josephson-Verhalten zeigen, aus $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) Dünnfilmen herstellen lassen. Durch Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften soll außerdem das Verständnis der gegenüber breiten Strukturen veränderten elektrischen Eigenschaften verbessert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird dagegen ein neues Lithographieverfahren vorgestellt, welches auf der Kombination der klassischen Lithographie mit mizellaren Polymersystemen basiert. Dieses Verfahren, das erstmalig die klassische "Top-Down"-Strukturierung mit der makromolekularen "Bottom-Up"-Lithographie verbindet, eignet sich zur Herstellung beliebiger aperiodischer Nanostrukturen durch gezielte Anordnung metallischer Nanopartikel. Durch Ausnutzung von Kapillarkräften lassen sich die Nanostrukturen sogar an Masken ausrichten, die Aufgrund ihrer Abmessungen leicht mit konventioneller paralleler Photolithographie realisiert werden können.

Eine Anwendung dieser Strukturen aus metallischen Nanopartikeln liegt in der gezielten Manipulation epitaktischer Eigenschaften von supraleitenden Dünnfilmen. Da die Transporteigenschaften der HTSL stark von der Epitaxie abhängen, eignet sich dieses Verfahren prinzipiell zur lokalen Schwächung der Supraleitung und damit zur Herstellung von Josephson-Kontakten. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher getestet, ob sich mit den bisher zur Verfügung stehenden Nanopartikeln artifizielle Josephson-Kontakte aus YBCO-Dünnfilmen realisieren lassen.

Kapitel 2 führt kurz in die Physik des Josephson-Effektes ein, wobei die Diskussion auf die Eigenschaften beschränkt ist, die zum Verständnis der in Kapitel 3 und Kapitel 4 vorgestellten Meßergebnisse relevant sind. In Abschnitt 2.3 wird ein kurzer Überblick über die bereits mit HTSL realisierten Kontakttypen gegeben, während Abschnitt 2.4 einen Effekt diskutiert, der in Nanostrukturen auch ohne Josephson-Kopplung zu Josephson-ähnlichen Kohärenzeffekten führt.

Die Nanostrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit mit einem konventionellen Lithographieprozeß hergestellt wurden, sowie deren Transporteigenschaften, werden in Kapitel 3 vorgestellt. Anschließend folgt in Kapitel 4 die Erläuterung des neuen Lithographieprozesses und die Charakterisierung der durch diesen Prozeß manipulierten YBCO-Mikrobrücken. Eine Zusammenfassung der präsentierten Ergebnisse findet sich in Kapitel 5, ein Ausblick über diese Arbeit hinaus wird in Kapitel 6 gegeben.

Kapitel 2

Schwachstellen in HTSL

2.1 Die Materialeigenschaften

Die Herstellung von Josephson-Kontakten auf Basis der Materialklasse der Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) ist sowohl von technischer als auch von physikalischer Seite her eine aktuelle Herausforderung, der weltweit nach wie vor großes Interesse gilt. Bevor in Abschnitt 2.2 die theoretischen Grundlagen des Josephson-Effektes erläutert werden, sollen kurz die besonderen Materialeigenschaften der HTSL diskutiert werden, durch die eine praktische Realisierung von HTSL-Josephsonkontakten und das Verständnis ihrer Transporteigenschaften erschwert werden. Selbstverständlich kann die Diskussion im Rahmen dieser Arbeit nicht die gesamten Materialeigenschaften der HTSL umfassen. Daher werden ausschließlich die Eigenschaften der HTSL erwähnt, die unmittelbaren Bezug zum Josephson-Effekt und zu den beobachteten Transporteigenschaften haben. Eine ausführlichere Diskussion findet sich z.B. in [Pla95, Tin96b, Wal96].

2.1.1 Kristallographische und elektronische Eigenschaften

Historisch gesehen ist $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) der erste entdeckte Supraleiter unter den HTSL, der eine kritische Temperatur $T_c > 77$ K, also der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, hat [Wu87]. Seither gehört YBCO zu den am intensivsten untersuchten Materialien der HTSL-Klasse. Kristallographisch handelt es sich um einen Schichtsupraleiter mit perovskit-ähnlicher Struktur, dessen Elementarzelle in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Eine besondere Funktion in Zusammenhang mit den supraleitenden Eigenschaften haben die CuO_2-Ebenen, die sich in allen HTSL wiederfinden. Die Ladungsträger in diesen Ebenen tragen überwiegend zur Supraleitung bei, während die häufig oxidischen Zwischenschichten im allgemeinen eine nichtleitende Barrierenschicht darstellen. YBCO stellt hier eine Ausnahme dar, da sich in den Zwischenschichten ebenfalls CuO_x befindet, welches im

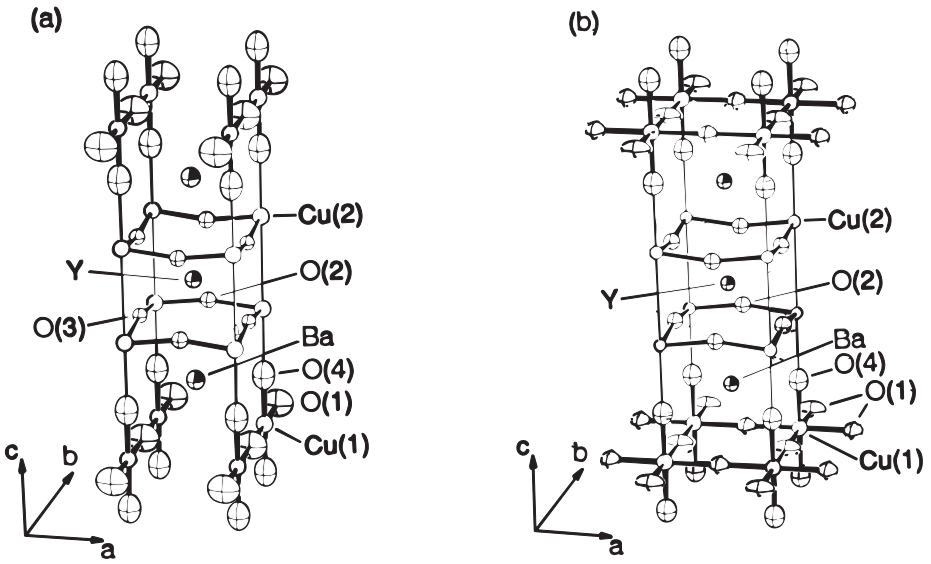

ABBILDUNG 2.1: *Kristallstruktur von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in a) der supraleitenden orthorhombischen ($\delta < 0,6$) und b) in der tetragonalen Phase ($0,6 < \delta < 1$), aus [Jor87].*

volloxidierten Zustand metallisch bzw. supraleitend werden kann. Diese Schichten haben daher als "Ladungsreservoir" direkten Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften der CuO_2-Ebenen.

Das Ausgangsmaterial, welches durch Dotierung seine supraleitenden Eigenschaften erhält, ist das tetragonale $YBa_2Cu_3O_6$ (Abbildung 2.1 b). In dieser Stöchiometrie hat YBCO die Eigenschaften eines antiferromagnetischen Isolators (Mott-Hubbard Isolator) mit einer Energielücke von $\approx 1 - 2$ eV. Wird das Material mit Sauerstoffatomen dotiert (Valenz O^{2-}), so erfordert die Absättigung der Valenzen, daß Elektronen aus den CuO_2-Ebenen entzogen werden. Die O-Dotierung erhöht somit die Lochkonzentration in den Ebenen. Diese Löcher in den CuO_2-Ebenen stellen die eigentlichen supraleitenden Ladungsträger dar. In der undotierten tetragonalen Phase sind die O(1)- und O(5)-Plätze in den Basalebenen unbesetzt, während die CuO_2-Ebenen bereits voll ausgebildet sind. Die Dotierung mit Sauerstoff führt zu einer statistischen Besetzung der Basalebenenplätze, während die Ebenen unbeeinflußt bleiben [Jor87]. In diesem Zustand bilden sich bereits statistisch verteilte Cu-O-Kettenfragmente in den Basalebenen aus. Oberhalb einer Sauerstoffstöchiometrie von $\delta \approx 0,6$ findet ein Phasenübergang in die supraleitende orthorhombische Phase statt (Abbildung 2.1 a). Durch die Ordnung der Cu-O-Ketten entlang der b-Achse werden die Gitterparameter in a- und b-Richtung leicht unterschiedlich, wodurch die schwache orthorhombische Verzerrung verursacht wird.

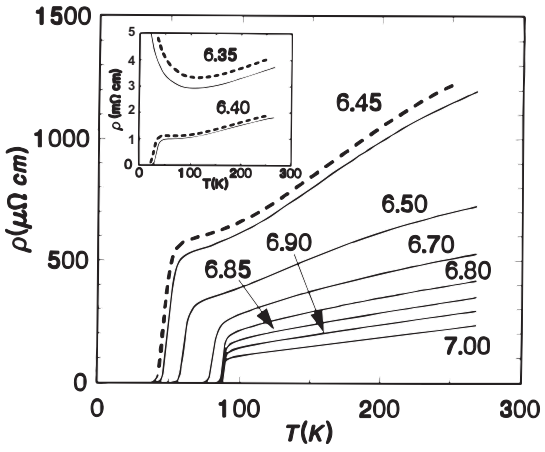

ABBILDUNG 2.2: *Spezifischer Widerstand $\rho(T)$ als Funktion der Temperatur für verschiedene O-Dotierungen δ, aus [Jon93].*

In der supraleitenden Phase nimmt T_c mit steigender Lochkonzentration zu. $T_c(\delta)$ ist jedoch keine monotone Funktion sondern zeigt ein Maximum bei $\delta \approx 0,1$ mit $T_c = 91-93$ K [Cla92, Sun93, Rao91]. Wird die Lochkonzentration weiter erhöht (überdotiert), reduziert sich T_c wieder, bis die Supraleitung zusammenbricht. Bei optimaler Dotierung zeigt der spezifische Widerstand $\rho(T)$ als Funktion der Temperatur einen linearen Verlauf für $T > T_c$. Im unterdotierten Fall wird $\rho(T)$ im normalleitenden Zustand nichtlinear mit einer positiven Krümmung, während T_c erniedrigt und der Übergang in die supraleitende Phase verbreitert sind. Für $\delta > 0,6$ tritt keine Supraleitung mehr auf und $\rho(T)$ nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu. Abbildung 2.2 zeigt den $\rho(T)$-Verlauf von laserablatierten YBCO-Schichten für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen.

Die Schichtstruktur von YBCO verursacht eine starke Anisotropie der Transporteigenschaften und der charakteristischen Größen. Bereits im normalleitenden Zustand wird eine 30-100 mal höhere Leitfähigkeit in a/b-Richtung parallel zu den CuO_2-Ebenen beobachtet, als in c-Richtung [Wei89]. Im supraleitenden Zustand bezieht sich diese Anisotropie auf den kritischen Strom j_c, wobei ein Verhältnis von $j_c(\text{a/b})/j_c(\text{c}) \approx 60$ bei 4,2 K ohne externes Magnetfeld gemessen wird [Wu91]. Ein hochwertiger YBCO-Dünnfilm hat dabei einen Absolutwert in a/b-Richtung von $j_c \approx 5 \cdot 10^6$ A/cm^2 bei 77 K [Hub93].

2.1.2 Charakteristische Größen

In Zusammenhang mit dieser Arbeit sind die wichtigsten charakteristischen Größen die magnetische Eindringtiefe λ und die supraleitende Kohärenzlänge ξ. Während λ die cha-

rakteristische Länge angibt, über die ein Magnetfeld im Supraleiter abklingt, ist ξ die Größenskala, über die der supraleitende Ordnungsparameter ψ variiert. Auch diese Größen geben die anisotropen Eigenschaften von YBCO wieder. So sind bei $T = 0$ K $\lambda_{ab} = 140$ nm und $\lambda_c = 700$ nm [Mal89], während für $\xi_{ab} = 1,2-1,5$ nm und $\xi_c = 0,15-0,3$ nm gemessen wird [Van91]. Diese extrem kleinen Werte für die Kohärenzlänge ξ sind typisch für alle Hoch-T_c Materialien und stellen insbesondere in Zusammenhang mit dem Josephson-Effekt ein großes Problem bei der technischen Anwendung dieser Materialien dar. Bereits Defekte auf atomarer Größenskala können aufgrund der kleinen Kohärenzlänge den Ordnungsparameter reduzieren und somit direkten Einfluß auf die Transporteigenschaften nehmen. In Verbindung mit der komplizierten Kristallstruktur und der daraus resultierenden aufwendigen Wachstumsprozedur werden sowohl ein genaues Verständnis des Transportmechanismus, als auch die reproduzierbare Einstellung der elektrischen Eigenschaften erschwert.

Da der Ginzburg-Landau Parameter von YBCO $\kappa = \lambda/\xi \gg 1/\sqrt{2}$ ist, handelt es sich um einen extremen Typ-II Supraleiter, in den oberhalb des kritischen Magnetfeldes B_{c1} magnetischer Fluß in Form von einzelnen Flußquanten eindringt. Der magnetische Fluß wird durch Stromwirbel (Vortices) erzeugt, die jeweils ein elementares Flußquant $\Phi_0 = h/2e$ tragen. Im Inneren eines Vortex wird der Ordnungsparameter auf einer Breite $\approx 2\xi$ reduziert (normalleitender Kern), während das Magnetfeld über die Länge λ abklingt. Aufgrund des kleinen Wertes für das untere kritische Feld von $B_{c1} \approx 69$ mT [Ume88] reicht im allgemeinen bereits das Eigenfeld eines Transportstromes aus, um Vortices zu erzeugen. Die elektrischen Transporteigenschaften in dieser "Shubnikov-Phase" werden dementsprechend durch die Dynamik der Vortices bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.3).

2.2 Der Josephson-Effekt

Der supraleitende Zustand ist ein makroskopischer Quantenzustand mit langreichweitiger Phasenkohärenz. Diese Phasenkohärenz ist ein fundamentaler Unterschied gegenüber dem normalleitenden Zustand und hat zur Folge, daß die Phase ϕ der Supraleiterwellenfunktion in makroskopischen Observablen auftreten kann. Die Berechnung makroskopischer Observabler eines Vielteilchensystems erfordert die Summation über alle Teilchen, wodurch der Phasenanteil im nicht-kohärenten Zustand herausgemittelt wird. Bezeichnet $\psi = |\psi| \exp(i\phi)$ die Wellenfunktion eines Teilchens, so gilt im stationären Fall die Schrödingergleichung der Form

$$\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = -E, \tag{2.1}$$

wobei E die Teilchenenergie bezeichnet. Da die Elektronen im normalleitenden Zustand der Fermi-Dirac Statistik unterliegen und somit nicht alle die gleiche Energie E haben können, impliziert Gleichung (2.1), daß die Phasen statistisch verteilt sind und bei Summation über alle Teilchen der Phasenanteil verschwindet. Im Gegensatz dazu unterliegen die Cooper-Paare der Bose-Einstein Statistik, so daß sie im Grundzustand des supraleitenden Kondensats alle die selbe Energie haben. Durch den starken Überlapp der Cooper-Paar Wellenfunktionen entsteht ein phasenkohärenter Zustand, der durch eine Gesamtwellenfunktion ψ beschrieben werden kann. ψ wird in Zusammenhang mit der phänomenologischen Ginzburg-Landau Theorie auch als Ordnungsparameter bezeichnet.

Ein Beispiel für die Phasenabhängigkeit makroskopischer Observabler ist der Josephson-Effekt [Jos62]. Werden zwei Supraleiter mit Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 durch eine dünne ($d \gtrsim \xi$) Tunnelbarriere getrennt, so daß Cooper-Paare durch die Barriere tunneln können, fließt ein Suprastrom I_s, dessen Größe von der Phasendifferenz $\phi = \phi_1 - \phi_2$ der beiden Supraleiter abhängt. Aufgrund der 2π-Periodizität des komplexen Ordnungsparameters ist $I_s(\phi) = I_s(\phi + 2\pi)$. Die Zeitumkehrsymmetrie erfordert $I_s(-\phi) = -I_s(\phi)$ und es läßt sich zeigen, daß außerdem $I_s(n\pi) = 0$ erfüllt sein muß, wobei n eine ganze Zahl ist [Lik79]. Eine Funktion, die diese Bedingungen erfüllt, hat die Form

$$I_s = \sum_{m=1}^{\infty} I_m \sin m\phi. \tag{2.2}$$

Im allgemeinen können die höheren Harmonischen ($m > 1$) gegenüber dem ersten Term vernachlässigt werden [Lik79]. Im Spezialfall einer ortsunabhängigen dünnen Tunnelbarriere gilt sogar exakt

$$I_s = I_c \sin \phi. \tag{2.3}$$

Hierbei bezeichnet I_c den maximal möglichen Suprastrom, der im Fall einer idealen Barriere unabhängig von den Materialeigenschaften der Barriere ist.

Mit Hilfe von Gleichung (2.1) läßt sich außerdem die Zeitabhängigkeit der Phasendifferenz berechnen. Für die Differenz der beiden Wellenfunktionen ergibt sich

$$\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = E_2 - E_1, \tag{2.4}$$

wobei $E_2 - E_1$ die Energiedifferenz über die Tunnelbarriere hinweg bezeichnet. Wird durch eine angelegte elektrische Spannung U eine Energiedifferenz $E_2 - E_1 = 2eU$ aufrecht erhalten, so folgt

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} U. \tag{2.5}$$

Diese Gleichung wird als zweite Josephson-Gleichung bezeichnet und ist ein exaktes und allgemeines Resultat für einen makroskopischen Quantenzustand. Eine mikroskopische Herleitung über die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte der kanonisch konjugierten Vielteilchenoperatoren $\hat{N}$ (Teilchenzahl) und $\hat{\phi}$ (Phase) zeigt, daß Gleichung (2.4) im allgemeinen die Differenz des elektrochemischen Potentials beschreibt [And66]. In dieser allgemeinen Form ist sie ebenso für eine Supraflüssigkeit gültig [Pac98].

Die oben eingeführte Phasendifferenz $\phi = \phi_1 - \phi_2$ ist im Gegensatz zum Suprastrom I_s keine eichinvariante Größe. Im allgemeinen Fall muß daher eine eichinvariante Phasendifferenz

$$\gamma = \phi - \frac{2e}{\hbar} \int \vec{A}\, \mathrm{d}\vec{l} \tag{2.6}$$

eingeführt werden, die über das Vektorpotential A den Einfluß eines Magnetfeldes berücksichtigt. Die Integration erfolgt dabei über die Barriere hinweg.

Wird an den Josephson-Kontakt keine äußere Spannung angelegt, so ist nach Gleichung (2.5) die Phasendifferenz zeitunabhängig und es fließt ein konstanter Suprastrom $I_s < I_c$. Dieser Zustand wird als dc-Josephson-Effekt bezeichnet. Das Anlegen einer Spannung $U \neq 0$ verursacht jedoch aufgrund der nun zeitabhängigen Phasendifferenz nach Gleichung (2.3) einen alternierenden Suprastrom (ac-Josephson-Effekt). Ist die angelegte Spannung ebenfalls zeitabhängig, z.B. im Fall der Einstrahlung von Mikrowellen, treten Stufen in der U/I-Charakteristik auf, wenn die Spannung $U = n\hbar/2e\omega_e$ erreicht, wobei ω_e die Frequenz der Mikrowellen ist [Sha63]. Diese "Shapiro-Stufen" entstehen durch Resonanz der intrinsischen Frequenz des ac-Josephson-Effektes mit der eingestrahlten Mikrowellenfrequenz und dienen oft als Nachweis für Josephson-Kopplung. Da Stufen in der U/I-Charakteristik unter Mikrowelleneinstrahlung jedoch auch durch Synchronisation der Vortexbewegung entstehen können (siehe Abschnitt 2.4), ist diese Nachweismethode alleine nicht ausreichend.

2.2.1 Das RSJ-Modell

Um die U/I-Charakteristik eines realen Josephson-Kontaktes zu beschreiben, wird ein Ersatzschaltbild betrachtet, bestehend aus einer Parallelschaltung eines idealen Josephson-Kontaktes ($I(\phi)$ Relation nach Gleichung (2.3)), eines Quasiteilchenkanals und einer kapazitiven Kopplung. Das RCSJ-Modell nimmt dabei an, daß der Quasiteilchenkanal durch den normalleitenden stromunabhängigen Widerstand R_N bestimmt wird. Diese Bedingung wird nur für $T \approx T_c$ erfüllt, da bei tieferen Temperaturen die extrem nichtlineare

Tunnelcharakteristik der Quasiteilchen deutlich vom Ohm'schen Verhalten abweicht und nur für $U \gg 2\Delta/e$ hinreichend erfüllt wird [Tin96b]. Die Größe R_N muß daher so gewählt werden, daß die nichtlineare Charakteristik im betrachteten Spannungsbereich möglichst gut angenähert wird. Der Gesamtstrom der Ersatzschaltung beträgt

$$I = I_c \sin\gamma + \frac{U}{R_N} + C\frac{\partial U}{\partial t}, \tag{2.7}$$

wobei C die Kapazität der Barriere und γ die eichinvariante Phasendifferenz beschreiben. Unter Verwendung von Gleichung (2.5) ergibt sich

$$\frac{\partial^2\gamma}{\partial t^2} + \frac{1}{\omega_p RC}\frac{\partial\gamma}{\partial t} + \sin\gamma = \frac{I}{I_c}. \tag{2.8}$$

Hierbei ist $\omega_p = (2eI_c/\hbar C)^{1/2}$ die Josephson-Plasmafrequenz. Diese Differentialgleichung ist vergleichbar mit der Bewegungsgleichung eines Massepunktes in einem effektiven Potential $I/I_c - \sin\gamma$ ("Waschbrettpotential").

Für den Fall einer vernachlässigbaren Kapazität, läßt sich die U/I-Charakteristik analytisch berechnen. In diesem Fall kann der Trägheitsterm (1. Summand) gegenüber dem Dämpfungsterm (2. Summand) vernachlässigt werden (RSJ-Modell), so daß für die Zeitabhängigkeit

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} I_c R_N \left(\frac{I}{I_c} - \sin\gamma\right) \tag{2.9}$$

für $I > I_c$ gilt. Die zeitliche Phasenänderung und damit auch die Spannung U sind besonders groß, wenn $\gamma = 3/2\pi(+n2\pi)$. Wenn γ diese Werte annimmt, entstehen periodische Spannungspulse, deren zeitliches Integral einem magnetischen Flußquant Φ_0 entspricht. Die einzelnen Flußquanten, die mit der Josephson-Frequenz $\omega = 2e/\hbar U$ erzeugt werden, können ballistisch mit hoher Geschwindigkeit durch den Kontakt transportiert werden und eignen sich prinzipiell als Informationsträger einer ultraschnellen digitalen Logik (RSFQ-Logik) [Lik91]. Mit charakteristischen Spannungen im mV-Bereich lassen sich dabei Frequenzen im Terahertzbereich erreichen, die der konventionellen Halbleitertechnologie nicht zugänglich sind. Die auch in dieser Arbeit demonstrierten präparativen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Josephson-Kontakten auf der Basis von Hoch-T_c Materialien erschweren jedoch bisher die Anwendung dieser Materialklasse, während basierend auf klassischen Supraleitern bereits erste RSFQ-Schaltungen angewendet werden.

Um die U/I-Charakteristik des RSJ-Modells zu berechnen, wird Gleichung (2.9) zeitlich gemittelt, so daß sich in Verbindung mit Gleichung (2.5) eine mittlere Spannung

$$\bar{U} = R_N\sqrt{I^2 - I_c^2} \tag{2.10}$$

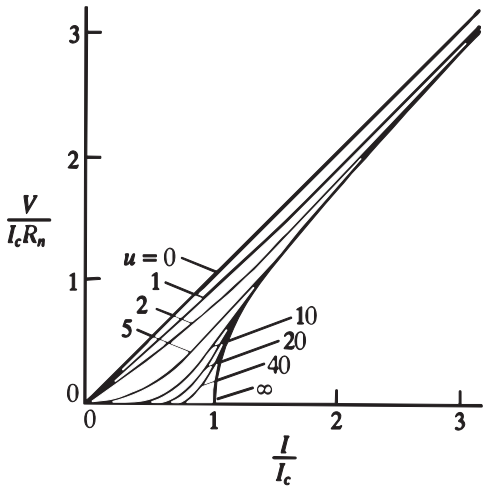

ABBILDUNG 2.3: *Verlauf der RSJ-Kennlinien für $T = 0$ K und für endliche Temperaturen als Funktion von $u = 2E_j/k_BT$, aus [Tin96b].*

ergibt. Die charakteristische Kennlinienform, die aus dieser Beziehung folgt, ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben [Tin96b]. Für $I \gg I_c$ folgt die Kennlinie einer Ohm'schen Geraden, während bei $I \gtrsim I_c$ ein konkaver Verlauf beobachtet wird. Die negative Krümmung der RSJ-Kennlinie unterscheidet sich dabei deutlich von den positiv gekrümmten Kennlinien, die durch die Bewegung von Abrikosov-Vortices verursacht werden (siehe Abschnitt 3.3.3). Für endliche Temperaturen muß dem Modell noch ein Rauschterm hinzugefügt werden, der die thermischen Fluktuationen mit einschließt [Amb69]. Die thermische Anregung von Quasiteilchen führt zu endlichen Spannungen für $I < I_c$ und zu einer Abflachung der Kennlinien. Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf bei endlichen Temperaturen in Abhängigkeit von $u = 2E_j/k_BT$, dem Verhältnis der Josephson-Kopplungsenergie $E_j = \hbar I_c/2e$ und der thermischen Energie k_BT.

Ist die Kapazität nicht vernachlässigbar (unterdämpfter Fall), so werden die Kennlinien hysteretisch. Der Kontakt springt erst in den spannungsfreien Zustand zurück, wenn ein Rücksprungstrom I_r unterschritten wird. Hysteretische Kennlinien sind im allgemeinen für technische Anwendungen der Josephson-Kontakte ungeeignet.

2.2.2 Verhalten im Magnetfeld

Wird ein äußeres Magnetfeld an einen Josephson-Kontakt angelegt, so kommt es zu einer räumlichen Modulation der eichinvarianten Phase γ als Funktion des Feldes. Liegt die Barrierenschicht in der y, z-Ebene, während der Stromtransport senkrecht zur Barriere in

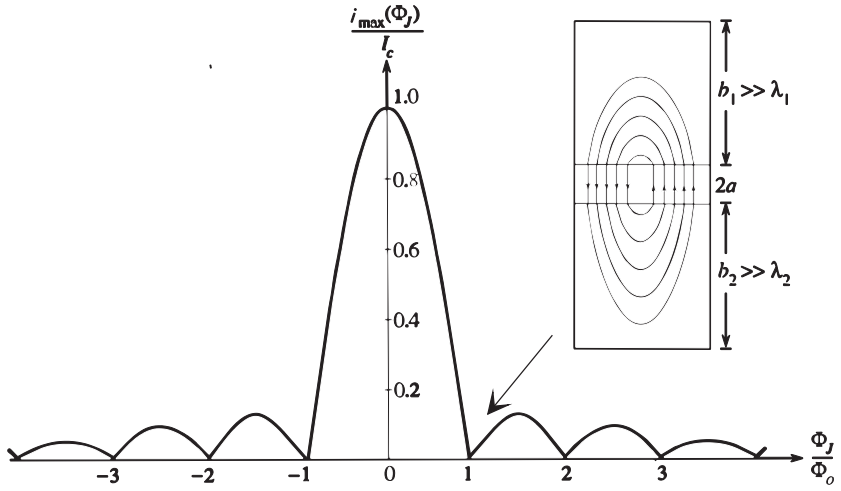

ABBILDUNG 2.4: *Kritischer Strom eines Josephson-Kontaktes ohne Selbstabschirmung als Funktion eines externen Magnetfeldes. Einschub: Ist der externe Fluß Φ_J ein Vielfaches von Φ_0, bilden sich Josephson-Vortices im Kontakt, aus [Orl91].*

x-Richtung stattfindet, und liegt das äußere Feld in z-Richtung parallel zur Barriere an, so ergibt sich für die Ortsabhängigkeit der Phasendifferenz

$$\frac{\partial \gamma}{\partial y} = \frac{2\pi}{\Phi_0} B_z d_{eff}, \tag{2.11}$$

wobei $d_{eff} = 2\lambda d$ die effektive Breite angibt, über die das Feld eindringt. λ ist hier die magnetische Eindringtiefe, während d die Dicke der Barriere bezeichnet. Die räumliche Modulation von γ führt nach Gleichung (2.3) zu einer inhomogenen Stromdichteverteilung, so daß der Gesamtstrom durch Integration über die Kontaktfläche berechnet werden muß. Der maximale Gesamtstrom als Funktion des Feldes beträgt bei Vernachlässigung des Eigenfeldes

$$I_m(\Phi_J) = I_c \left| \sin\left(\frac{\pi \Phi_J}{\Phi_0}\right) / \left(\frac{\pi \Phi_J}{\Phi_0}\right) \right|, \tag{2.12}$$

wobei Φ_J den magnetischen Fluß bezeichnet, der in den Kontakt eingedrungen ist. Der maximale kritische Strom I_m als Funktion des externen Flusses entspricht einem Fraunhofer-Muster mit Nullstellen bei einem Vielfachen des Flußquants Φ_0. Ist $\Phi_J = n\Phi_0$, so entsteht durch die räumliche Modulation von γ eine Stromdichteverteilung, in der sich die positiven und negativen Ströme aufheben. Die Stromwirbel, die bei diesen Feldern entstehen, werden Josephson-Vortices genannt. Im Gegensatz zu Abrikosov-Vortices haben sie keinen normalleitenden Kern.

Die periodische Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes kann als experimenteller Nachweis für Josephson-Kopplung dienen. Im Fall einer inhomogenen kritischen Stromdichte entspricht $I_c(B)$ der Fouriertransformation der Stromdichteverteilung. Abweichungen von der Form eines Fraunhofer-Musters können daher als Hinweis auf einen inhomogenen Kontakt interpretiert werden.

2.2.3 Josephson-Kontakttypen

Die bisherige theoretische Betrachtung des Josephson-Effektes bezieht sich auf Tunnelkontakte mit einer isolierenden Barrierenschicht, für die der Effekt ursprünglich vorhergesagt wurde. Die mikroskopische Berechnung des Tunnelprozesses wurde von Ambegaokar und Baratoff für eine hinreichend dünne ($d < \xi, \lambda$) Barriere für Temperaturen nahe T_c durchgeführt [Amb63]. Die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes I_c ist in diesem Fall

$$I_c = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta(T)}{eR_N} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T}, \tag{2.13}$$

wobei $\Delta(T)$ die temperaturabhängige Energielücke und R_N den normalleitenden Widerstand bezeichnen. Das Produkt $I_c R_N$ ist nach diesem Ergebnis unabhängig von den speziellen Barriereneigenschaften und wird daher oft als charakteristische Größe für die Qualität eines Josephson-Kontaktes angegeben. Mit der Temperaturabhängigkeit von $\Delta(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ ergibt sich unter der Annahme eines temperaturunabhängigen R_N eine lineare Abhängigkeit von $I_c(T)$ nahe T_c .

Neben dem klassischen Tunnelmechanismus existieren jedoch noch weitere Möglichkeiten, den supraleitenden Ordnungsparameter lokal zu unterdrücken. Wird anstatt einer isolierenden Tunnelbarriere eine normalleitende Zwischenschicht verwendet, bzw. ein Supraleiter mit reduziertem T_c , der sich im normalleitenden Zustand befindet, so kommt es an der Supraleiter-/Normalleiter-Grenzfläche (S/N) zur gegenseitigen Beeinflussung der Transporteigenschaften. Dieser “Proximity-Effekt” wird verursacht durch die Diffusion von Cooperpaaren in den normalleitenden Bereich hinein, wodurch in der Nähe der Grenzfläche ein endlicher Ordnungsparameter existieren kann. De Gennes und Werthammer berechneten ausgehend von der Ginzburg-Landau Theorie im “schmutzigen” Grenzfall ($l < \xi, \lambda$) die Abklinglänge des Ordnungsparameters im normalleitenden Material [dG63, Wer63, dG64]

$$\xi_n = \sqrt{\frac{\hbar D_N}{2\pi k_B T}}\,, \tag{2.14}$$

wobei $D = 1/3 v_F l$ die Diffusionskonstante, v_F die Fermigeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge sind. Für den kritischen Strom in Abhängigkeit der Kopplungslänge L ergibt sich im Limit langer Kontakte ($L \gg \xi_n$)

$$I_c = \frac{\pi}{4eR_N}\frac{|\Delta_i|^2}{k_B T_c}\frac{L/\xi_n}{\sinh(L/\xi_n)} \approx \frac{\pi}{2eR_N}\frac{|\Delta_i|^2}{k_B T_c}\frac{L}{\xi_n}\exp(-L/\xi_n)\,, \tag{2.15}$$

wobei Δ_i die Energielücke an der S/N-Grenzfläche bezeichnet. Die Gültigkeit dieses Ergebnisses für lange Kontakte stellt für Hoch-T_c SNS-Kontakte im allgemeinen keine unzureichende Einschränkung dar, da ξ_n für typische N-Materialien sehr klein ist und damit die Bedingung $L \gg \xi_n$ meistens erfüllt ist [Del96].

Nach Gleichung (2.15) hängt I_c exponentiell von L/ξ_n ab. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von $\xi_n(T)$ ($\propto T^{-1/2}$ nahe T_c) folgt ebenso eine exponentielle Temperaturabhängigkeit von I_c. Dieser exponentielle Verlauf ist charakteristisch für konventionelle SNS-Kontakte und kann für klassische Supraleiter experimentell bestätigt werden. Für Hoch-T_c -Kontakte werden dagegen häufig Abweichungen von der klassischen Proximity-Theorie beobachtet (s.u.). Für die Temperaturabhängigkeit nahe T_c ist das Verhalten von Δ_i an der Grenzfläche von Bedeutung. Ist Δ_i gegenüber dem Gleichgewichtswert im Volumen $\Delta_\infty \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ nicht reduziert ("rigid boundary conditions"), so ergibt sich nahe T_c ein linearer Verlauf von $I_c \propto (1 - T/T_c)$. Ist Δ_i dagegen an der Grenzfläche reduziert ("soft boundary conditions"), so folgt $I_c \propto (1 - T/T_c)^2$ nahe T_c [dG63]. Da dieses Temperaturverhalten nahe T_c auch für andere Kopplungsmechanismen, ebenso wie für Vortexbewegung beobachtet wird, ist ein eindeutiger Rückschluß auf SNS-Kopplung anhand des Verlaufs von $I_c(T)$ nahe T_c nicht möglich.

Die bisher diskutierten Kontakte beruhen auf Tunnel- bzw. Diffusionsprozessen an einer S/I, S/N oder S/S'-Grenzfläche. Josephson-Kopplung läßt sich jedoch auch ohne eine Grenzfläche erzielen, wenn die lateralen Dimensionen eines supraleitenden Strompfades auf die Größenordnung der Kohärenzlänge ξ eingeschränkt sind. Werden zwei supraleitende Elektroden durch eine eindimensionale Schmalstelle verbunden, so folgt aus der Ginzburg-Landau Theorie für den reduzierten Ordnungsparameter $f = \psi/\psi_\infty$ [Tin96b]

$$\xi^2 \frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} + f - f^3 = 0. \tag{2.16}$$

Aslamazov und Larkin konnten zeigen, daß bei einer hinreichend kurzen Schwachstelle ($L \ll \xi$) der erste Term dominiert und sich die Gleichung somit auf die Laplace-Gleichung reduzieren läßt [Asl69] . Mit den Randbedingungen, daß die beiden Elektroden eine Phasendifferenz von ϕ haben und daß die Normalkomponente des Stromes verschwindet, folgt

die Lösung

$$f = \left(1 - \frac{x}{L}\right) + \frac{x}{L}\exp(i\phi). \tag{2.17}$$

Mit dem Ginzburg-Landau Ausdruck des Suprastroms ergibt sich dann

$$I_s = \frac{\pi}{4}\frac{|\Delta|^2}{ek_BT}\sin\phi \equiv I_c \sin\phi. \tag{2.18}$$

Die $I_s(\phi)$-Relation entspricht somit dem sinusförmigen Verlauf eines idealen Josephson-Kontaktes und die Temperaturabhängigkeit von I_c ist nahe T_c identisch mit dem Ambegaokar-Baratoff Ergebnis für Tunnelkontakte. Josephson-Verhalten läßt sich somit auch ohne die Existenz einer Grenzfläche realisieren, wenn die Kontaktabmessungen klein genug sind ($< \xi$).

Da die Verwendung der Ginzburg-Landau Theorie die Gültigkeit des Ergebnisses auf Temperaturen nahe T_c einschränkt, erweiterten Kulik und Omelyanchuk ausgehend von den Usadel-Gleichungen [Usa70] im "schmutzigen" Grenzfall ($l < \xi$) die Theorie auf beliebige Temperaturen [Kul75]. Nahe T_c geht ihr Ausdruck für $I_s(\phi)$ in Gleichung (2.18) über, während sich für $T \ll T_c$ eine asymmetrische $I_s(\phi)$-Relation ergibt. Später betrachteten Kulik und Omelyanchuk [Kul78] den "sauberen" Grenzfall ($l > \xi$), für den die Usadel-Gleichungen ihre Gültigkeit verlieren und somit die allgemeineren Eilenberger-Gleichungen [Eil68] verwendet werden müssen. Auch in diesem Grenzfall ist nahe T_c das Ergebnis identisch mit dem Ambegaokar-Baratoff Resultat, jedoch ergibt sich ein deutlich höherer kritischer Strom für $T \ll T_c$. Die Temperaturabhängigkeit von I_c, die sich aus den diskutierten theoretischen Modellen ergibt, ist in Abbildung 2.5 a) dargestellt.

Alle bisher diskutierten Modelle von Schwachstellen mit oder ohne Barrierenschicht basieren auf der Annahme einer kurzen Kopplungslänge $L < \xi$. Den Einfluß der Kopplungslänge auf die $I_s(\phi)$-Relation für Kontakte mit direkter Kopplung, also ohne Barrierenschicht, berechneten Likharev und Yakobson für Temperaturen nahe T_c [Lik75]. Ausgehend von den eindimensionalen Ginzburg-Landau Gleichungen betrachteten sie Randbedingungen, in denen die Variation von ψ auf die Länge L begrenzt ist und somit ψ an der Grenze der Schwachstelle den Gleichgewichtswert ψ_∞ der supraleitenden Elektroden annimmt. Dieser Ansatz stellt somit eine Erweiterung des Ergebnisses von Aslamazov und Larkin für endliche Längen L dar. Für die $I_s(\phi)$-Relation ergibt sich für $L < \xi$

$$I_s(\phi) = I_0\frac{\xi}{L}\left[\left(1 + \frac{1}{6}\left(\frac{L}{\xi}\right)^2 - \frac{1}{10}\left(\frac{AL}{\xi}\right)^2\right)\sin\phi - \frac{1}{30}\left(\frac{L}{\xi}\right)^2\sin 2\phi\right], \tag{2.19}$$

wobei I_0 den kritischen Strom nach Aslamazov und Larkin bezeichnet (Gleichung (2.18)) und A das Verhältnis der Gleichgewichtswerte von ψ im Elektrodenmaterial zu ψ in der

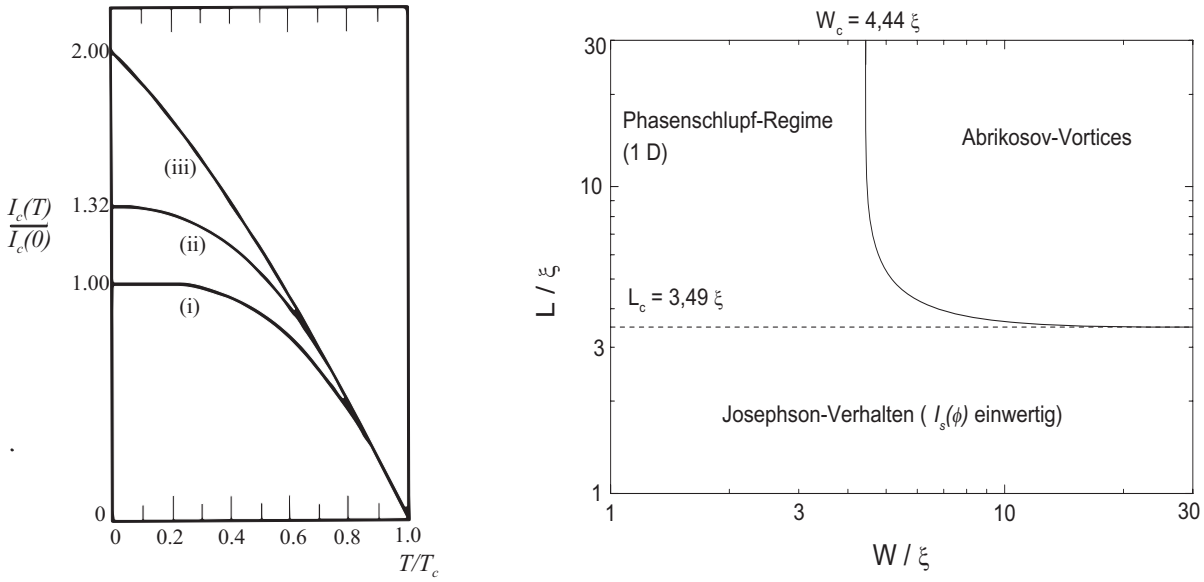

ABBILDUNG 2.5: *a) $I_c(T)$ für (i) Tunnelkontakte nach Ambegaokar Baratoff, (ii) direkte Kopplung mit $l < \xi$, (iii) direkte Kopplung mit $l > \xi$, aus [Lik79]. b) Regime in Schwachstellen in Abhängigkeit der Länge L und Breite W, nach [Kup75].*

Schwachstelle ist. Für kurze Schwachstellen mit $L \ll \xi$ ergibt sich im wesentlichen eine sinusförmige $I_s(\phi)$-Relation mit kleinen Korrekturen der Größenordnung $(L/\xi)^2 \ll 1$. Wird jedoch $L/\xi > 1$, so weicht der Verlauf deutlich vom idealen Josephson-Verhalten ab und $I_s(\phi)$ wird asymmetrisch.

Die grundlegende Eigenschaft $I_s(n\pi) = 0$ muß weiterhin gelten (s.o.). Likharev und Yakobson konnten zeigen, daß in Verbindung mit der zunehmenden Asymmetrie $I_s(\phi)$ oberhalb einer kritischen Länge $L_c = 3,49\xi$ eine mehrwertige Funktion wird, so daß auch Lösungen mit $I_s(n\pi) \neq 0$ existieren. Die Bedeutung dieses Ergebnisses wird deutlich, wenn ein magnetischer Flußschlauch in der Schwachstelle betrachtet wird. Aufgrund der Eindeutigkeit des komplexen Ordnungsparameters ist die Phasendifferenz ϕ bei einem vollständigen Umlauf um den Vortex $\phi = 2\pi$. Diese Bedingung ist die fundamentale Ursache der Flußquantisierung. Ein halber Umlauf um einen Vortex ist dementsprechend äquivalent einer Phasendifferenz von $\phi = \pi$. Dringt ein Vortex in die Schwachstelle ein, so entspricht dies genau der Phasendifferenz der beiden supraleitenden Elektroden. Da jedoch in einer kurzen Schwachstelle $I_s(n\pi) = 0$, kann für diese Phasendifferenz kein Suprastrom und somit auch kein Abschirmstrom des Flußschlauchs fließen. In kurzen Schwachstellen mit einwertiger $I_s(\phi)$-Relation können daher keine Vortices existieren. Erst für $L > L_c$ können sich Vortices ausbilden.

Kupriyanov et.al. erweiterten das eindimensionale Modell auf endliche Breiten $W > \xi$ und berechneten die kritische Länge L_c als Funktion der Breite [Kup75, Kup76]. Unterhalb einer kritischen Breite $W_c = 4,44\xi$ entspricht das Verhalten der Schwachstelle dem eindimensionalen Modell, während für $W > W_c$ Vortices existieren können, wenn gleichzeitig $L > L_c$ ist. In Abhängigkeit von der Länge L und der Breite W der Schwachstelle läßt sich deren Verhalten in verschiedene Regime einteilen (Abbildung 2.5 b). Ist $L < L_c$, so wird ideales Josephson-Verhalten im Sinne einer einwertigen $I_s(\phi)$-Relation beobachtet. Für $L > L_c$ und $W < W_c$ folgt ein eindimensionales Verhalten, bei dem für $I \gtrsim I_c$ die Supraleitung temporär durch lokale 2π-Phasensprünge wiederhergestellt werden kann ("Phasenschlupfmechanismus") [Rie72]. Im Limit $L > L_c$ und $W > W_c$ können dagegen Abrikosov-Vortices existieren, so daß die Transporteigenschaften dieser Strukturen durch die Vortexdynamik bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.3.3).

Die in diesem Abschnitt diskutierten Modelle der Josephson-Schwachstellen sind für die klassischen Tieftemperatursupraleiter entwickelt und überprüft worden. In wie weit diese theoretischen Ansätze das Verhalten von Schwachstellen auf Basis der Hoch-T_c Supraleiter beschreiben können und wie sich Josephson-Kontakte mit diesen Materialien realisieren lassen, wird in Abschnitt 2.3 (Seite 22ff.) weiter vertieft werden. Die Diskussion der Eigenschaften von Josephson-Kontakten kann und soll in diesem Zusammenhang nicht annähernd vollständig sein, sondern soll lediglich die Interpretation der in den Kapiteln 3 und 4 diskutierten Meßergebnisse vorbereiten. Eine ausführlichere Beschreibung der Josephson-Kontakte findet sich unter anderem in [Lik79, Bar82, Lik86, Del96, Tin96b].

2.2.4 Symmetrie des Ordnungsparameters

Von großem Interesse in Zusammenhang mit dem Mechanismus der Ladungsträgerkorrelation in Hoch-T_c Materialien ist die Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters ψ. Da die kritischen Temperaturen für klassische Elektron-Phononkopplung zu hoch sind, werden andere Alternativen diskutiert, die auf magnetischen Wechselwirkungen durch antiferromagnetische Spinfluktuation beruhen. Ein Mechanismus dieses Typs liegt nahe, da viele Hoch-T_c Materialien im Phasendiagramm nahe dem Metall-Isolator Übergang supraleitend werden. Durch Variation der Ladungsträgerkonzentration kann ein Phasenübergang zwischen antiferromagnetischem Isolator und Supraleiter beobachtet werden.

Die Bestimmung der Symmetrie des Ordnungsparameters könnte Rückschlüsse auf den zu Grunde liegenden Kopplungsmechanismus erlauben, bzw. Modelle, die bestimmte Symmetrien vorhersagen, a priori ausschließen. Während die BCS-Theorie die Eigenschaften

klassischer Supraleiter mit der Annahme eines isotropen effektiven Wechselwirkungspotentials $V(\vec{k}) \equiv V$ und einer damit verbundenen isotropen Energielücke Δ gut beschreibt (*s-Wellen Symmetrie*), gibt es bei Hoch-T_c Materialien besonders im Tieftemperaturverhalten Abweichungen gegenüber dem BCS-Verlauf. So sagt z.B. die BCS-Theorie im "sauberen" Grenzfall $\xi \ll l$ für die magnetische Eindringtiefe ein Temperaturverhalten von

$$\lambda_L(T) \propto T^{-1/2} \exp -\Delta/k_B T \tag{2.20}$$

für $T \rightarrow 0$ vorher [Tin96b]. An YBCO-Einkristallen wird jedoch in a/b-Richtung ein Potenzverhalten

$$\lambda_L(T) \propto T^{\alpha} \tag{2.21}$$

für $T \rightarrow 0$ beobachtet [Ann91, Har93, Hir93, Bon95], während in c-Achsenrichtung konventionelles s-Wellenverhalten gemessen wird [Bon95] . Eine identische Abweichung gilt für die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen [Aus99]. Dieses Verhalten kann mit der Existenz von Quasiteilchenanregungen mit einer Energie kleiner als die Energielücke erklärt werden. Es muß also in bestimmten Richtungen zu einer teilweisen oder vollständigen Unterdrückung von Δ kommen.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangen Messungen der winkelabhängigen Photoemission [She93], der NMR-Spektroskopie [Mar93] und der Tunnelspektroskopie [Kan94]. Die Existenz von Knoten in $\Delta(\vec{k})$ erlaubt jedoch noch keinen vollständigen Rückschluß auf die Symmetrie des Ordnungsparameters, da sich diese Messungen jeweils nur auf den Betrag von Δ beziehen. Aufgrund der fehlenden Phaseninformation kann jedoch nicht zwischen einer anisotropen s-Wellensymmetrie und d-Wellensymmetrie unterschieden werden. Letztere enthält einen Vorzeichenwechsel bei Rotation um 45°, was einer relativen Phasenverschiebung von π entspricht.

Phasensensitive Tests

Aufgrund seiner Phasensensitivität eignet sich daher der Josephson-Effekt besonders, die fehlende Phaseninformation zu erlangen. Mittels einer SQUID-Anordnung aus zwei parallelgeschalteten Josephson-Kontakten, die auf zueinander senkrecht stehenden Kristallflächen angebracht sind, läßt sich die relative Phasenverschiebung direkt über die Modulation des kritischen Stromes $I_c(\Phi)$ messen (dc-SQUID), wobei Φ der Fluß des externen Magnetfeldes ist. Für den Fall eines symmetrischen SQUIDs mit kritischem Strom I_0 der beiden Kontakte und einer verschwindenden Induktivität der SQUID-Schleife ergibt sich für die Modulation [VH95]

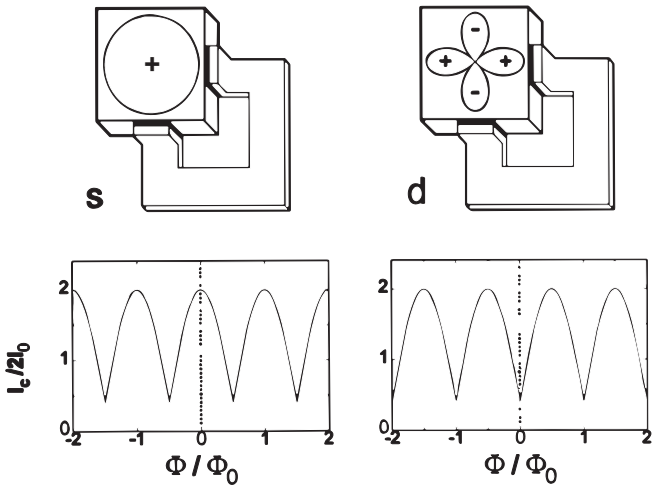

ABBILDUNG 2.6: *Modulation des kritischen Stromes eines dc-SQUID als Funktion des externen magnetischen Flusses* Φ *für s- (links) und d-Wellensysmmetrie (rechts), aus [VH95].*

$$I_c(\Phi) = 2I_0 \left| \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + \delta\right) \right|, \tag{2.22}$$

wobei δ die relative intrinsische Phasenverschiebung der beiden Kristallrichtungen ist. Im Falle reiner s-Wellensymmetrie beträgt $\delta = 0$, während $\delta = \pi$ für $d_{x^2-y^2}$-Wellensymmetrie ist (Abbildung 2.6). Messungen an YBCO ergeben eine eindeutige Phasenverschiebung von π, was auf d-Wellensymmetrie schließen läßt [Wol93, Wol94, Wol95]. Experimentell von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, Artefakte durch eingeschlossenen Fluß auszuschließen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, mittels eines Einzelkontaktes, der sich über eine 90°-Ecke eines Einkristalls erstreckt, die Modulation von $I_c(B)$ zu messen. Im Falle der s-Wellensymmetrie ist I_c maximal bei $B = 0$, während bei d-Wellensymmetrie I_c ein Minimum bei $B = 0$ hat [VH95]. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es unempfindlicher gegenüber eingefangenen Flußschläuchen ist, da diese die Symmetrie von $I_c(B)$ beeinflussen würden und somit direkt erkennbar sind. Im Gegensatz dazu führt eingefangener Fluß beim dc-SQUID zu einer Phasenverschiebung der Modulation, die von einer intrinsischen Verschiebung nicht zu unterscheiden ist.

Große Beachtung fanden Messungen mittels eines Raster-SQUID-Mikroskops an Ringen, die aus dünnen YBCO- bzw. Tl2201-Filmen strukturiert wurden [Tsu94, Tsu96, Kir96, Tsu97b, Tsu97a]. Die Ringe verlaufen über eine Trikristall-Korngrenze, deren Orientierung so gewählt wird, daß sich im Falle von d-Wellensymmetrie eine intrinsische

Phasendifferenz von π im Ring ergibt. Diese Phasendifferenz führt dazu, daß bei beliebiger Phasenwahl die Josephson-Kopplungsenergie einer der drei Korngrenzen ungünstig hoch ist. Relaxieren kann das System durch einen spontanen Kreisstrom, dessen magnetischer Fluß $\Phi_0/2$ entspricht. Diese spontane Erzeugung halbzahliger Flußquanten kann nur an den Trikristallringen nachgewiesen werden, während die zur Referenz angebrachten Bikristallringe keine halbzahligen Flußquanten zeigen.

Andere Geometrien verdeutlichen jedoch, daß es Abweichungen vom reinen d-Wellenverhalten gibt. So zeigen SQUID-Mikroskop Messungen an einem dreieckförmigen Einschluß in einem YBCO-Film, dessen Basalebenen gegenüber der Umgebung gedreht sind, Flußquanten mit $\Phi < \Phi_0/2$ [Kir95]. Diese fraktionalen Flußquanten sind Hinweise auf einen mehrkomponentigen Ordnungsparameter an der Grenzfläche, der eine Verletzung der Zeitumkehrinvarianz $\mathcal{T}$ zu Folge hat [Bai97]. Solche Phänomene treten jedoch nur an Grenzflächen auf, da sich die Volumeneigenschaften nicht durch einen Ordnungsparameter mit $\mathcal{T}$-Verletzung beschreiben lassen. Darüber hinaus zeigen Tunnelexperimente entlang der c-Achse zwischen YBCO und Blei, daß es neben der dominierenden d-Wellenkomponente noch einen s-Wellenanteil geben muß [Sun94, Kou97]. Diese Mischung der beiden Anteile ist konsistent mit der schwach orthorhombischen Kristallsymmetrie von YBCO, da reine d-Wellensymmetrie streng genommen nur in tetragonalen Systemen möglich ist [Ane91].

Einfluß auf Josephson-Kontakte

Die unkonventionelle Ordnungsparametersymmetrie beeinflußt sowohl aufgrund der intrinsischen Phasenverschiebung als auch durch die Unterdrückung der Energielücke das Verhalten von Josephson-Kontakten. So wird vorhergesagt, daß in SIS-Tunnelkontakten zwischen zwei d-Wellensupraleitern unter geeigneten Winkeln eine Verdopplung der ac-Josephson Frequenz ω_J stattfindet [Löf98]. Ursache der Unterdrückung aller ungerader Harmonischen von ω_J ist die π-Periodizität der Strom-Phasenbeziehung $I(\phi)$ in dieser Geometrie, die im Gegensatz zur normalen 2π-Periodizität auftritt. Die Existenz tieferliegender Quasiteilchenanregungen durch die teilweise Unterdrückung von Δ wirkt sich direkt auf die $I(V)$-Charakteristiken von Tunnelkontakten aus. In Abweichung zum RSJ-Modell werden z.B. Quasiteilchenströme $I_{qp} \propto V^2$ oder V^3 beobachtet [Man90]. Durch Reflexion von Quasiteilchen an der Grenzfläche können durch die Vorzeichenänderung des Ordnungsparameters unter dem reflektierten Winkel gebundene Zustände entstehen, die direkt an der Fermi-Energie liegen (*Andreev-Zustände*) [Hu94]. Diese gebundenen

Zustände führen zur Zero-Bias-Anomalie bei Tunnelcharakteristiken und werden häufig in (lochdotierten) Hoch-T_c Kontakten beobachtet [Alf98].

Aufgrund der relativen Drehung der Basalebenen in Korngrenzenkontakten ist dieser Kontakttyp besonders durch eine winkelabhängige Vorzeichenänderung des Ordnungsparameters beeinflußt. Neben einem anormalen $I_c(T)$-Verhalten zeichnet sich auch das $I_c(B)$-Muster dieser Kontakte durch eine Verschiebung des Maximums von I_c aus [Hil96]. Eine große Rolle spielt die intrinsische Phasenverschiebung bei der Facettierung der Korngrenze. So verursacht eine Phasendifferenz von π zweier angrenzender Facetten lokal einen negativen kritischen Strom. Dieser Mechanismus führt nicht nur zu spontanen Kreisströmen, die auch im SQUID-Mikroskop beobachtet wurden [Man96], sondern erklärt ebenso die exponentielle Abnahme von I_c mit zunehmendem Korngrenzenwinkel [Man97].

Da es im Gegensatz zur s-Wellensymmetrie selbst ohne eine zusätzliche Barriere zu einer Unterdrückung von ξ an der Korngrenze kommt, ist I_c sogar in defektfreien Kontakten durch diese intrinsische ξ-Reduzierung begrenzt [Hil97] . Dieser Effekt ist neben den in realen Kontakten immer vorhandenen Defekten an der Grenzfläche die Ursache der relativ niedrigen Werte von I_c in Korngrenzenkontakten. Alle beschriebenen Mechanismen beeinflussen jedoch nicht oder nur wenig den normalleitenden Widerstand R_N. Somit ist verständlich, daß das Skalierungsverhalten von I_cR_N nicht dem Ambegaokar-Baratoff Verhalten entspricht und daß in realen Kontakten Werte mit $I_cR_N \ll \Delta$ gemessen werden [Man97].

Kontakte, die keine relative Verdrehung der Basalebenen benötigen und die keine facettierte Grenzfläche haben, sind durch die d-Wellensymmetrie in ihrem Transportverhalten unbeeinflußt. Das trifft insbesondere für Mehrlagen-SNS-Kontakte in Rampengeometrie oder grenzflächenbehandelte Kontakte zu. Diese Kontakttypen lassen sich typischerweise mit dem klassischen RSJ-Modell beschreiben und zeigen das bekannte Fraunhofermuster in $I_c(B)$.

2.3 HTSL-Kontakte mittels konventioneller Lithographie

Die Fabrikation von Josephson-Kontakten auf der Basis der Hoch-T_c Materialien hat in den letzten Jahren zwar deutliche Fortschritte verzeichnet, jedoch sind die Kontakteigenschaften nach wie vor für großtechnische Anwendungen nicht ausreichend. Insbesondere die Kombination aus hohem I_cR_N-Produkt bei 77 K, einer hohen Reproduzierbarkeit, verbunden mit einer kleinen Parameterstreuung, sowie einer hohen Langzeitstabilität läßt

sich bisher noch nicht mit einer einfachen Prozeßführung erreichen. Ein wichtiger Grund für die schwierige praktische Realisierung von HTSL-Kontakten liegt in der artifiziellen Herstellung extrinsischer Grenzflächen, die zur Ausbildung einer Barrierenschicht benötigt werden. Die hohen Depositionstemperaturen in Verbindung mit der notwendigen Epitaxie und den anisotropen Transporteigenschaften erschweren die Realisierung einer von den konventionellen Supraleitern bekannten Mehrlagentechnologie. Hinzu kommt, daß die extrem kleinen Kohärenzlängen dieser Materialien eine Kontrolle der Barriereneigenschaften und deren Homogenität auf einer Größenskala von wenigen Nanometern erfordern. Die besten Ergebnisse sind daher mit epitaktischen Barrieren aus strukturell verwandten Materialien, wie MgO, $SrTiO_3$, $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $NdGaO_3$ und dotiertem YBCO erzielt worden (s.u.). Bei Verwendung von Elementmetallen als N-Barriere führt dagegen die um den Faktor $\gtrsim 10$ höhere Ladungsträgerkonzentration der Metalle zu einer Unterdrückung von ψ an der Grenzfläche und damit zur Erniedrigung von I_c [Deu91].

Demgegenüber bieten die Hoch-T_c Materialien die bei den klassischen Supraleitern nicht vorhandene Möglichkeit, intrinsische Grenzflächen, insbesondere Korngrenzen, zur Josephson-Kopplung auszunutzen. Die Josephson-Kopplung in c-Achsenrichtung zwischen den supraleitenden CuO_2-Ebenen ist in diesem Zusammenhang aufgrund der niedrigen kritischen Ströme in dieser Kristallrichtung von geringerem Interesse. Der im Moment vielversprechenste Ansatz der "grenzflächenbehandelten" Kontakte (siehe Abschnitt 2.3.4) verbindet in gewisser Weise beide Grenzflächenformen miteinander. Durch extrinsische Einflüsse (Plasma) wird die Ausbildung einer intrinsischen Grenzfläche kontrolliert und kann über einen bestimmten Parameterbereich variiert werden.

Die in Abschnitt 2.2.3 diskutierte Einteilung der klassischen Josephson-Kontakte beruht auf den unterschiedlichen Transportmechanismen durch die Barriere, wobei zwischen Tunneln (SIS) und Diffusion (SNS, SS'S) unterschieden wird. Ein Problem beim Verständnis der HTSL-Kontakte liegt jedoch in der kleinen Kohärenzlänge in Verbindung mit einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration nahe des Metall-Isolatorübergangs, wodurch eine Änderung des Transportmechanismus über wenige Nanometer hinweg möglich wird [Gro97]. An der Grenzfläche und in deren Umgebung können sowohl Tunneln, resonantes Tunneln, Hopping und Diffusion zum Ladungstransport beitragen und bereits in "einfachen" Korngrenzen in Kombination auftreten. Ist die Grenzfläche nicht homogen genug, so kann der Transportmechanismus lokal variieren und eine effektive Parallelschaltung verschiedener Kontakttypen bewirken. Ebenso kann die Symmetrie des Ordnungsparameters (Abschnitt 2.2.4) Einfluß auf die Größe von I_c haben. Trotz der nominell unterschiedlichen Kontakttypen haben HTSL-Kontakte verschiedene gemeinsame charakteristische Eigenschaften:

- Hysteresefreie U/I-Kennlinien selbst bei nominellen SIS-Kontakten. Trotz einer dielektrischen Barrierenschicht scheint der Einfluß der intrinsischen Schichtkapazität meistens unterdrückt zu sein.
- Deutliche Erniedrigung des I_cR_N-Produktes (typischerweise $\lesssim 500\mu$V bei 77 K) gegenüber den Theoriewerten (≈ 9 mV bei 77 K für YBCO nach dem Ambegaokar-Baratoff Ansatz).
- Beschreibung der Kennlinien nach dem RSJ-Modell.
- Linearer Verlauf von $I_c(T)$ über einen großen Temperaturbereich.
- Josephson-Verhalten auch für Kopplungslängen $L \gg \xi$.
- Skalierungsverhalten von $I_cR_N \propto j_c^{1/2}$ für Kontakte mit Korngrenzen (Bikristall-, Biepitaxie- und Stufenkontakte) [Gro90b, Gro91].

Insbesondere die Hysteresefreiheit der nominellen SIS-Kontakte und der lineare $I_c(T)$-Verlauf, der auch in nominellen SNS-Kontakten im Gegensatz zum theoretisch erwarteten Exponentialverhalten beobachtet wird [Del96], verdeutlichen, daß die Vorstellung einer homogenen Barrierenschicht, die jeweils einen einzelnen Transportmechanismus erlaubt, nicht ohne weiteres auf HTSL-Kontakte übertragbar ist. Dementsprechend sind verschiedene Modelle entwickelt worden, die die Grenzflächeneigenschaften der HTSL-Kontakte beschreiben.

So geht das SINIS-Modell davon aus, daß sich an der S/N-Grenzfläche durch die Unterdrückung des Ordnungsparameters jeweils eine dünne dielektrische Kopplungsschicht ausbildet, durch die der kritische Strom deutlich reduziert wird [Kup88]. Die fehlende Hysterese in den Kennlinien wird dagegen häufig über ein Modell supraleitender Nanokurzschlüsse in der dielektrischen Barriere erklärt [Moe93, Ami96, Gol96]. Durch die parallel geschalteten Kurzschlußkanäle findet in diesem Modell jeweils ballistischer Ladungstransport statt. Das ISJ-Modell (*intrinsically shunted junction model*) kommt zu ähnlichen Ergebnissen über die Annahme einer hohen Dichte von lokalisierten Zuständen in der Barrierenschicht [Gro91, Hal92, Hal93, Gro94]. Über diese Zustände können Quasiteilchen resonant tunneln, während für Cooper-Paare aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung nur direktes Tunneln erlaubt ist. Dieses Modell, welches für Korngrenzenkontakte entwickelt wurde, erklärt das Skalierungsverhalten von $I_cR_N \propto j_c^{1/2}$ [Gro97], die Abhängigkeit von I_c von der Barrierendicke sowie die Änderung von I_c und R_N mit zunehmendem Dotiergrad des Barrierenmaterials [Ver95]. Das Modell der Nanokurzschlüsse und das ISJ-Modell sind

in gewisser Weise vergleichbar, da sie das Kurzschließen der Barriere jeweils im Ortsraum (Nanokurzschlüsse) bzw. im Impulsraum (lokalisierte Zustände) beschreiben [Gro97]. Eine reale inhomogene und nicht defektfreie Barriere wird beide Arten von "Kurzschlüssen" enthalten.

In den folgenden Abschnitten sollen jeweils einige Beispiele für die verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten von HTSL-Kontakten vorgestellt werden. Aufgrund der Vielzahl der experimentellen und theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet kann diese Übersicht jedoch nur exemplarischen Charakter haben.

2.3.1 Korngrenzenkontakte

Eine Form der intrinsischen Grenzflächen stellen Korngrenzen in Hoch-T_c Materialien dar [Cha88a, Cha88b, Cha90, Gro90a]. Aufgrund der kleinen Kohärenzlängen kommt es an der Korngrenze zur Reduktion des Ordnungsparameters auf einer Längenskala $\gtrsim \xi$ und damit zu Josephson-Kopplung. Wegen ihrer einfachen Herstellungsweise sind die Korngrenzenkontakte der am häufigsten untersuchte Kontakttyp der Hoch-T_c Supraleiter. Durch Deposition eines YBCO-Films auf einem Bikristallsubstrat wird die Korngrenze des Substrats während des epitaktischen Wachstumsprozesses in den Film übertragen. Mit einfacher Photolithographie können anschließend Mikrobrückenkontakte senkrecht über die Korngrenze strukturiert werden. Kontakte dieses Typs zeigen Josephson-Verhalten mit einem I_cR_N-Produkt von bis zu 400 μV bei 77 K [Gro97]. Durch Variation des Korngrenzenwinkels θ kann der kritische Strom über mehrere Größenordnungen hinweg eingestellt werden ($10 - 10^4$ A/cm^2 bei 77 K), wobei j_c exponentiell mit steigendem θ abnimmt [Iva91, Gro91, Hil96]. Die Kontakte zeigen eine relativ hohe Reproduzierbarkeit mit einer Streuung der Kontaktparameter zwischen 10- 15% auf einem Substrat [Gro97].

Neben der Facettierung der Korngrenze und der damit verbundenen Reduzierung von I_c aufgrund der d-Wellensymmetrie liegt ein weiterer Nachteil der Bikristallkontakte in der fehlenden freien Positionierbarkeit auf einem Substrat. Typischerweise ist nur eine Korngrenze vorhanden, über die alle Kontakte gelegt werden müssen. Eine hohe Integrationsdichte bei beliebiger Anordnung der Kontakte ist in diesem Verfahren also nicht gegeben, wobei sich jedoch einfache Schaltungen mit RSFQ-Logik realisieren lassen [Oel97]. Diesen Nachteil können biepitaktische Korngrenzenkontakte überwinden, indem eine Korngrenze künstlich durch gedrehtes Wachstum auf einer Zwischenschicht (MgO [Cha91], YSZ [Gar91, Boi94]) erzeugt wird. Diese Zwischenschicht kann mit Hilfe von Masken beliebig auf dem Substrat angeordnet werden. Der Prozeß ist jedoch insgesamt komplizierter, da ein mehrlagiges Wachstum jeweils epitaktisch erfolgen muß.

Neben einer planaren Anordnung besteht außerdem die Möglichkeit, an einer hinreichend hohen Substratstufe eine Korngrenze künstlich zu erzeugen [Sim91, Her91, Jia91]. Die Stufe wird in diesem Verfahren vor der Filmdeposition durch Ionenätzen in das Substrat strukturiert. In der praktischen Realisierung erweist sich jedoch die genaue Kontrolle der Stufenform als problematisch, da durch sekundäre Sputtereffekte der Stufenfuß deformiert wird und die Korngrenzenbildung inhomogen wird.

2.3.2 Rampenkontakte

Die anisotropen Transporteigenschaften der Hoch-T_c Materialien, die deutlich höhere kritische Ströme in der kristallographischen a/b-Richtung aufweisen als in c-Achsenrichtung, erfordern eine Barrierenschicht, die annähernd senkrecht zur a/b-Ebene verläuft. Da das bevorzugte Filmwachstum jedoch überwiegend mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche erfolgt, ist eine Rampengeometrie erforderlich, in der der Transport weiterhin in a/b-Richtung erfolgen kann [Gao90, Gao91]. Dazu wird eine Basiselektrode deponiert, in die anschließend mit Hilfe von Ionenätzverfahren unter schrägem Einfallswinkel eine Rampenstruktur geätzt wird. In einem zweiten Prozeßschritt kann nun das Barrierenmaterial deponiert werden, wobei das Wachstum der Gegenelektrode eine epitaktische Barrierenschicht erfordert. Das Barrierenmaterial sollte strukturell kompatibel zum Basismaterial sein, um epitaktisches Wachstum und hohe Stabilität gegenüber thermischem Zyklieren zu gewährleisten. Die Homogenität der Rampenkontakte erreicht mit einer Streuung von ≈ 20 % bereits einen relativ akzeptablen Wert [Gro97]. Bei der Fabrikation der Rampen wirken sich jedoch die oben diskutierten Sputtereffekte durch Sekundärionen negativ auf die Rampenhomogenität und damit auf die Kontakthomogenität aus.

Je nach Wahl des Barrierenmaterials, lassen sich nominelle SIS-Kontakte (mit MgO [Rob92], $SrTiO_3$ [Lai94], $NdGaO_3$ [Gru94]) oder nominelle SNS-Kontakte ($PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [Bog92], Ca/$SrRuO_3$, Nb-dotiertes $SrTiO_3$, dotiertes YBCO [Cha94, Ant95]) erzeugen. Das Verhalten der meisten Kontakte zeigt jedoch deutliche Abweichungen gegenüber der klassischen Tunnel- bzw. Proximitytheorie [Del96]. Besonders der lineare Verlauf von $I_c(T)$ ähnelt eher dem Verhalten der Korngrenzenkontakte, was einen ähnlichen Transportmechanismus in nominell verschiedenen Kontakttypen impliziert. Lediglich die Kontakte mit dotiertem YBCO als Barrierenschicht zeigen ein exponentielles $I_c(T)$. Aufgrund der oben aufgeführten Schwierigkeiten beim Verständnis der Barrierenschicht ist eine eindeutige Zuordnung des Transportmechanismus in den meisten Fällen bisher nicht möglich.

2.3.3 Elektronen- und Ionenbestrahlung

Die starke Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration ermöglicht Strukturierungstechniken, die klassischen Supraleitern nicht zugänglich sind. Aufgrund der relativ niedrigen Versetzungsenergien der Sauerstoffatome können bereits mit mittelenergetischer Elektronenbestrahlung Defekte erzeugt werden, die T_c lokal reduzieren oder vollständig unterdrücken [Mat90, Tol93, Dav96, Pau97]. Während Defekte in den Sauerstoffketten zu einer Reduktion der Ladungsträgerkonzentration führen, erhöhen Defekte in den CuO_2-Ebenen die Streurate, wodurch in beiden Fällen T_c reduziert wird. Den größeren Einfluß auf die T_c -Reduktion haben dabei die Defekte in den CuO_2-Ebenen [Pau97].

Mit einer Versetzungsenergie von $E_D \approx 8,4$ eV für O-Atome in den Ebenen folgt eine minimale Elektronenenergie von 58 keV, oberhalb derer durch Elektronenbestrahlung T_c lokal reduziert werden kann [Tol96]. Da Elektronenstrahlen mit Hilfe elektronenoptischer Linsen sehr scharf fokussiert werden können, läßt sich der geschädigte Bereich lokal auf wenige Nanometer eingrenzen. Die Aufweitung des Strahls durch laterale Streuung ist bei entsprechend hohen Elektronenenergien (350 keV) vernachlässigbar, so daß die Länge des geschädigten Bereichs ($L \approx 15$ nm) im wesentlichen dem Strahldurchmesser entspricht [Pau97].

Kontakte, die mit diesem Verfahren hergestellt wurden, zeigen RSJ-Verhalten und einen exponentiellen $I_c(T)$-Verlauf, der sich gut mit der Proximity-Theorie beschreiben läßt. Das I_cR_N-Produkt bei 77 K ist mit ≈ 120 μV noch relativ klein [Pau97], wogegen die Reproduzierbarkeit mit einer Streuung von 10 % bereits akzeptable Werte erreicht hat [Gro97]. Der großtechnische Einsatz dieser Kontakttypen wird jedoch durch die langen Schreibzeiten des seriellen Verfahrens (4 Stunden für 100 Kontakte) verhindert. Ein weiteres prinzipielles Problem ist die Langzeitstabilität der Kontakte, die durch thermisches Ausheilen der Sauerstoffdefekte begrenzt ist. Eine Möglichkeit, mit der die Stabilität erhöht werden kann, besteht darin, überschüssige Defekte zu erzeugen und diese anschließend oberhalb der Raumtemperatur partiell auszuheilen [Pau97]. Die Bestrahlungsparameter werden dabei so gewählt, daß erst nach dem Temperschritt die gewünschte Defektdichte erreicht ist.

Eine deutlich höhere Langzeitstabilität zeigen dagegen Kontakte, die mittels Ionenbestrahlung erzeugt wurden [Tin90, Sch95a, Tin96a, Hol96, Sch97]. Bei diesem Verfahren muß entweder ein fokussierter Ionenstrahl verwendet werden [Ass95], oder es müssen lithographische Masken erzeugt werden, die die Schädigung des Supraleiters lokal begrenzen.

Während das letztere Verfahren prinzipiell eine parallele Strukturierung erlaubt, ist die laterale Auflösung durch die zur Maskenherstellung verwendete Lithographietechnik begrenzt. Da Kopplungslängen von $\ll 100$ nm erwünscht sind, müssen entsprechende Schlitzmasken im allgemeinen mit der seriellen Elektronenstrahl-Lithographie erzeugt werden. Das hohe Aspektverhältnis, das durch die zum Stoppen der Ionen notwendige Schichtdicke der Lackmaske gegeben ist, stellt in diesem Zusammenhang eine hohe Anforderung an die Lithographietechnik dar. Die bisher erreichten I_cR_N-Produkte dieses Kontakttyps sind mit $\lesssim 50$ μV bei 77 K noch nicht ausreichend [Gro97]. Eine weitere Reduzierung der Kopplungslängen wird daher nötig sein.

2.3.4 Grenzflächenbehandlung

Einen vielversprechenden Ansatz zur Erzeugung von YBCO Josephson-Kontakten in Rampengeometrie stellen die von Conductus entwickelten "grenzflächenbehandelten Kontakte" (*interface engineered junctions*) dar [Moe97, Moe98]. Bei diesem Verfahren wird kein extrinsisches Barrierenmaterial deponiert, sondern eine intrinsische Barriere durch Plasmabehandlung künstlich erzeugt. Nach der Deposition der YBCO-Basiselektrode wird die Probe einem Ar/O_2 rf-Plasma ausgesetzt, bevor die Gegenelektrode unter Standardbedingungen deponiert wird. Die auf diese Weise erzeugten Kontakte zeigen RSJ-Verhalten im Temperaturbereich zwischen T_c und 4,2 K mit einem I_cR_N-Produkt von ≤ 2 mV bei 40 K und einem periodischen Fraunhofermuster in $I_c(B)$ [Moe97]. Die Kontaktparameter können mit Hilfe der Plasmabedingungen über einen großen Bereich variiert werden. Die Reproduzierbarkeit ist mit einer Parameterstreuung $< 10\%$ bereits sehr gut, die Langzeitstabilität der Kontakte bei Raumtemperatur über mehrere Monate hinweg wurde demonstriert. Selbst ein Temperschritt bei Depositionstemperaturen zerstört die Josephson-Kopplung nicht [Moe97].

Der Transportmechanismus und die Art der Barrierenschicht dieser grenzflächenbehandelten Kontakte sind bis heute nicht vollständig verstanden. TEM-Aufnahmen zeigen, daß eine sehr scharfe 2-3 nm dicke und defektfreie Barriere aus einer YBCO-Fremdphase gebildet wird [Hua99]. Diese Barrierenschicht erweist sich gegenüber Ionenbeschuß stabiler als YBCO. Vermutet wird, daß es sich um eine kubische Phase handelt, die bereits früher beobachtet wurde [Lin97, Jia95, Ago90] und die durch Umordnung des Kationengitters entsteht [Moe97]. Diese kationische Umordnung würde die hohe thermische Stabilität aufgrund der wesentlich höheren Versetzungsenergien erklären [Tin99]. Die elektrischen Transporteigenschaften lassen bisher jedoch keinen eindeutigen Rückschluß auf die Art

der Barriere zu. Während in der ursprünglichen Arbeit ein quasilinearer $I_c(T)$-Verlauf beobachtet wird, deuten andere Ergebnisse auf einen exponentiellen Verlauf von $I_c(T)$ hin, der sich gut mit der SNS-Proximitytheorie beschreiben läßt [Dit99]. In Abhängigkeit von den Plasmabedingungen und somit von der Form der Barriere lassen sich die Transporteigenschaften offensichtlich zwischen SNS-Verhalten, SINS'S-Verhalten und SIS-Verhalten variieren [Tin99].

2.3.5 Mikro- und Nanobrücken

Alle bisher diskutierten HTSL-Kontakte beruhen auf einer vorhandenen intrinsischen oder extrinsischen Grenzfläche, an der die Supraleitung unterdrückt wird. In Abschnitt 2.2.3 wurde jedoch bereits diskutiert, daß bei hinreichend kleinen Kontaktdimensionen Josephson-Verhalten auch mit direkter Kopplung ohne Barrierenschicht erreicht werden kann. Die kritischen Dimensionen wurden in Abbildung 2.5 auf Seite 17 dargestellt. Aufgrund der extrem kleinen Kohärenzlängen der HTSL ist dementsprechend eine laterale Einschränkung nötig, die die Auflösungsgrenzen der konventionellen Lithographie erreicht. Da die Kohärenzlänge einem Temperaturverhalten $\xi \propto (1 - T/T_c)^{-1/2}$ folgt [Tin96b] und somit nahe T_c divergiert, kann in einem schmalen Temperaturbereich nahe T_c Josephson-Kopplung erwartet werden, auch wenn die Kontaktabmessungen $\gg \xi(0\,\mathrm{K})$ sind.

Die Realisierung von Josephson-Kopplung auf der Basis von HTSL-Nanobrücken wurde erfolgreich von Wendt et.al. demonstriert [Wen92]. Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie konnten 20-80 nm lange und 100-200 nm breite YBCO-Nanobrücken strukturiert und charakterisiert werden. Die Filmdicke des 25 nm dicken YBCO-Films war an der Kontaktstelle auf 10 nm reduziert, um laterales Unterätzen während des Flüssigätzprozesses zu vermeiden. Die Brücken zeigen RSJ-Verhalten mit I_cR_N-Produkten $\leq 100\ \mu$V bei 77 K. $I_c(B)$-Messungen ergeben ein ausgeprägtes Fraunhofer-Muster mit einer vollständigen I_c-Unterdrückung. Eine Anwendung der Brücken in einem 32-bit Schieberegister mit einer Taktfrequenz von 100 GHz, bestehend aus 60 Nanobrücken, demonstriert das Potential dieser Technologie [Mar94].

Die extrem kleinen Kontaktdimensionen konnten seitdem von keiner anderen Gruppe mit einem vergleichbaren Prozeß erreicht werden. Breitere naßchemisch geätzte Brücken (120 nm breit) zeigen bereits Kennlinien, die durch Vortexbewegung verursacht werden [Lu95]. Kohärenzeffekte unter Einstrahlung von Mikrowellen führen zu Stufen in den U/I-Kennlinien, die die Autoren auf RSJ-Verhalten zurückführen. Eine kritische Analyse der präsentierten Ergebnisse läßt jedoch vermuten, daß es sich um Kohärenzeffek-

te durch periodische Vortexbewegung handelt (siehe nächster Abschnitt). Brücken mit Dimensionen > 100 nm sind von verschiedenen Gruppen mittels Ionenätztechnik hergestellt worden und fallen ausschließlich in das Regime der periodischen Vortexbewegung [Sch93, Niv93, Niv94]. Aufgrund der Kohärenzeffekte durch Vortexbewegung lassen sich in einer SQUID-Anordnung feldabhängige Spannungsmodulationen beobachten [Sch94, Ped96].

2.4 Periodische Flußschlauchbewegung

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Schwachstellen, deren Abmessungen vergleichbar mit der supraleitenden Kohärenzlänge ξ sind oder in denen eine hinreichend dünne ($d \gtrsim \xi$) Barrierenschicht existiert. Diese Kontakte zeigen "echtes" Josephson-Verhalten im Sinne einer sinusförmigen Strom-Phasenbeziehung, RSJ-artiger Kennlinien, einer periodischen Modulation des kritischen Stromes im externen Feld und von Spannungsstufen bei Einstrahlung von Mikrowellen. Ist, wie im Fall der Mikrobrücken, keine Barrierenschicht vorhanden und werden die Abmessungen der Kontakte $\gg \xi$, so reicht die Schwächung der Supraleitung nicht aus, um Josephson-Kopplung aufrecht zu erhalten. In diesem Regime existiert ein einheitlicher Ordnungsparameter für den gesamten Kontakt, wodurch die Existenz von Abrikosov-Vortices ermöglicht wird. Durch Bewegung der Vortices unter dem Einfluß der Lorentzkraft eines Transportstromes entsteht Dissipation, die zu charakteristischen U/I-Kennlinien durch Flußlinienfließen führt (Abschnitt 3.3.3).

In einem Regime, in dem die Kontaktabmessungen zwar größer als die Kohärenzlänge ξ aber gleichzeitig kleiner als die magnetische Eindringtiefe λ sind, wird jedoch ein Verhalten beobachtet, welches Ähnlichkeiten zum Josephson-Effekt aufweist. Für Ströme $j > j_c$ wird, analog zum ac-Josephson-Effekt, ein periodisches Spannungssignal gemessen und unter Einstrahlung von Mikrowellen finden sich Stufen in der U/I-Charakteristik, wenn die Frequenz der Mikrowellen ein Vielfaches der intrinsischen Spannungsfrequenz ist. Dieses "Josephson-ähnliche" Verhalten basiert auf der periodischen Bewegung von Abrikosov-Vortices, die bei hinreichend kleinen Kontaktabmessungen aufgrund der Vortex-Wechselwirkung kohärent erfolgt. Das Modell der periodischen Vortexbewegung wurde bereits von Anderson und Dayem vorgeschlagen [And64a] und quantitativ von Likharev [Lik72] und Aslamazov und Larkin [Asl75] für Mikrobrücken berechnet. Rogalla erweiterte das Modell für hyperbolische Mikrobrücken mit beliebigem Öffnungswinkel [Rog89].

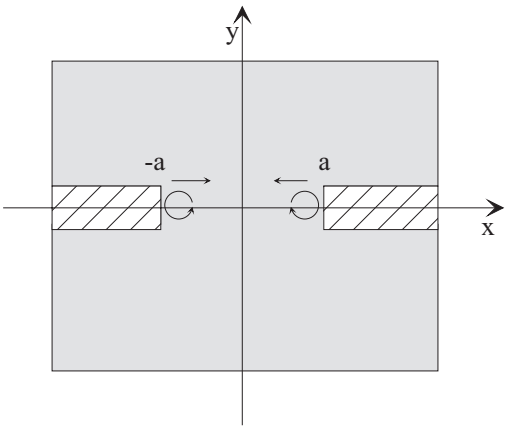

ABBILDUNG 2.7: *Von Aslamazov und Larkin verwendete Modellgeometrie zur Berechnung der periodischen Vortexbewegung. Der graue Bereich stellt den Supraleiter dar. An den Rändern entstehen jeweils Vortex-Antivortex Paare, die sich in der Mitte vernichten.*

Ausgehend von der allgemeinen Strom-Phasenbeziehung

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2e\mu_0\lambda^2}\left(\nabla\phi - \frac{2e}{\hbar}\vec{A}\right), \tag{2.23}$$

wobei ϕ die Phase des Ordnungsparameters, A das Vektorpotential und λ die magnetische Eindringtiefe sind, konnten Aslamazov und Larkin eine Lösung für die ortsabhängige Phase ϕ und damit für die Stromdichteverteilung j berechnen. Aufgrund der Randbedingung, daß die Breite b der Brücken $\ll \lambda_{eff}$ ist, kann dabei der zweite Term in Gleichung (2.23) vernachlässigt werden. λ_{eff} bezeichnet in diesem Fall die effektive Eindringtiefe für dünne Filme der Dicke $d \ll \lambda_L$ und hat die Form [Lik72]

$$\lambda_{eff} = \lambda_L \coth\left(\frac{d}{2\lambda_L}\right) \approx \frac{2\lambda_L^2}{d}. \tag{2.24}$$

Für YBCO ist λ_L in c-Achsenrichtung $\lambda_L \approx 140$ nm bei $T = 0$ K [Mal89]. Somit ergibt sich bei einer Schichtdicke von 100 nm für $\lambda_{eff} \approx 400$ nm. Die in dieser Arbeit untersuchten Nanobrücken fallen somit in das Regime der periodischen Vortexbewegung.

Die berechnete Modellgeometrie ist in Abbildung 2.7 skizziert. Während die qualitativen Ergebnisse unabhängig von der speziellen Geometrie sind, ergeben sich quantitative Abweichungen für andere Geometrien [Asl75, Rog89]. Mit Hilfe von Gleichung (2.23) ergibt sich eine Stromdichteverteilung entlang der x-Achse, also der schmalsten Stelle der Brücke, der Form

$$j(x) = \frac{I}{\pi d\sqrt{a^2 - x^2}}. \tag{2.25}$$

Hierbei bezeichnen I die Stromstärke und $a = \pm b/2$ die x-Koordinate des Brückenrandes. Die Stromdichte divergiert am Rand, so daß dort zuerst die kritische Stromdichte zur Erzeugung eines Vortex erreicht wird. Im Fall einer hochsymmetrischen Brücke mit $j_c(-a) = j_c(a)$ entstehen an den Rändern jeweils Vortex-Antivortex Paare, die durch die Lorentzkraft zur Brückenmitte bewegt werden und sich dort vernichten. Ist die Brücke dagegen inhomogen, so daß nur an einem Rand j_c überschritten wird, so entsteht dort ein Vortex, der sich quer über die gesamte Brücke bewegt [Asl75].

Die Entstehung der Vortices und ihre Bewegung quer über die Brücke ist ein periodischer Vorgang, bei der jeder Vortex exakt die Bewegung des vorhergehenden Vortex wiederholt. Bei kleinen Strömen ist die Entstehungsdauer eines Vortex lang gegenüber der Zeit, die er zum Durchqueren der Brücke benötigt, so daß während des längsten Teils der Periode kein Vortex in der Brücke vorhanden ist. Wird die Stromdichte erhöht, so verkürzt sich die Zeit bis zur Entstehung eines neuen Vortex, so daß dieser bereits entsteht, bevor der erste Vortex die Brücke vollständig durchquert hat. Befinden sich mehrere Vortices gleichzeitig in der Brücke, wird die Vortex-Vortex Wechselwirkung von Bedeutung. Die Kraft, die auf einen Vortex n der Koordinate x_n wirkt, beträgt [Asl75]

$$F_n = \frac{\hbar}{2e} I_0 \left(\frac{1}{a - x_n} - q_n \frac{I}{I_0} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{\sqrt{a - x_n}} + \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{\sqrt{a - x_n}} \sum_{m \neq n} q_n q_m \sqrt{\frac{a + x_m}{a - x_m}} \right) \tag{2.26}$$

wobei $I_0 = \hbar\pi d / 2e\mu_0\lambda^2$, während $q = \pm 1$ die Orientierung des Vortex bezeichnet. Der erste Summand entspricht der attraktiven Wechselwirkung des Brückenrandes, während der zweite Term die Wechselwirkung mit dem Transportstrom beschreibt. Der dritte Term entspricht der Vortex-Vortex Wechselwirkung für den Fall, daß sich mehrere Vortices gleichzeitig in der Brücke aufhalten. Erst wenn der kritische Strom I_c erreicht ist, also wenn der zweite Summand gleich dem ersten Summand wird, kann ein Vortex in die Brücke eindringen. Die attraktive Kraft des Brückenrandes verursacht also eine Barriere für das Eindringen von Vortices.

Wird die Stromdichte erhöht, so kann erst dann ein weiterer Vortex gleichzeitig in der Brücke existieren, wenn der zweite Summand so groß wird wie der erste und der dritte zusammen. Dazu muß der Strom $I + \Delta I$ erreicht sein, wobei

$$\Delta I = I_0 \sum_m q_m \sqrt{\frac{a + x_m}{a - x_m}}. \tag{2.27}$$

Die bereits in der Brücke vorhandenen Vortices stellen somit aufgrund ihrer repulsiven Wechselwirkung eine Barriere für das Eindringen eines weiteren Vortex dar. Die U/I-Charakteristik, die sich aus dieser Barriere ergibt, hat eine stufenförmige Form, mit einer

Einhüllenden $U \propto I^2$. Die einzelnen Stufen entsprechen dabei dem Eindringen eines neuen Vortex in die Brücke.

Werden externe Mikrowellen eingestrahlt, so kommt es zu einer Synchronisation der Vortexbewegung durch den aufmodulierten Mikrowellenstrom I_{rf}. Abhängig von der Phase des ac-Anteils des Gesamtstromes wird die Entstehung eines Vortex vorgezogen bzw. hinausgezögert. Entspricht die externe Frequenz ω dem Vielfachen der Vortexfrequenz, so treten durch die Synchronisation bei einer Spannung von $U = n\hbar\omega/2em$ Sprünge der Höhe $2I_{rf}$ in den U/I-Kennlinien auf, wobei n und m jeweils ganze Zahlen sind.

Kohärente Vortexbewegung ist an YBCO-Brücken mit Breiten von > 200 nm nachgewiesen worden [Sch93, Niv93, Sch94, Niv94]. Aufgrund der Periodizität der Bewegung eignen sich Brücken in diesem Regime auch zur Herstellung von Flußtransistoren [Sch95b] und SQUIDs [Sch94, Ped96]. Einzelne Stufen in den Kennlinien können jedoch nur in sehr dünnen Filmen beobachtet werden [Niv94], da durch den Einfluß von Haftzentren in dickeren ($d > 80$ nm) und breiteren ($b > 400$ nm) Strukturen die Stufen ausgeschmiert werden. Die bisherigen Messungen an Einzelbrücken sind ausschließlich im Eigenfeld oder unter Einstrahlung von Mikrowellen durchgeführt worden. In Abschnitt 3.4.3 werden dagegen Messungen in einem konstanten externen Magnetfeld vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 3

Messungen an konventionell strukturierten Nanobrücken

3.1 Die YBCO-Filme

Die in dieser Arbeit strukturierten und charakterisierten YBCO-Filme auf $SrTiO_3$-Substraten wurden mit Hilfe eines Hochdruck-Sputterverfahrens selbst hergestellt. Die Sputtergeometrie basiert auf einem invertierten Hohlkathoden-Magnetron, welches die Deposition der Filme in *off-axis* Geometrie ermöglicht (Abbildung 3.1). Die *off-axis* Geometrie, in der die Substrate nicht planar gegenüber der Kathode angebracht sind, verhindert Rücksputtereffekte durch negative Sauerstoffionen. Im Gegensatz zu der in Abbildung 3.1 dargestellten Anordnung wurde in dieser Arbeit auf die Verwendung des Ringmagneten verzichtet. Durch den Magneten wird aufgrund der Bahnkrümmung der ionisierten Teilchen im Magnetfeld die Ionisationswahrscheinlichkeit und damit die Sputterrate erhöht. Als nachteilig erweist sich jedoch im Langzeitbetrieb der durch den Feldlinienverlauf bedingte inhomogene Abtrag des Targets im oberen und unteren Ringbereich. Da die absoluten Sputterzeiten mit 30-35 min. experimentell noch vertretbar sind, wurde auf eine höhere Rate zugunsten eines homogeneren Targetabtrags verzichtet.

Die Depositionstemperaturen, welche pyrometrisch gemessen wurden, liegen im Bereich von $700° - 750°$ C. Der Sputtervorgang erfolgt in einem Ar/O_2 Gemisch mit Partialdrücken von 0,5 mbar (Ar) und 0,25 mbar (O_2). Unter diesen Bedingungen wächst die halbleitende tetragonale Phase $YBa_2Cu_3O_6$ auf, welche in einem anschließenden Temperschritt bei $\approx 450°$ C in die supraleitende orthorhombische $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Phase umgewandelt wird. Die typisch Aufwachsrate liegt bei 3 nm/min. Eine ausführlichere Beschreibung des Sputterprozesses findet sich in [Hub93, Feu96, Här97, Kam97, Gee89].

Aus röntgendiffraktometrischen Messungen in einem kommerziellen Vierkreisdiffraktometer (Phillips) in Bragg-Brentano Geometrie kann auf eine reine c-Achsenorientierung

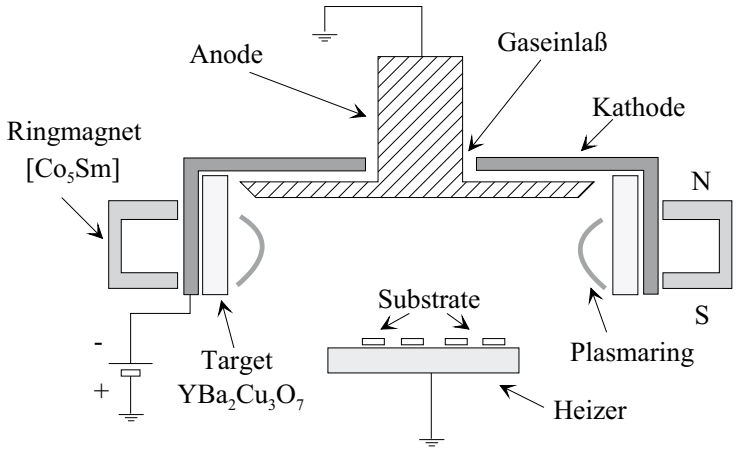

ABBILDUNG 3.1: *Invertiertes Hohlkathodenmagnetron in off-axis Geometrie [Bes88].*

der Filme geschlossen werden. Die kristallographische c-Achse ist in diesem Fall senkrecht zur Substratoberfläche orientiert. In dieser Orientierung findet der Stromtransport parallel zu den CuO_2-Ebenen in a/b-Richtung statt, so daß die deutlich höheren kritischen Ströme in dieser Kristallrichtung ausgenutzt werden (siehe Abschnitt 2.1). Die hohe kristalline Güte der epitaktischen Schichten wird durch die geringe Rockingbreite des (005)-Reflexes von $0,25 - 0,30°$ verdeutlicht. Die vollständig epitaktische Ausrichtung der Filme wurde anhand von Polfigurmessungen durch Rotation um die Euler-Winkel ϕ und ψ demonstriert [Här97]. Mit dieser Messung können eventuell vorhandene Reflexe, die um einen Winkel ψ gegenüber der (001)-Richtung verkippt sind, detektiert werden.

Neben der kristallographischen Güte ist in Zusammenhang mit der Strukturierung der Filme die Eigenschaft der Oberfläche von Bedeutung. Die im Vergleich zu anderen Materialklassen große Oberflächenrauheit von Hoch-T_c -Filmen stellt eines der wesentlichen Probleme für die technische Realisierung von Mehrlagensystemen dar. Für die Oberflächenrauheit der in dieser Arbeit verwendeten Filme wird ein rms-Wert von 1-3 nm auf einer Meßstrecke von 500 μm gemessen (Talystepmessung) [Kam97]. In den folgenden Abschnitten wird demonstriert werden, daß diese Rauheit für lithographische Prozesse im sub-μm Bereich akzeptabel ist.

3.2 Der Lithographieprozeß

Ein Ziel dieser Arbeit war es, einen möglichst einfachen jedoch reproduzierbaren Lithographieprozeß zu entwickeln, der die laterale Strukturierung dünner YBCO-Filme mit

Strukturgrößen $\ll 1\mu$m ermöglicht. Ein einfacher Prozeß sollte insbesondere keine weiteren Vakuumschritte beinhalten und ohne metallische Zwischenmasken verlaufen. Metallmasken werden z.B. in verschiedenen Trockenätzverfahren (Ionenätzen, Plasmaätzen) benötigt, wenn die Stabilität organischer Lackmasken gegenüber dem Ätzprozeß nicht ausreicht. Aufgrund von Diffusion und Grenzflächenreaktionen können die Metallmasken jedoch die lokalen Eigenschaften des zu strukturierenden Materials verändern. Dieser Effekt ist bei Hoch-T_c Materialien von Bedeutung, da die supraleitenden Eigenschaften entscheidend von der Ladungsträgerkonzentration und damit vom Dotiergrad abhängen (siehe Abschnitt 2.1).

Ein einfacher Prozeß sollte außerdem keine Kühlung des zu strukturierenden Filmes erfordern. So wird z.B. beim Ionenätzen zusätzlich zum Impulsübertrag thermische Energie in den Film übertragen. Die durch den Energieübertrag verursachte lokale Erwärmung des Filmes beschleunigt die Diffusion insbesondere des Sauerstoffs, wodurch wiederum die Ladungsträgerkonzentration und somit T_c lokal verändert werden. Dieser Sauerstoffverlust, der durch die Vakuumumgebung des Ionenätzens begünstigt wird, ist neben anderen ioneninduzierten Defekten eine der Ursachen der vielfach beobachteten Degradation ionengeätzter Hoch-T_c Strukturen. Durch geeignete Temperschritte läßt er sich in den meisten Fällen reversibel kompensieren. Da die Diffusionsrate jedoch stark von der Filmstruktur abhängt, ist eine genaue Kontrolle des Diffusionsprozesses nötig, um reproduzierbare elektrische Eigenschaften der Strukturen zu erzielen [Eis99].

Als Alternative zu den erwähnten physikalischen Trockenätzverfahren bietet sich daher das chemische Flüssigätzen an. In diesem Prozeß werden kein Vakuum, keine Kühlung sowie, bei Verwendung schwacher Säuren, keine anorganischen Zwischenmasken benötigt. Der größte Nachteil dieses Ätzverfahrens besteht jedoch in seiner Isotropie, durch die der Film ebenfalls lateral, also parallel zur Filmoberfläche geätzt wird. Anisotrope Flüssigätzprozesse existieren nur in bestimmten Systemen, wie z.B. Silizium. Die Anisotropie wird in diesem System durch unterschiedliche Packungsdichten in $< 100 >$ und $< 111 >$ Richtung verursacht. Für Hoch-T_c Filme, insbesondere für YBCO, ist ein anisotroper Flüssigätzprozeß jedoch nicht bekannt. Die Verwendung dieses Ätzverfahrens kann somit nur begründet werden, wenn sich der negative Einfluß der Isotropie minimieren läßt.

Eine weitere Anforderung wird an die Selektivität des verwendeten Ätzmittels gestellt. Da im Gegensatz zum Silizium ein mehrkomponentiges Material strukturiert werden soll, darf die verwendete Säure nicht zu selektiv für eine der Komponenten sein. Die Verwendung einer zu unselektiven Säure erscheint jedoch problematisch, da z.B. Barrierenmaterial aus Fremdphasen ebenfalls entfernt wird. Somit ist dieser Prozeß in den meisten

Fällen ungeeignet zur selektiven Strukturierung von Mehrlagensystemen. Es muß ausserdem garantiert sein, daß das Substrat nicht durch die Säure degradiert wird. Diese Anforderungen werden durch die beiden standardmäßig verwendeten Ätzmittel EDTA (Ethylendiamintetraacetat) und Phosphorsäure (H_3PO_4) erfüllt.

Aufgrund der Isotropie des Flüssigätzens wurden bisher keine hochdefinierten sub-μm Strukturen mit diesem Prozeß erzeugt. Ausnahmen bilden die in Abschnitt 2.3.5 erwähnten Experimente an extrem dünnen ($\approx$ 10 nm) YBCO-Filmen, bei denen kein nennenswertes laterales Unterätzen beobachtet wurde [Wen92]. Im folgenden wird nun gezeigt, daß bei geeigneter Wahl der Parameter hochdefinierte sub-μm Strukturen auch in Filmen mit einer Standarddicke von 100 nm erzeugt werden können.

Seitdem mit konventionellen Lithographiemethoden Lackstrukturen mit Dimensionen $\ll 1\mu$m erreicht werden können ist bekannt, daß schmale laterale Gräben durch die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten überbrückt werden können. Aus diesem Grund werden Strukturen mit geringer Linienbreite oft unter Ultraschalleinwirkung entwickelt, da andernfalls der Entwickler aufgrund seiner Oberflächenspannung nicht vollständig in den Graben eindringen kann. Ließe sich ein ähnlicher Effekt in vertikaler Richtung erreichen, so daß das Eindringen der Säure in den dünnen Spalt zwischen Substratoberfläche und Lackunterseite nur bis zu einer bestimmten Tiefe erfolgt, könnte das laterale Unterätzen zwar nicht vollständig unterdrückt werden, aber eine Sättigung wäre zu erwarten, sobald die kritische Eindringtiefe erreicht ist.

Eine notwendige Bedingung für einen Sättigungseffekt ist ein geeignetes Benetzungsverhalten der Säure auf dem verwendeten Substrat, da bei einer vollständigen Benetzung keine laterale Sättigung des Ätzprozesses zu erwarten ist. Diese Randbedingung wird durch das System $H_3PO_4/SrTiO_3$ erfüllt, da das Wasser als Lösungsmittel der Säure die $SrTiO_3$-Oberfläche nicht vollständig benetzt. Bei der Verwendung von MgO als Substratmaterial ergibt sich hingegen prinzipiell das Problem der Hydroxidbildung auf der MgO-Oberfläche, so daß wasserbasierte Ätzmittel im allgemeinen ungeeignet sind.

In dieser Arbeit wurde stark verdünnte Phosphorsäure (0,1 % vol) verwendet, da eine niedrige Säurekonzentration aufgrund der längeren Ätzzeiten die Minimierung des relativen Fehlers der Ätzdauer erlaubt. Die Konzentration der Säure ist somit deutlich niedriger, als die in der Literatur häufig verwendete Konzentration von 2 % vol. Da H_3PO_4 keine oberflächenaktive Substanz ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Oberflächenspannung der schwach konzentrierten Säure nur wenig von der des Wassers abweicht. Entsprechend wird das Benetzungsverhalten der schwach konzentrierten Säure vergleichbar mit dem des Wassers sein.

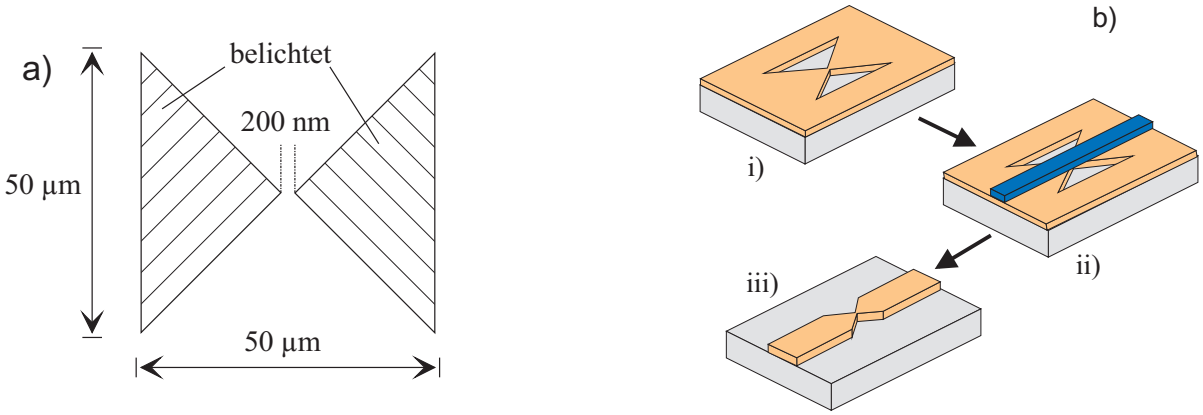

ABBILDUNG 3.2: *a) Design der Elektronenstrahlbelichtung. Der schraffierte Bereich wird durch Elektronen belichtet. b) Zweistufiger Lithographieprozeß: i) nach der Elektronenstrahl-Lithographie , ii) optisch strukturierte Mikrobrücke, iii) nach dem zweiten Naßätzprozeß. (Nicht maßstabsgetreu, Kontaktflächen nicht dargestellt.)*

Die verwendete Lackschicht aus PMMA (AR-P 639.04, Molekulargewicht: 50 K, Allresist GmbH Berlin) hat eine typische Filmdicke von 100 nm. Die Dicke der Lackschicht darf nicht zu groß gewählt werden, da andernfalls durch Streuprozesse innerhalb der Lackschicht die erreichbare Auflösung reduziert wird. Die minimale Lackdicke wird hingegen durch die intrinsische Rauheit der YBCO-Filme und evtl. vorhandene Ausscheidungen begrenzt.

Die Strukturierung der Filme erfolgt in einem zweistufigen Lithographieprozeß (Abb. 3.2 b). Während die eigentliche Brückenstruktur mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie erzeugt wird, wird zur Strukturierung der Kontaktflächen die schnellere und parallele Photolithographie verwendet. Beim Design der zu belichtenden Struktur ist der oben erwähnte Effekt des lateralen Unterätzens zu berücksichtigen. Da zur Beobachtung des Josephson-Effektes möglichst kleine Strukturen mit einer Breite < 100 nm erzeugt werden sollen (siehe Abschnitt 2.3.5), wurde als nominelle Breite der Brücken 200 nm gewählt. Um die laterale Einschnürung möglichst kurz und definiert zu erzeugen, wurde das in Abb. 3.2 a) gezeigte Muster zweier Dreiecke gewählt. Dabei ist zu beachten, daß die Spitzen der Dreiecke aufgrund des Proximity-Effektes weniger stark belichtet werden, als die Mitte der Fläche. Eine numerische Proximity-Korrektur, die diese Belichtungsunterschiede ausgleicht, stand in dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Die dadurch verursachte Abflachung der Spitzen in Verbindung mit lateralem Unterätzen führt zu einer effektiven Verlängerung der Schmalstelle auf eine Länge von 200-300 nm, sowie zu einer adiabatischen Brückenform. Die diskutierten Probleme verdeutlichen bereits, daß der Flüssigätzprozeß selbst bei

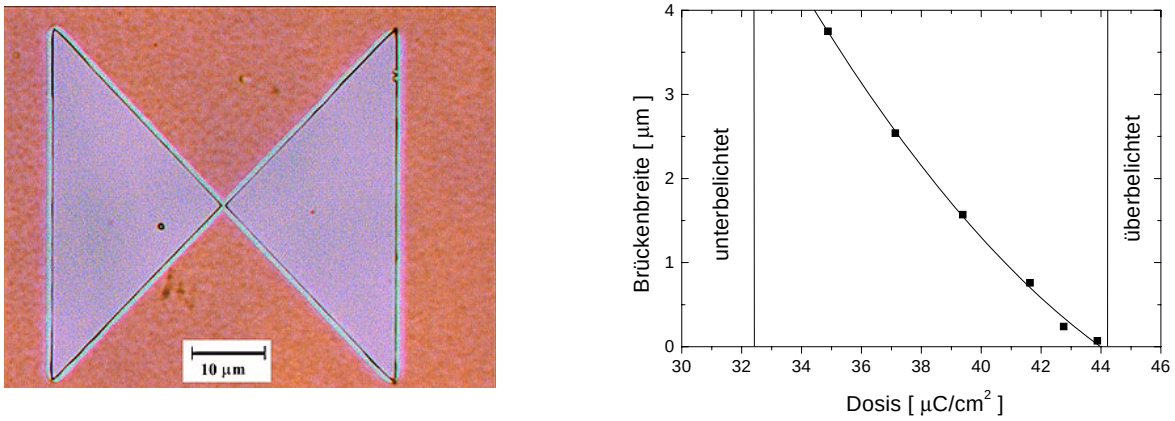

Abbildung 3.3: *a) YBCO-Film (dunkel) nach dem Naßätzen. Das laterale Unterätzen ist deutlich erkennbar. Die PMMA-Lackschicht ist noch nicht entfernt (Lackkanten sind als schwarze Linien sichtbar). b) Brückenbreite nach dem Ätzen in Abhängigkeit von der Belichtungsdosis.*

einer Minimierung der Isotropie-Effekte die Wahl der zu erzeugenden Strukturen stark eingrenzt. In dieser Einschränkung, und nicht notwendigerweise in der lateralen Auflösung, liegt der eigentliche Nachteil des Flüssigätzens begründet.

Nach der Belichtung mit dem Elektronenstrahl und der Entwicklung mit Methyl-Isobutylketon und Isopropanpol im Volumenverhältnis 1 : 3 wird der YBCO-Film mindestens 35 s in der Phosphorsäure geätzt. Im optischen Mikroskop ist deutlich das laterale Unterätzen zu erkennen (Abbildung 3.3 a). Die tatsächliche Brückenbreite hängt stark von der gewählten Belichtungsdosis ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.3 b) dargestellt. Es zeigt sich nun, daß im Falle einer zu geringen Belichtungsdosis durch eine Verlängerung der Ätzzeit die Brückenbreite nicht weiter reduziert wird [Kam97, Kam98]. Hierbei handelt es sich um den oben erwähnten Sättigungseffekt, der ein weiteres Eindringen der Säure aufgrund der Oberflächenspannung verhindert. Auch das erneute Ätzen mit frischer Säure reduziert die laterale Breite nicht. Somit handelt es sich nicht um eine chemische Absättigung der Phosphorsäure.

Aufgrund dieses Sättigungseffektes ist der Ätzschritt nun zeitunkritisch geworden. Dieser Effekt erleichtert somit die praktische Realisierung des Prozesses ungemein, da andernfalls eine genaue Kontrolle des Ätzvorgangs für Dimensionen < 100 nm unmöglich wäre. Allein über die Wahl der Belichtungsdosis läßt sich die Brückenbreite festlegen. Dieses Verhalten wird durch die Dosisabhängigkeit des Lackprofils verursacht. Ein qualitatives Modell dieses Effektes ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Während die Unterätztiefe

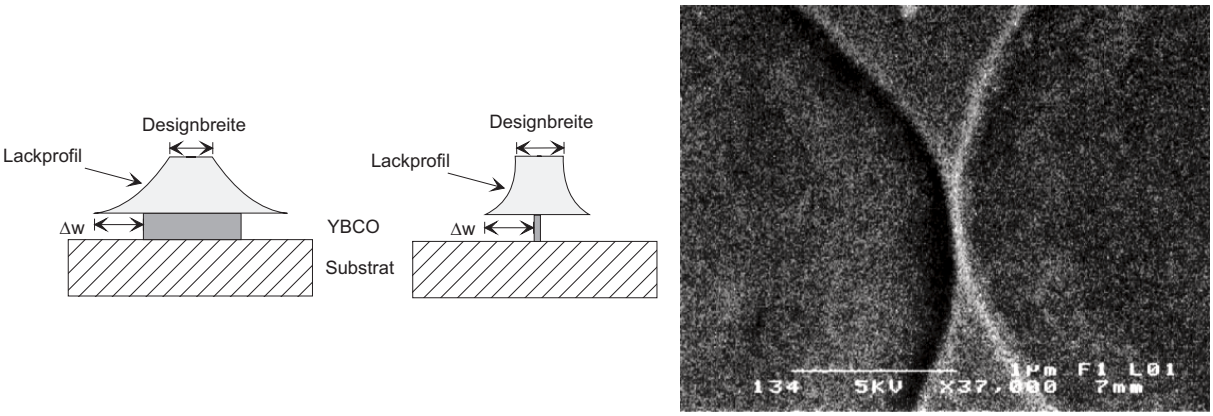

ABBILDUNG 3.4: *a) Qualitatives Modell des Lackprofils im Limit niedriger (links) und hoher (rechts) Belichtungsdosis. b) Naßchemisch geätzte YBCO-Brücke mit 60 nm Breite. Die Filmdicke beträgt 100 nm.*

Δw konstant bleibt, wird die effektive Breite der entwickelten Lackstruktur mit zunehmender Dosis reduziert. Insgesamt wird also die tatsächliche Brückenbreite, die nach dem Ätzen erhalten wird, mit zunehmender Dosis reduziert.

Als Beispiel für die mit diesem Prozeß zu erzielenden lateralen Dimensionen ist in Abbildung 3.4 b) eine 60 nm breite YBCO-Brücke abgebildet. Bei dieser Brücke handelt es sich um die kleinste laterale Struktur, die je in YBCO-Filmen mit Standarddicke (100 nm) mittels Flüssigätzen erzeugt wurde [Kam98]. Im folgenden Abschnitt wird verdeutlicht werden, wie schwierig es ist, Strukturen dieser Breite in einer makroskopischen Meßapparatur zu handhaben.

Wie bereits angedeutet, kann der Sättigungseffekt nur bei optimaler Haftung des Lacks funktionieren. Kommt es zur lokalen Ablösung der Lackschicht unter Säureeinwirkung, so ist der entstehende Spalt zwischen Substratoberfläche und Lackunterkante nicht schmal genug, um einen Oberflächenspannungseffekt zu ermöglichen. In diesem Fall lassen sich keine scharf definierten Kanten erzeugen, da die Säure am lateralen Eindringen nicht gehindert wird. Somit läßt sich in diesem Fall auch kein zeitunabhängiger Ätzprozeß beobachten. Daß es sich bei diesem Effekt um einen Haftungseffekt handelt, wird dadurch verdeutlicht, daß nach erneuter Reinigung des YBCO-Films die oben beschriebene Sättigung wieder zu beobachten ist. Problematisch erweist sich hier, daß für das System YBCO/PMMA kein Haftvermittler existiert. Experimente mit dem auf Silizium verwendeten Haftvermittler Hexamethyldisilasan zeigten keine Verbesserung der Hafteigenschaften. Weitere Details des Lithographieprozesses und der verwendeten Parameter finden sich in [Kam97] und [Kam98].

3.3 Transportmessungen

3.3.1 Die Kontaktierung

Nach erfolgter Elektronenstrahl-Lithographie werden die makroskopischen Kontaktflächen mit einer Größe von $4,5 \times 4$ mm^2 photolithographisch strukturiert (Abbildung 3.2). Um möglichst geringe Kontaktwiderstände zu erhalten, wird der YBCO-Film an den $2 \times 1,5$ mm^2 großen Kontaktstellen, an denen In-Drähte zur Kontaktierung mechanisch aufgedrückt werden, mit einer Metallschicht aus Gold oder Silber beschichtet. Die Geometrie der Kontaktierung ist in Abbildung 3.5 skizziert. Im optimalen Fall erfolgt diese Beschichtung *in situ*, um möglichst geringe Übergangswiderstände zu realisieren. Die *in situ* Beschichtung stand in dieser Arbeit nicht zur Verfügung, so daß die Metallschicht erst *ex situ* aufgebracht wurde.

In den bisherigen Arbeiten an YBCO-Mikrobrücken mit typischen Breiten zwischen 10 μm und 25 μm [Hub93, Xia96b, Här97] wurden die Metallschichten thermisch aufgedampft. Dieser Aufdampfprozeß erfolgt in einer Hochvakuumumgebung mit einem typischen Druck $\leq 5 \times 10^{-6}$ mbar. Aufgrund der hohen Temperaturen, auf die das Aufdampfmaterial erhitzt werden muß, kann es ohne zusätzliche Kühlmaßnahmen zu einer lokalen Erwärmung der YBCO-Brücke kommen. In Verbindung mit der Vakuumumgebung erfolgt in diesem Fall eine Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration durch laterale Sauerstoffdiffusion.

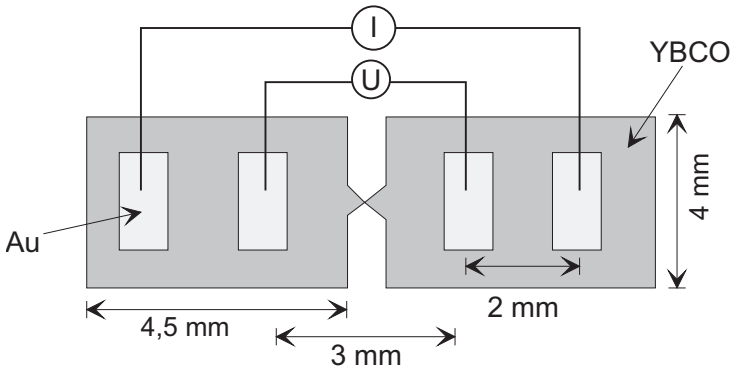

Abbildung 3.5: *Makroskopische Kontaktierung der Nanobrücken mittels In-Drähten auf Au- oder Ag-Kontaktflächen. Die elektrische Charakterisierung erfolgt in Vierpunkt-Geometrie.*

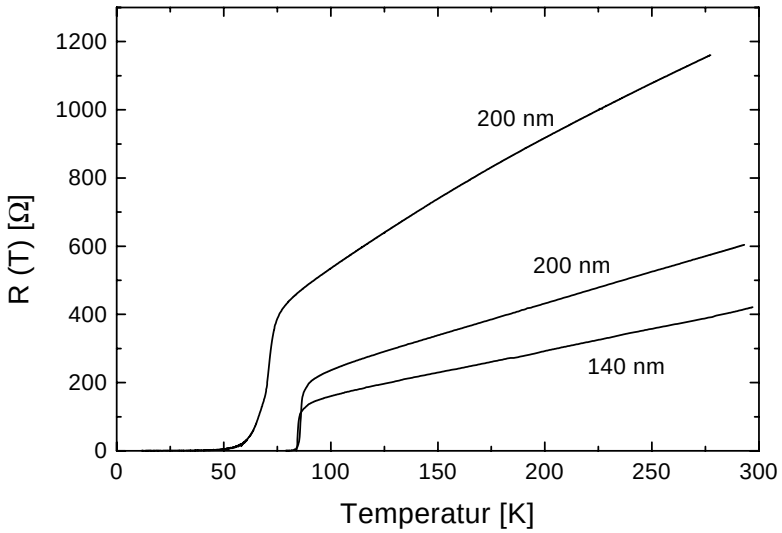

ABBILDUNG 3.6: *R(T) für Brücken verschiedener Breite mit einer Filmdicke von 100 nm im Falle optimaler Dotierung (rechts) und mit Sauerstoffdefizit (links). Das maximale T_c beträgt 85 K.*

Während dieser Effekt in breiten Brücken im allgemeinen vernachlässigbar ist, läßt sich bei den hier strukturierten Nanobrücken ein deutlicher Einfluß beobachten. In diesem Zusammenhang spielt das Verhältnis der Oberflächen in a/b-Richtung zu den Flächen in c-Achsenrichtung eine entscheidende Rolle. Gilt für die Brückenbreite b und die Filmdicke d die Beziehung

$$b \leq 2d \tag{3.1}$$

so ist die Oberfläche senkrecht zur a/b-Richtung größer als die Oberfläche senkrecht zur c-Richtung. Aus Diffusionsexperimenten ist bekannt, daß die Sauerstoffdiffusion in a/b-Richtung wesentlich schneller verläuft, als in c-Richtung [Rot91]. Für eine Struktur, die Gleichung (3.1) annähernd erfüllt und deren größte Oberfläche somit senkrecht zur schnellen Diffusionsrichtung liegt, ist daher ein großer Einfluß der Sauerstoffdiffusion zu erwarten. Dieser Effekt ist ein wesentlicher Nachteil für die praktische Verwendung nanoskopischer Bauteile auf Hoch-T_c -Basis, da die Nanostruktur zur Erhaltung der Langzeitstabilität durch weitere Prozesse in einer umgebenden Schutzschicht eingebettet werden muß. Ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für verschiedene Brückenbreiten und verschiedene Sauerstoffbeladung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Reduktion der kritischen Temperatur T_c für Proben, die nach der Strukturierung durch den oben beschriebenen Prozeß in einer Vakuumumgebung lokal erwärmt wurden.

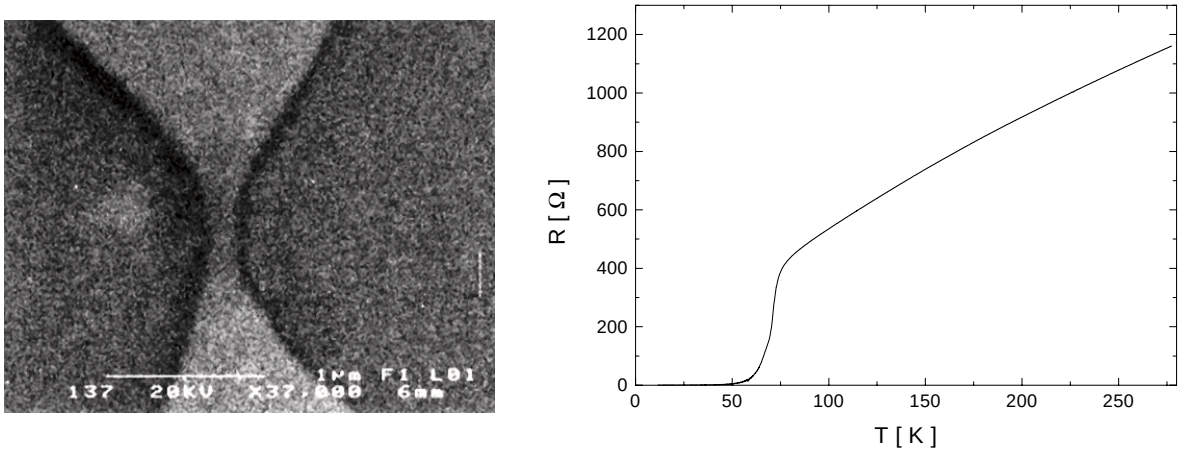

ABBILDUNG 3.7: *a)Sauerstoffdefizitäre Brücke (SYF23)im Elektronenmikroskop. Die Sekundärelektronenausbeute der Schmalstelle ist gegenüber der Umgebung reduziert. b) R(T) der selben Brücke.*

Eine Alternative zur Kühlung und zur Einbettung der Strukturen in eine Schutzmatrix bietet das Sputtern der Kontaktflächen. Zwar haben die auftreffenden gesputterten Metallatome eine höhere Energie als die thermisch freigesetzten Atome, jedoch erfolgt der Sputterprozeß bei Raumtemperatur unter einem wesentlich höheren Partialdruck von $\approx 5 \times 10^{-2}$ mbar. Die geringere mechanische Stabilität der gesputterten Schicht mit einer typischen Dicke von 40 nm stellt in diesem Zusammenhang keine wesentliche Einschränkung dar. Mit den in dieser Arbeit verwendeten gesputterten Goldschichten lassen sich niedrige Kontaktwiderstände von $\leq 4\,\Omega$ erreichen.

Nicht nur während des Aufdampfens, sondern auch in der Vakuumumgebung eines Elektronenmikroskops kann es zu dem in Abbildung 3.6 dargestellten Sauerstoffverlust kommen. Dieser Effekt wurde bereits bei einer Elektronenenergie von 20 keV beobachtet, was auf elektronenstrahlinduzierte Defekte in den CuO-Ketten zurückgeführt werden kann [Tol96] (siehe auch Abschnitte 2.3.3 und 2.1.1). Außerdem kann die lokale Probenerwärmung durch den Elektronenstrahl die Ausdiffusion von Sauerstoff begünstigen. Daher wurde auf eine Charakterisierung der Proben mit dem Elektronenmikroskop vor der elektrischen Charakterisierung verzichtet.

Es sei darauf hingewiesen, daß prinzipiell sauerstoffdefizitäre Bereiche in einem Elektronenmikroskop identifiziert werden können. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.7 gegeben. Der schmale Brückenbereich erscheint im Vergleich zu den breiteren Filmbereichen dunkler. Dieser Effekt konnte an volloxidierten Brücken nicht beobachtet werden. Der für einen

sauerstoffdefizitären Film typische Verlauf des elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur (Abbildung 3.7 b) ist konsistent mit der Beobachtung im Elektronenmikroskop. Eine mögliche Ursache für den Kontrast könnte der erhöhte normalleitende Widerstand sein, welcher zu einer Verringerung der Sekundärelektronen-Ausbeute führt.

Um den Einfluß der Kontaktwiderstände zu unterdrücken, erfolgten alle Messungen in Vierpunktgeometrie, in der die beiden äußeren Kontakte der Stromeinspeisung dienen, während die beiden inneren Kontakte zur Spannungsmessung benutzt werden. Daß mit dieser Geometrie der Einfluß der Kontakte unterdrückt wird, ist in Abbildung 3.6 deutlich zu erkennen. Für Temperaturen $T \ll T_c$ wird kein endlicher Restwiderstand gemessen. Die Tatsache, daß die Spannungskontakte einen Abstand von 2 mm haben und somit relativ weit von der eigentlichen Nanobrücke entfernt sind, stellt in den meisten Fällen keine Schwierigkeit für die Interpretation der Messungen dar. Bei typischen Meßströmen von 1μA bis 1 mA ist die kritische Stromdichte der breiten Zuleitungen deutlich unterschritten, so daß diese keinen dissipativen Anteil liefern. Die kritischen Phänomene, also insbesondere j_c und das weiter unten definierte j^* werden ausschließlich an der schmalsten Stelle gemessen, da dort die größte Stromdichte anliegt.

Physikalische Größen, die von der elektrischen Feldstärke E abhängen, lassen sich jedoch nur mit einer Abschätzung der effektiven Dissipationslänge bestimmen (siehe Abschnitt 3.4). In diesem Fall erweist sich der große Kontaktabstand als problematisch, da die Länge, über die die Spannung U abfällt, in der adiabatischen Geometrie nicht genau definiert ist. Eine Plazierung der Spannungskontakte in unmittelbarer Umgebung des schmalsten Teils der Brücke stellt jedoch Anforderungen an den Lithographieprozeß, welche der Flüssigätzprozeß aufgrund der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Effekte nicht erfüllen kann.

Die in den kleinen Abmessungen begründete extrem hohe Empfindlichkeit der Nanobrücken bei der elektrischen Kontaktierung und beim Einbau in den Kryostaten erwies sich als äußerst problematisch. Statische Kontaktpotentiale, Spannungsspitzen und die Berührung der Kontakte reichen bereits aus, um die Brücke an der schmalsten Stelle so stark zu schädigen, daß sich der elektrische Widerstand um einen Faktor von mehr als 1000 erhöht bzw. gar kein Stromtransport mehr möglich ist. Mit einem Temperschritt in O_2-Atmosphäre bei Temperaturen $T \approx 400°$ C läßt sich der Widerstand durch Ausheilungseffekte etwas reduzieren, jedoch konnte in keinem Fall die Brücke annähernd vollständig regeneriert werden.

Aus diesem Grund kann die erfolgreiche Kontaktierung der Proben nur mit besonderen Vorsichtsmaßnahmen gelingen. So müssen alle Kontakte der Probe, des Probenhalters

und des Kryostaten während der Kontaktierung und des Einbaus auf dem gleichen Potential gehalten werden. Die Berührung der Kontakte ist zu vermeiden, ebenso wie Spannungsspitzen während oder nach der Kontaktierung. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen wurden die meisten der strukturierten Proben während des Einbaus oder im Laufe der Messungen zerstört. Die extrem hohe Empfindlichkeit stellt somit den größten Nachteil dieses Kontakttyps gegenüber den breiteren Barrierenkontakten (siehe Abschnitt 2.3) dar. Während dort die Erzeugung einer homogenen Barriere über die gesamte Kontaktfläche problematisch ist, schränkt die hohe Empfindlichkeit der Nanobrücken deren praktische Verwendbarkeit deutlich ein. Aufgrund der Empfindlichkeit der Proben konnten nur Messungen an Brücken mit einer Breite ≥ 140 nm durchgeführt werden. Die kleinste Brücke, die erfolgreich in den Kryostaten eingebaut werden konnte, hat eine Breite von 85 nm. Sie war elektrisch leitend, wurde jedoch in einer frühen Meßphase zerstört.

Die Messungen erfolgten in einem kommerziellen Magnetkryostaten der Firma Oxford-Instruments, dessen Aufbau in verschiedenen Diplom- und Doktorarbeiten beschrieben wurde [Sch96, Kam97, Xia96b]. Mit einem supraleitenden NbTi-Magneten läßt sich ein Magnetfeld von bis zu 5 Tesla in Schritten von 1 mTesla erzeugen. Ein Probenhalter aus Kupfer gewährleistet die sehr gute thermische Ankopplung an den mit flüssigem Stickstoff oder Helium gefüllten Innentank. Zur Temperaturmessung wird ein AlGaAs-Halbleiterdiode (Lakeshore) verwendet, welche sich durch ihre geringe Magnetfeldabhängigkeit auszeichnet. Die Diode ist unmittelbar unterhalb des Probenhalters angebracht, so daß im thermischen Gleichgewicht die Probentemperatur sehr gut wiedergegeben wird. Über die lokale Temperatur der Nanobrücke kann mit Hilfe der Temperaturdiode dagegen kein Aussage getroffen werden. Hinweise über eine Abweichung gegenüber der makroskopisch gemessenen Temperatur ergeben sich ausschließlich aus dem Verlauf der U/I-Kennlinien (s.u.).

Die hier zur Verfügung stehende Konstruktion eines Badkryostaten eignet sich vornehmlich für Messungen mit hoher Temperaturstabilität in der Nähe der Badtemperaturen (4 K, bzw. 77 K). In Verbindung mit einem Heizer und einem Temperaturcontroller vom Typ LTC-10 (Lakeshore) kann in einem eingeschränkten Bereich auch mit variabler Temperatur gearbeitet werden. Stabile Regelung läßt sich ungefähr zwischen 4-40 K (He Bad) bzw. 65-100 K (N_2 Bad) erreichen. Ein grundsätzliches Problem für ein PID-Regelsystem besteht dabei in der langen Antwortzeit des Systems, welche durch die hohe Wärmekapazität der Probenhalterung verursacht wird. Dieser Effekt zeigt bei 4 K einen geringeren Einfluß als bei 77 K. Trotz dieser ungünstigen Regelbedingungen konnte bei 77 K eine Stabilität von ≈ 10 mK und bei 4 K von ≈ 1 mK erreicht werden.

3.3.2 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

Der Verlauf des elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur wurde bereits in Abbildung 3.6 auf Seite 43 für verschiedene Brückenbreiten dargestellt. Bei optimaler Prozeßführung ist selbst bei 140 nm breiten Brücken ein T_c von $\approx$ 85 K erreichbar. Durch den Ätzprozeß selbst findet also keine nennenswerte Degradation von T_c statt. Der hier erreichte Wert ist vergleichbar mit dem T_c von breiten Strukturen ($\geq 10\mu$m Breite), die auf Filmen gleicher Filmdicke und mit vergleichbaren Sputterbedingungen strukturiert wurden. Gegenüber dem Literaturwert von 91 K ist T_c somit in allen Filmen, die in dieser Arbeit verwendet wurden reduziert. Ursache hierfür ist die Optimierung der Filmdeposition in Bezug auf die Oberflächenstruktur. Wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, ist die optimale Haftung des Lackes eine notwendige Bedingung für die Durchführung des Naßätzprozesses. Die intrinsische Rauheit der Hoch-T_c -Filme bei optimalem T_c erfordert daher eine Variation der Depositionsparameter hin zu minimaler Oberflächenrauheit. Damit verbunden ist im allgemeinen eine leichte T_c -Reduzierung in der hier beobachteten Größenordnung.

In Abbildung 3.6 fällt auf, daß der normalleitende Widerstand R_N der 140 nm breiten Brücke niedriger ist als R_N der volloxidierten 200 nm breiten Brücke. Bezogen auf den geometrieunabhängigen spezifischen Widerstand ρ_N bedeutet dieses Ergebnis bei Annahme einer identischen Brückenlänge, daß $\rho_N(200\text{ nm}) > \rho_N(140\text{ nm})$. Auf eine absolute Angabe von ρ wird in dieser Arbeit weitestgehend verzichtet, da aufgrund der adiabatischen Geometrie eine eindeutige Umrechnung ohne vereinfachende Annahme einer Modellgeometrie nicht möglich ist. Da der Absolutwert des berechneten ρ jedoch stark von der gewählten Modellgeometrie in der Nähe der schwächsten Stelle abhängt (s.u.), ist es wenig sinnvoll, die so gewonnenen Werte mit Literaturwerten von Proben mit einfacherer Geometrie zu vergleichen. Lediglich für Abschätzungen der Widerstandsbeiträge und der Dissipationslängen wird ein Umrechnungsmodell verwendet werden.

Ursache für die Schwankungen in ρ könnte die extreme lokale Einschränkung der Strukturen sein, durch die Filminhomogenitäten einen größeren Einfluß als in breiten Strukturen bekommen. Dieser verstärkte Einfluß von Filminhomogenitäten in Nanobrücken stellt in der praktischen Verwendbarkeit einen großen Nachteil gegenüber breiteren Strukturen dar, da in den Nanostrukturen die Mittelung der Transporteigenschaften nur über einen sehr begrenzten Bereich stattfindet. Die lokalen Filmeigenschaften sind vor der Strukturierung jedoch nicht mit der hier benötigten lateralen Auflösung bekannt, so daß der zu strukturierende Bereich nicht anhand seiner elektrischen Eigenschaften gezielt ausgewählt

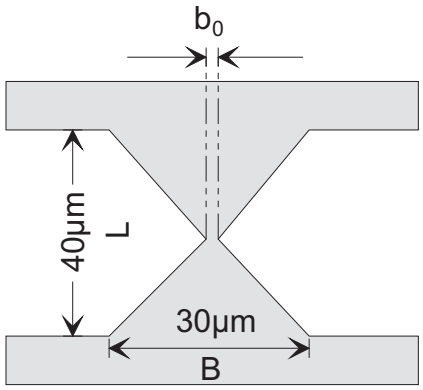

ABBILDUNG 3.8: *Skizze der verwendeten Modellgeometrie zur Berechnung des spezifischen Widerstandes. Angenommen wird eine lineare Zunahme der Brückenbreite.*

werden kann. Aus diesem Grund sind stochastische Streuungen der Brückenparameter zu erwarten.

Im Gegensatz zu Messungen an SNS-, SS'S- und Korngrenzenkontakten wird bei keiner in dieser Arbeit strukturierten Nanobrücke ein "Widerstandsfuß", also ein zweiter supraleitender Übergang mit reduziertem T_c beobachtet. Es muß zunächst überprüft werden, ob in der vorliegenden Geometrie ein zweiter Übergang der eigentlichen Schwachstelle überhaupt meßbar wäre. Der Anteil der Schwachstelle am Gesamtwiderstand kann dazu mittels eines vereinfachenden Modells abgeschätzt werden. Dazu wird als Breitenprofil der Brücke eine lineare Zunahme von der schmalsten Stelle mit Breite b_0 bis zur Breite B der photolithographischen Brücke (30 μm) über einer Länge von $\pm L/2$ angenommen, wobei L die Länge der Mikrobrücke (40μm) ist (Abbildung 3.8). Der Ursprung des gewählten Koordinatensystems befindet sich in diesem Fall in der Mitte der schmalsten Stelle. Der Widerstand

$$\mathrm{d}R = \frac{\rho}{d}\frac{\mathrm{d}l}{b(l)} \tag{3.2}$$

läßt sich aus der Integration über das Breitenprofil $b(l)$ berechnen, wobei d die Dicke des Films ist. Mit einem Modellprofil der Form

$$b(l) = b_0 + (B - b_0)\left|\frac{l}{L/2}\right| \tag{3.3}$$

ergibt sich für den Gesamtwiderstand der Brücke

$$R = \frac{\rho}{d}\int_{-L/2}^{L/2}\frac{\mathrm{d}l}{b(l)} = \frac{2\rho}{d}\int_{0}^{L/2}\frac{\mathrm{d}l}{b(l)} = \frac{\rho L}{d(B-b_0)}\ln\left(\frac{B}{b_0}\right). \tag{3.4}$$

Bei dieser Modellrechnung wird angenommen, daß ρ und d über die gesamte Brückenlänge konstant sind. Die Beiträge der breiten Kontaktflächen werden vernachlässigt. Wird die Integration nicht über die gesamte Brückenlänge, sondern nur über ein Teilstück der Länge l symmetrisch zum Ursprung ausgeführt, ergibt sich für die Längenabhängigkeit des Widerstandes

$$R(l) = \frac{\rho L}{d(B - b_0)} \ln\left(1 + \frac{2(B - b_0)}{L b_0}\, l\right). \tag{3.5}$$

Um die adiabatische Geometrie zumindest teilweise zu berücksichtigen, wird ferner eine Serienschaltung einer Nanobrücke der Länge l_1 mit konstanter Breite b_0 und einer sich linear verbreiternden Brücke angenommen. Dieses Modell entspricht eher dem in Abbildung 3.4 b) auf Seite 41 abgebildeten Brückenprofil. Der Anteil des Widerstandes der Schmalstelle

$$R_1 = \frac{\rho l_1}{d b_0} \tag{3.6}$$

am Gesamtwiderstand ergibt sich dann zu

$$\frac{R_1}{R_g + R_1} = 0,23 \tag{3.7}$$

wobei R_g der nach Gleichung (3.4) berechnete Widerstand ist. In diesem Beispiel wurde mit einer Breite $b_0 = 140$ nm, einer Länge der Schmalstelle $l_1 = 300$ nm und einer Länge L und Breite B der Mikrobrücke von 40 bzw. 30 μm gerechnet. Der Anteil der Schwachstelle am Gesamtwiderstand ist also aufgrund ihrer geringen Breite signifikant meßbar. In der verwendeten Geometrie müßte daher ein zweiter Übergang der eigentlichen Schwachstelle beobachtbar sein. Da jedoch keine lokale Reduzierung von T_c meßbar ist und somit nicht von einer normalleitenden Barriere nahe T_c ausgegangen werden kann, ist ein Josephson-Verhalten nur dann zu erwarten, wenn der Stromtransport auf eine Breite beschränkt ist, die deutlich kleiner als die Brückenbreite ist. Josephson-ähnliche Kohärenzeffekte könnten auch dann beobachtet werden, wenn sich parallelgeschaltete Nanokurzschlüsse in einer hochohmigen Matrix ausgebildet haben. Um dieses Verhalten nachzuweisen, ist eine weitere Charakterisierung der Transporteigenschaften notwendig.

3.3.3 Strom/Spannungs-Kennlinien

Die Form der charakteristischen U/I-Kennlinien einer Nanobrücke ist am Beispiel einer 210 nm breiten Brücke (SYF27) in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Brücke hat eine kritische Temperatur T_c von 81 K, wobei hier die Temperatur mit der größten Steigung in $R(T)$ angegeben ist. Für kleine Ströme zeigt die U/I-Kennlinie eine positive Krümmung, die

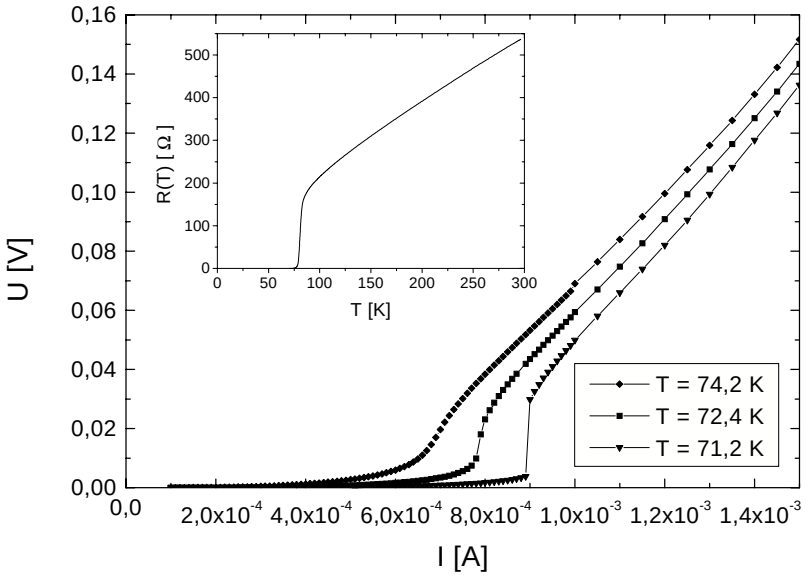

ABBILDUNG 3.9: *U/I-Kennlinien einer 210 nm breiten Brücke (SYF27) bei verschiedenen Temperaturen. Einschub: R(T) der selben Brücke.*

für Vortexbewegung charakteristisch ist. Bei einer kritischen Stromstärke I^* steigt die Dissipation deutlich an und es kommt zu einer Krümmungsänderung hin zu negativer Krümmung. Für Stromstärken $I > I^*$ verläuft die Kennlinie im dissipativen Bereich in erster Ordnung linear.

Besonders bei einer Temperatur von 72,4 K ($\equiv 0,9T_c$) erinnert der Verlauf an ein thermisch ausgeschmiertes RSJ-Verhalten, welches durch einen Übergang zu negativer Krümmung und ein asymptotisch lineares Verhalten gekennzeichnet ist. Eine einfache Abschätzung zeigt jedoch, daß eine Interpretation der Kennlinie mit dem RSJ-Modell zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen führt. Wird I^* als kritischer Josephson-Strom I_c angenommen und die Steigung des linearen Kennlinienbereiches als R_N interpretiert, so ergibt sich für das I_cR_N-Produkt ein Wert von

$$I_cR_N = 7,810^{-4}\,\mathrm{A}\;158\,\Omega = 123\,\mathrm{mV}. \tag{3.8}$$

Dieser Wert liegt deutlich über dem Ambegaokar-Baratoff Ergebnis (Gleichung (2.13)) und ebenso über Δ/e. Wird die Temperatur weiter reduziert, so kann ein sprunghafter Übergang bei I^* in den dissipativen Bereich beobachtet werden. Auch die Wahl einer beliebig kleinen Stromschrittweite bei der Messung der Kennlinie liefert keine Zwischenwerte zwischen den beiden Bereichen der U/I-Charakteristik. Dieses Sprungverhalten steht ebenfalls im Widerspruch zum erwarteten thermisch ausgeschmierten RSJ-Verhalten. Es

wird also eine weitere Analyse der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der U/I-Kennlinien nötig sein, um die Ursache der Sprünge zu identifizieren.

Bei der Betrachtung des dissipativen Bereiches fällt auf, daß die anzupassenden Geraden nicht einem reinen ohmschen Verhalten entsprechen (Nullpunktsgerade), sondern um einen Versatz-Strom (engl. *excess current*) zu höheren Stromwerten hin verschoben zu sein scheinen. Die Größe dieses Versatz-Stromes nimmt dabei mit abnehmender Temperatur zu. Dieses Verhalten wird insbesondere bei Korngrenzen-, Rampen- und den meisten nominellen SNS-Kontakten beobachtet und anhand des Modells supraleitender Nanokurzschlüsse in einer hochohmigen Umgebung interpretiert. Nach obiger Abschätzung wird ein auf dem RSJ-Modell basierendes Kontaktverhalten jedoch ausgeschlossen, so daß andere Alternativen zur Interpretation notwendig sind.

Von Tinkham wurde bereits in Zusammenhang mit der Untersuchung thermischer Effekte an klassischen Supraleitern darauf hingewiesen, daß die thermische Ausbildung eines normalleitenden Bereiches (*Hot-Spot*) in einer Brückenstruktur zur fälschlichen Interpretation eines Versatz-Stromes führen kann [Sko74]. Die Fehlinterpretation wird durch die Ausdehnung des Hot-Spots bei Erhöhung des Stromes und der damit erhöhten thermisch dissipierten Leistung verursacht. Aufgrund dieser Ausdehnung erscheint die ohmsche Charakteristik nicht wie zu erwarten als Ursprungsgerade zu verlaufen, sondern läßt sich auf endliche Werte von I_{ex} bei $U = 0$ extrapolieren.

Daß eine Interpretation anhand dieses thermischen Effektes nicht *a priori* ausgeschlossen werden kann, zeigt die Tatsache, daß der aus der Anpaßgeraden im linearen Bereich der Kennlinie gewonnene differentielle Widerstand $\mathrm{d}U/\mathrm{d}I$ mit abnehmender Temperatur ansteigt (Tabelle 3.1). Für den normalleitenden Widerstand R_N würde man dagegen eine Abnahme mit sinkender Temperatur erwarten. Der scheinbare Anstieg des differentiellen Widerstandes kann mit der schnelleren Ausdehnung des Hot-Spots bei tieferen Temperaturen erklärt werden. Diese wird durch den zunehmenden Einfluß von Selbstheizeffekten bei sinkender Temperatur verursacht. Grund für diese stärkeren Selbstheizeffekte ist die Zunahme der dissipierten Leistung $P = UI = R_N I^2$ mit abnehmender Temperatur, da $I_c^2(T)$ typischerweise mit sinkender Temperatur schneller ansteigt als R_N abnimmt.

Vergleicht man den Widerstand $R \equiv U/I$ unmittelbar nach dem Sprung mit dem extrapolierten R_N, so wird deutlich, daß nur ein Teil der Brücke in den normalleitenden Zustand übergegangen sein kann. So wird bei $T = 71,2$ K ein Widerstand von 33 Ω direkt oberhalb von I^* gemessen, während R_N auf 201 Ω extrapoliert wurde (Tabelle 3.1). Mit Hilfe von Gleichung (3.4) läßt sich dieser Wert unter der oben beschriebenen

T [K]	$\mathrm{d}U/\mathrm{d}I$ [Ω]	R_N [Ω]
71,2	175	201
72,4	168	202
74,2	165	208

TABELLE 3.1: *Vergleich des differentiellen Widerstandes im linearen Kennlinienbereich mit dem aus $R(T)$ linear extrapolierten R_N.*

Modellannahme einer sich linear verbreiternden Brücke in einen spezifischen Widerstand $\rho_N = 302\ \mu\Omega\mathrm{cm}$ umrechnen. Die Abschätzung der Länge des Hot-Spots kann über eine Umformung der Gleichung (3.5) erfolgen. Für die Länge l gilt demnach

$$l = \left[\exp\left(\frac{Rd(B-b_0)}{\rho L}\right) - 1\right] \frac{Lb_0}{2(30-b_0)}. \tag{3.9}$$

Mit $R = 33\ \Omega$, $\rho = 302\ \mu\Omega\mathrm{cm}$, $d = 100$ nm, $L = 40\ \mu$m und $B = 30\ \mu$m folgt eine Länge $l = 180$ nm. Somit kann der beobachtete Spannungssprung mit dem Übergang des schmalsten Brückenbereiches in den normalleitenden Zustand erklärt werden. Es wird nun zu analysieren sein, ob die Ursache des Sprunges ein trivialer Heizeffekt ist, der die Schmalstelle in die Normalleitung treibt oder ob ein nicht-thermischer Mechanismus zu einer Instabilität führt, die letztendlich in der Normalleitung endet.

Aufschluß über die Ursache der Sprünge kann das Temperaturverhalten der Transporteigenschaften liefern, welches Rückschlüsse auf den zu Grunde liegenden Transportmechanismus erlaubt. Als Beispiel sind die isothermen U/I-Kennlinien einer 200 nm breiten Brücke (SYF47) in Abbildung 3.10 in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Der hier zu beobachtende Kennlinienverlauf ist typisch für die Dynamik von Abrikosov Vortices. Die Vortices erfahren durch die von der Transportstromdichte j verursachte Lorentzkraftdichte

$$\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{l}\Phi_0, \tag{3.10}$$

(bezogen auf einen einzelnen Flußschlauch der Länge l) eine laterale Ablenkung. Durch diese Bewegung wird ein elektrisches Feld

$$\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B} \tag{3.11}$$

induziert, welches dem Transportstrom entgegengesetzt ist. Durch dieses E-Feld werden Quasiteilchen beschleunigt und somit Energie dissipiert. In einem Typ-II Supraleiter ist also oberhalb des kritischen Feldes B_{c1}, ab dem Vortices in die Probe eindringen, ohne zusätzliche Mechanismen kein verlustfreier Stromtransport möglich.

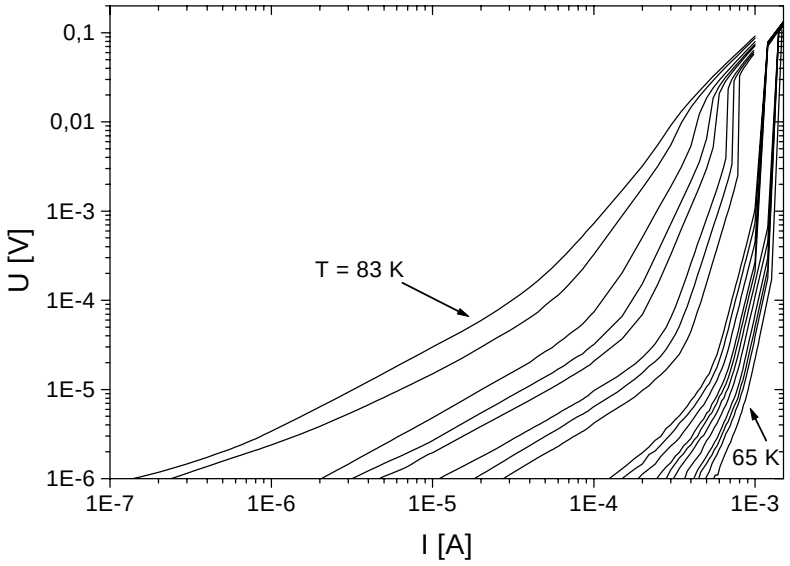

Abbildung 3.10: *Isotherme U/I-Kennlinien einer 200 nm breiten Brücke (SYF47) in doppelt-logarithmischer Auftragung in einem Temperaturintervall von 65 K bis 83 K.*

Ein Mechanismus, der die Bewegung der Vortices behindert, ist durch das Haften der Vortices an Defekten und normalleitenden Ausscheidungen gegeben. Anhand des Energiegewinns beim Anlagern eines Vortex an ein Haftzentrum kann ein Haftpotential $U_H(T, B, j)$ definiert werden. Dieses Haftpotential wird bei endlichen Strömen überlagert vom Potential der Lorentzkraft, so daß sich die Transporteigenschaften abhängig von der Temperatur und der Stromstärke in verschiedene Bereiche einteilen lassen : [And62, And64b]

- Bei kleinen Strömen und einer hohen Temperatur nahe T_c können die Vortices die Potentialmulden der Haftzentren nur über thermisch aktivierte Prozesse verlassen (*TAFF = thermally assistet flux flow*). Aufgrund des diffusiven Charakters der Vortexbewegung kommt es zu linearen Kennlinien.
- Beim Übergang zu höheren Transportströmen wird durch die Lorentzkraft der Vortexbewegung eine Vorzugsrichtung aufgeprägt. In diesem Kriech-Limit (*flux creep*) werden nichtlineare Kennlinien beobachtet.
- Erst bei hohen Transportströmen dominiert die Lorentzkraft gegenüber den Haftpotentialen, so daß ein freies Fließen der Vortices (*flux flow*) beobachtet wird. In diesem Regime wird der Widerstand annähernd stromunabhängig, so daß die Kennlinien ebenfalls linear sind.

Dieser S-förmige Kennlinienverlauf mit einer Krümmung ≥ 0 erlaubt somit streng genommen keinen verlustfreien Stromtransport bei endlichen Temperaturen. Zwar sinkt der Widerstand des thermisch aktivierten Flußhüpfens entsprechend einem Arrhenius-Verhalten $\propto \exp(-U_H/k_BT)$ exponentiell mit sinkender Temperatur, jedoch bleibt der differentielle Widerstand $\mathrm{d}E/\mathrm{d}j$ im Limit $j \to 0$ endlich.

Treten dagegen im Supraleiter viele statistisch verteilte schwache Haftzentren auf, eine Bedingung die in Hoch-T_c Dünnfilmen meistens erfüllt ist, so wird bei einer Temperatur T_g ein Phasenübergang zweiter Ordnung in einen Glaszustand des Flußliniengitters vorhergesagt [Fis89, Fis91] und beobachtet [Koc89, Yam94, Li95]. Charakteristisch für den Glaszustand ist eine Stromabhängigkeit der Haftpotentiale der Form

$$U_H(j) \propto \left(\frac{1}{j}\right)^{\mu}, \quad \text{mit } \mu > 0. \tag{3.12}$$

Durch diesen Potentialverlauf divergieren die Barrieren im Limit $j \to 0$, so daß (außer in Form von Tunnelvorgängen) keine Dissipation durch Vortexbewegung mehr erfolgen kann. Der differentielle Widerstand verschwindet somit für $j \to 0$ und die Krümmung der Kennlinien wird negativ. Ein echter "kritischer" Strom im Sinne eines verlustfreien Stromtransportes läßt sich somit nur für $T < T_g$ definieren.

Ein Übergang in den Glaszustand wird in dem in Abbildung 3.10 dargestellten Temperaturintervall im Gegensatz zu breiten Brücken [Här97] nicht beobachtet. Anhand des Verlaufs der Kennlinien ist zu vermuten, daß T_g in den Nanobrücken deutlich reduziert ist und bei tieferen Temperaturen beobachtbar sein könnte. Experimentell ist dieser Bereich im Fall der Nanobrücken jedoch sehr schwer zugänglich. Der Grund ist die oben erwähnte Zunahme thermischer Heizeffekte bei tiefen Temperaturen. In Verbindung mit den immer steiler werdenden Kennlinien ist es extrem schwierig, einen Meßbereich zu finden, in dem die Struktur nicht durch zu hohe Spannungen bzw. thermische Leistung zerstört wird. Kommt es zur Ausbildung eines Hot-Spot, so wird die gesamte Leistung über den normalleitenden Bereich dissipiert. Durch die hohen kritischen Stromdichten bei niedrigen Temperaturen reicht die am Hot-Spot dissipierte Leistung aus, um die Brücke lokal zu zerstören. Eine Messung müßte also bereits vor der sprungartigen Ausbildung eines Hot-Spot abgebrochen werden. Erschwerend kommt jedoch hinzu, daß die exakte Größe von I^* aufgrund von thermischen Fluktuationen nur schwer vorherzusagen ist.

3.3.4 Der kritische Strom

Eine weitere Größe, die Aufschluß über den Dissipationsmechanismus geben kann, ist der kritische Strom I_c als Funktion der Temperatur. Um I_c zu definieren, wird im allgemeinen

ein Spannungs- oder Feldstärkekriterium von 1 μV bzw. 1 μV/cm gewählt. Wie erwähnt hat I_c nur bei negativ gekrümmten Kennlinien die Bedeutung eines "echten" Suprastroms. In dieser Arbeit wird dagegen durchgehend ein Spannungskriterium von 1 μV verwendet und I_c damit auch für $T > T_g$ definiert. Um eine geometrieunabhängige Größe zu erhalten, wird das so gewonnene I_c auf die Stromdichte j_c umgerechnet. Dabei wird angenommen, daß j_c auf der Querschnittsfläche der Brücke konstant ist und an der schmalsten Stelle gemessen wird.

Die Temperaturabhängigkeit von j_c läßt sich für Strukturen, deren Transporteigenschaften durch Vortexbewegung bestimmt werden, nahe T_c durch ein kritisches Verhalten der Form

$$j_c(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\alpha} \tag{3.13}$$

beschreiben. Der Exponent α hat in breiten Strukturen ($b \gg \lambda$) typischerweise einen Wert von 3/2. Dieser Exponent wird von der Ginzburg-Landau Theorie für die Paarbrechungs-Stromdichte vorhergesagt. Sie ergibt sich aus der Bedingung, daß die kinetische Energie der Cooper-Paare größer wird als die Bindungsenergie und damit Paarbildung nicht mehr bevorzugt wird. Aufgrund der oben beschriebenen Flußschlauchbewegung wird dieser kritische Strom im Experiment jedoch nicht erreicht. Bereits bei einer deutlich niedrigeren Stromdichte werden die Haftpotentiale der Flußschläuche überwunden und Dissipation setzt ein. Für diese "Depinningstromdichte" wird im allgemeinen ebenfalls ein Exponent von $\alpha = 3/2$ beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Haftpotentiale $U_H(T, B)$ hängt jedoch von der Art der Haftzentren ab und variiert somit zwischen unterschiedlichen Proben. Daher werden im Experiment auch Abweichungen vom Wert 3/2 beobachtet und ein Wert zwischen $\alpha \geq 1$ und $\alpha \leq 2$ gemessen.

Grundsätzlich besteht bei der Bestimmung von α das Problem der Wahl des Parameters T_c [Hub93, Här97]. Besonders wenn $j_c(T)$ nur in einem Bereich nahe T_c bestimmt wird, hängt der Absolutwert von α signifikant von T_c ab. Im allgemeinen wird T_c daher ebenfalls als freier Parameter angenommen und aus der mathematisch besten Anpassung an Gleichung (3.13) gewonnen. Der auf diese Weise erhaltene Wert wird anschließend mit dem Verlauf der U/I-Kennlinien bzw. dem $R(T)$-Verhalten verglichen. Es zeigt sich, daß in unmodifizierten breiten Strukturen, die der Vortexbewegung unterliegen, dieses T_c mit dem Einsetzen einer meßbaren Dissipation im $R(T)$-Verhalten gut übereinstimmt. Dieses Verhalten wird in Abbildung 3.11 am Beispiel einer 1 μm breiten Brücke in adiabatischer Geometrie (SYF52) verdeutlicht. Aus der Anpassung an Gleichung (3.13) werden für die freien Parameter $\alpha = 1,1$ und $T_c = 82,3$ K bestimmt, während in $R(T)$ meßbare Dissipa-

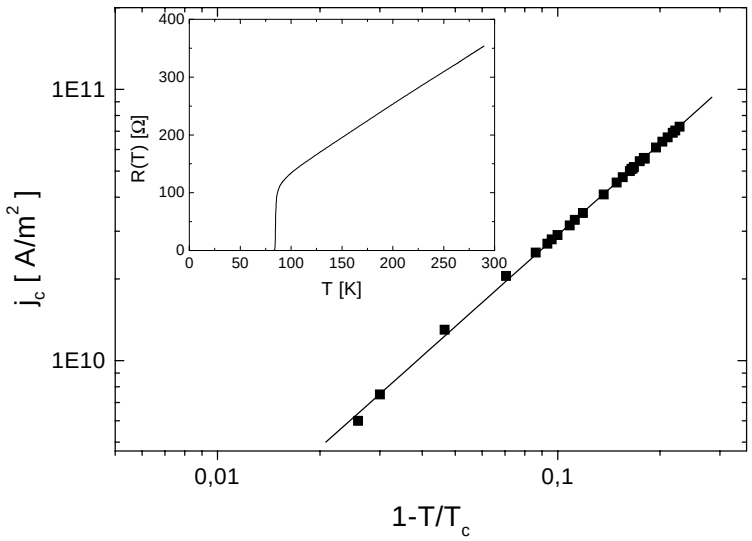

ABBILDUNG 3.11: *$j_c(T)$ einer 1 µm breiten Brücke (SYF52) in doppelt-logarithmischer Darstellung. Einschub: $R(T)$ der selben Struktur.*

tion bei 82,8 K einsetzt. Anhand der doppelt-logarithmischen Darstellung von Abbildung 3.11 ist erkennbar, daß sich $j_c(T)$ über den gesamten gemessenen Temperaturbereich mit einem einzigen α beschreiben läßt.

Dieses Verhalten der breiten Strukturen unterscheidet sich deutlich von den Ergebnissen, die an schmalen Brücken in einem vergleichbaren Temperaturintervall gewonnen wurden. Im Gegensatz zu Abbildung 3.11 läßt sich der Verlauf von $j_c(T)$ von schmalen Brücken nicht mit einem kritischen Exponenten nach Gleichung (3.13) beschreiben. Wird ein Ansatz der Form (3.13) gewählt und $j_c(T)$ in entsprechender Skalierung doppelt-logarithmisch aufgetragen, so wird deutlich, daß kein einheitliches α über den gemessenen Temperaturbereich existiert. Am Beispiel einer 240 nm breiten Brücke (SYF51) ist dieses Verhalten ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Der Parameter T_c ist in diesem Fall festgelegt durch die Temperatur, bei der meßbare Dissipation in $R(T)$ einsetzt (83,2 K). Während $j_c(T)$ nahe T_c durch $\alpha = 2$ beschrieben werden kann, ergibt sich für tiefere Temperaturen ein Wert von $\alpha = 4$. Werden dagegen alle Parameter frei angepaßt, so erhält man ein T_c von 92,2 K sowie $\alpha = 9,5$. Diese Werte sind physikalisch nicht mehr sinnvoll, da das so gewonnene T_c bereits über dem optimalen T_c von YBCO liegt und α nicht mehr in den für Vortexbewegung vorhergesagten Bereich fällt.

Im Gegensatz zu dem in Gleichung (3.13) beschriebenen Verhalten hat $j_c(T)$ in den Nanobrücken eher einen exponentiellen Verlauf. Ein exponentielles Verhalten, welches durch

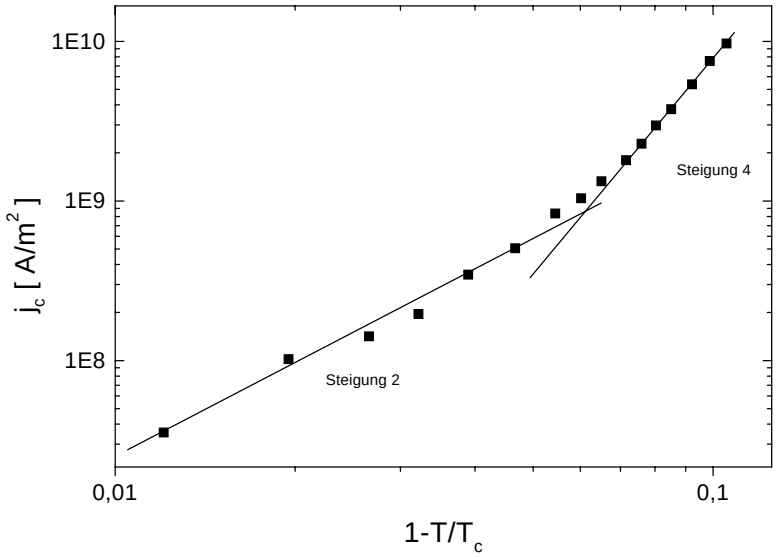

ABBILDUNG 3.12: *$j_c(T)$ einer 240 nm schmalen Brücke (SYF51) in doppelt-logarithmischer Auftragung. Die Steigung der beiden Geraden entspricht α aus Gl. (3.13).*

einen kritischen Exponenten von $\alpha = 2$ nahe T_c angenähert werden kann, wird unter anderem aus der SNS-Theorie für den Fall der Unterdrückung des Ordnungsparameters an der SN-Grenzfläche vorhergesagt (*soft boundary conditions*) [dG64]. Ein Rückschluß auf SNS-Kopplung einzig aus dem $j_C(T)$-Verlauf nahe T_c ist jedoch nicht vertretbar, da sowohl das Problem der exakten Bestimmung von T_c als auch thermische Fluktuationen die Interpretation der Daten erschweren [Del96]. Hinzu kommt, daß in den hier untersuchten Strukturen kein kritischer Strom im Sinne eines RSJ-Verhaltens beobachtet wurde. Eine Interpretation von $j_c(T)$ im Rahmen der Vortexbewegung liegt deshalb näher. Da I_c über ein Spannungskriterium auch für $T > T_g$ definiert wurde (s.o.) und somit den Bereich der thermisch aktivierten Flußhüpfens mit einschließt, ist ein sinnvoller exponentieller Ansatz durch ein Arrhenius-Verhalten der Form

$$I_c = \frac{U_c}{R_{\mathrm{TAFF}}} \propto \frac{1}{\exp\left(-U_H(I)/k_B T\right)} \tag{3.14}$$

gegeben. $U_H(I)$ ist das (evtl. stromabhängige) Haftpotential der Flußschläuche. Abbildung 3.13 zeigt $I_c(T)$ in Arrhenius-Auftragung ($\log R$ vs. $1/T$) und verdeutlicht, daß bis auf Abweichungen sehr nahe an T_c der Temperaturverlauf von I_c über thermisch aktivierte Prozesse interpretiert werden kann.

Die Ursache für das Auftreten thermisch aktivierter Flußschlauchbewegung in einem Temperaturbereich, der größer als in breiten Brücken ist, liegt in der deutlich reduzierten Glasübergangstemperatur T_g begründet. Während in breiten Strukturen der Glasüber-

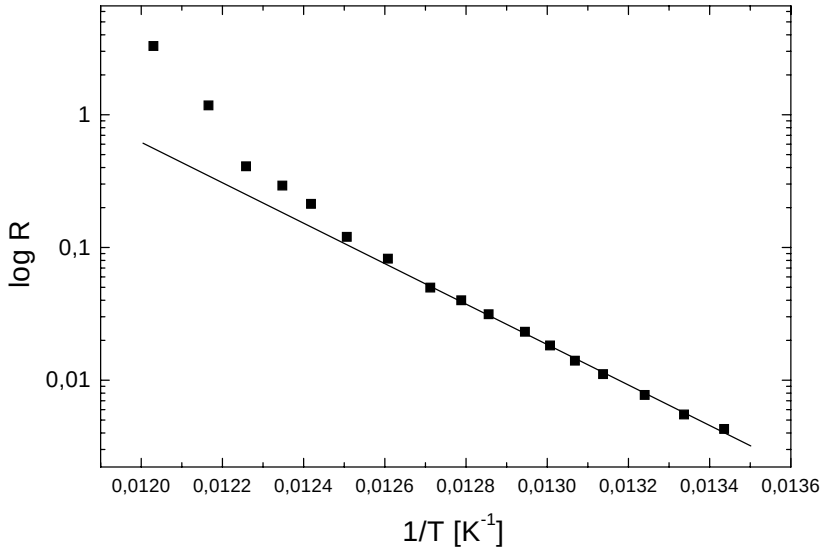

ABBILDUNG 3.13: *Arrhenius-Auftragung von $R_c(T) = U_c/I_c$ einer 240 nm breiten Brücke (SYF51). Die Gerade stellt den erwarteten Verlauf für thermisch aktivierte Prozesse dar.*

gang bei $T_g = 0,96\ T_C$ beobachtet wurde [Xia96b, Här97], ist in den Nanobrücken selbst bei $T = 0,76\ T_c$ keine Krümmungsänderung der Kennlinien meßbar. Ein theoretisches Modell für die Reduzierung von T_g in schmalen Strukturen existiert bisher noch nicht.

Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen von thermisch aktivierten Prozessen liefert die Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes. Dazu wird bei einer konstanten Temperatur ($T = 74$ K) ein externes Magnetfeld parallel zur c-Achse angelegt und I_c anhand des 1 μV Spannungskriteriums bestimmt. Der Verlauf von $j_c(B)$ ist in Abbildung 3.14 dargestellt. In der semilogarithmischen Darstellung ist deutlich der exponentielle Verlauf von $j_c(B)$ bei höheren Feldstärken (> 1 T) zu erkennen. Eine exponentielle Feldabhängigkeit ist von verschiedenen Gruppen an YBCO-Filmen beobachtet und im Rahmen thermisch aktivierter Flußbewegung erklärt worden [Neu90, Qiu91, Rie93]. Insbesondere zeigt Abbildung 3.14 einen glatten Verlauf und keine periodische Modulationen wie sie für Josephson-Kontakte erwartet werden. Die Modulationsperiode im Falle der Josephson-Kopplung entspricht einem magnetischen Flußquant Φ_0. Bei einer Brückenbreite b von 240 nm und einer Kopplungslänge l von 100 nm muß bei Annahme einer homogenen Feldverteilung ein Magnetfeld von $B = \Phi_0/(bl) \approx 0,09$ T angelegt werden, damit ein Flußquant in den Kontakt eindringt. In keiner der untersuchten Nanobrücken konnte jedoch eine in B äquidistante Modulation von $j_c(B)$ beobachtet werden. Somit liefern auch die Magnetfeldmessungen keinen experimentellen Hinweis auf vorhandene Josephson-Kopplung.

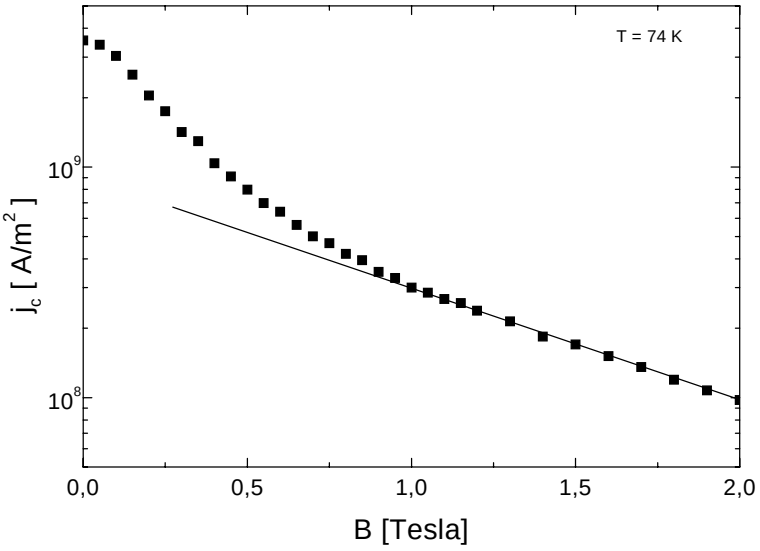

ABBILDUNG 3.14: *Isotherme Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte einer 240 nm breiten Brücke (SYF51). Das Magnetfeld verläuft parallel zur c-Achse.*

3.4 Vortex-Instabilitäten

Der Dissipationsmechanismus der Nanobrücken kann somit eindeutig auf die Bewegung von Abrikosov-Flußschläuchen zurückgeführt werden. Es wird keine Josephson-Kopplung beobachtet, die auf eine vorhandene N oder S' Barrierenschicht schließen läßt. Somit müssen die Spannungssprünge, die bei der Sprungstromstärke I^* auftreten, im Rahmen eines Vortexmodells erklärt werden und lassen sich nicht z.B. als Selbstresonanzen von Josephson-Kontakten begründen. Zunächst ist jedoch zu diskutieren, ob die Spannungssprünge durch einen trivialen Selbstheizeffekt verursacht werden können. In diesem Fall wäre die Joulsche Wärme, die durch die Dissipation sich bewegender Vortices erzeugt wird, ausreichend, um die Brücke lokal auf eine Temperatur $T > T_c$ zu erwärmen. Die Ausbildung dieses Hot-Spot würde als deutlicher Spannungsanstieg zu beobachten sein, da der gesamte Strom nun über den normalleitenden Bereich mit Widerstand R_N fließt. Die oben durchgeführte Abschätzung der Dissipationslänge für $I > I^*$ (Abschnitt 3.3.3) legt die Annahme nahe, daß der schmale Brückenbereich nach dem Sprung normalleitend geworden ist. Diese Beobachtung erlaubt jedoch noch keinen zwingenden Schluß auf einen thermischen Effekt als Ursache der Sprünge.

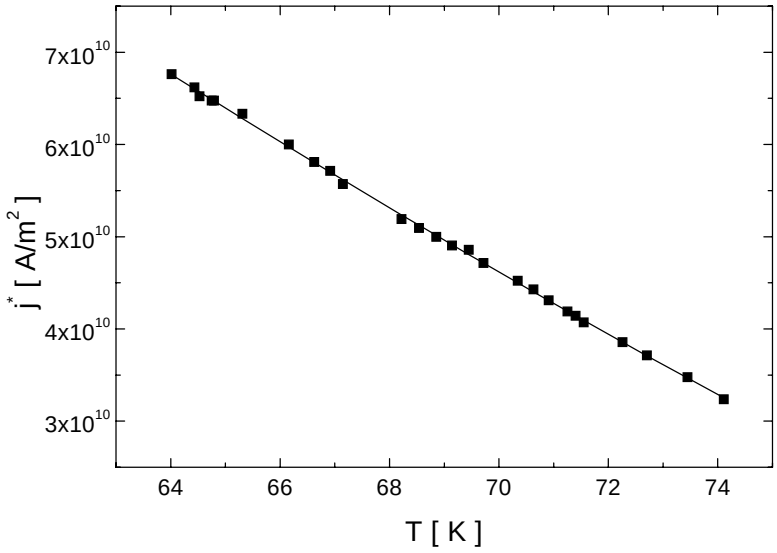

ABBILDUNG 3.15: *Sprungstromdichte j^* einer 210 nm breiten Brücke (SYF27) als Funktion der Temperatur. $j^*(T) \propto (1 - T/T_c)^{1,2}$ mit $T_c = 87$ K.*

3.4.1 Die Sprungstromdichte

Aufschluß über den Mechanismus der Sprünge kann das Temperaturverhalten der Sprungstromdichte j^* geben. Da es sich hierbei um ein kritisches Phänomen handelt, welches an der Stelle mit der höchsten Stromdichte auftritt, gibt $j^*(T)$ das Verhalten der eigentlichen Schmalstelle wieder. Aus dem Hot-Spot Modell folgt für den minimalen Strom, der nötig ist, um einen Hot-Spot durch Selbstheizung aufrecht zu erhalten [Sko74, Gur87]

$$j_m = \left[\frac{hT_c}{\rho d}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right]^{1/2} \tag{3.15}$$

wobei h der Wärmetransferkoeffizient und d die Dicke des Filmes sind. Der kritische Strom des Hot-Spot Modells folgt somit einem Temperaturverhalten nach Gleichung (3.13) mit einem kritischen Exponenten $\alpha = 1/2$. Diese theoretische Vorhersage steht im Gegensatz zu dem beobachteten Temperaturverhalten, welches in Abbildung 3.15 dargestellt ist. $j^*(T)$ läßt sich mit einem Exponenten $\alpha = 1,2$ und einem T_c von 87 K anpassen. Das aus der Anpassung gewonnene T_c entspricht dabei dem T_c(on), der Temperatur, bei der in der $R(T)$-Kurve eine Abweichung von 10 % gegenüber dem normalleitenden Verlauf auftritt. Das Temperaturverhalten zeigt also deutliche Abweichung gegenüber dem Hot-Spot Verhalten, so daß ein nicht-thermischer Mechanismus als Ursache für die Spannungssprünge angenommen werden kann.

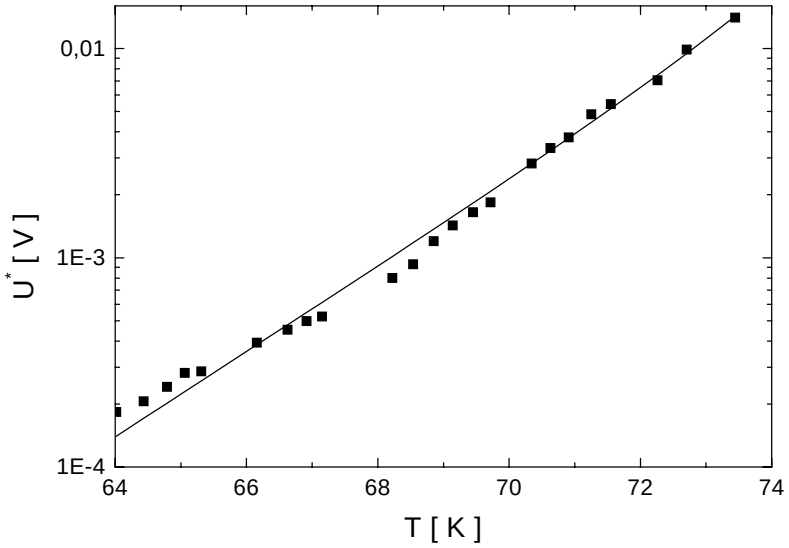

ABBILDUNG 3.16: *Kritische Spannung U^* als Funktion der Temperatur in Arrhenius-Auftragung. Die Anpaßkurve entspricht der Vorhersage der LO-Theorie.*

Einen weiteren Hinweis auf einen nicht-thermischen Effekt liefert die Beobachtung, daß für $j \leq j^*$ keine Hysterese der Kennlinien beobachtet wird, unabhängig von der gewählten Stromschrittweite und der Meßgeschwindigkeit. Eine lokale Probenerwärmung ist somit für $j \leq j^*$ nicht meßbar. Außerdem nimmt die Spannung U^*, die unmittelbar vor dem Sprung abfällt, und somit auch die dissipierte Leistung $P^* \equiv U^* \cdot I^*$ exponentiell mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Die Anpaßkurve entspricht dem von der Larkin-Ovchinnikov Theorie vorhergesagten Verlauf von $U^*(T)$ (s.u.).

Die Beobachtung einer starken Zunahme der kritischen dissipierten Leistung P^* mit steigender Temperatur steht in deutlichem Widerspruch zu dem erwarteten Verhalten eines thermischen Effektes. Nach dem Hot-Spot Modell nimmt die Leistung, die nötig ist um einen Hot-Spot zu erzeugen, in erster Näherung linear in $(T_c - T)$ ab [Gur87]. Je näher die Temperatur T_c erreicht, desto geringer ist somit die notwendige Heizleistung, mit der ein Teil der Probe auf eine Temperatur $T > T_c$ erwärmt wird. Im Gegensatz dazu steigt die Leistung P^*, die stabil (d.h. ohne Spannungssprung) durch die Nanobrücken transportiert werden kann, exponentiell mit steigender Temperatur an und erreicht bei T_c ihren größten Wert. Ein thermischer Effekt als Ursache der Spannungssprünge läßt sich somit ausschließen.

3.4.2 Die Larkin-Ovchinnikov Theorie

Im Rahmen der Theorie der Vortexbewegung haben Larkin und Ovchinnikov einen nichtlinearen Effekt einer elektronischen Instabilität bei hohen Vortexgeschwindigkeiten vorhergesagt [Lar76]. Sie berechneten die Nicht-Gleichgewichtverteilungsfunktion der Quasiteilchen eines Vortexkerns unter dem Einfluß eines durch die Vortexbewegung verursachten elektrischen Feldes. Bei hohen Vortexgeschwindigkeiten werden die Quasiteilchenzustände zu höheren Energien verschoben, so daß Quasiteilchen den Vortexkern, der eine Art Potentialwall darstellt, verlassen können. Als Folge des Austritts von Quasiteilchen wird der Durchmesser des Vortexkerns kleiner. Die geschwindigkeitsabhängige Größe ergibt sich als

$$\xi^2(v) = \frac{\xi^2(0)}{\left[1 + (v/v^*)^2\right]} \tag{3.16}$$

wobei $\xi(0)$ durch den Ausdruck

$$\xi^2(0) = \frac{\pi D}{8(T_c - T)} \tag{3.17}$$

gegeben ist. $D = 1/3(v_F l)$ ist dabei die Diffusionskonstante für Quasiteilchen mit Fermigeschwindigkeit v_F und mittlerer freier Weglänge l. Die kritische Geschwindigkeit v^* errechneten Larkin und Ovchinnikov als

$$(v^*)^2 = \frac{D\sqrt{14\zeta(3)}\sqrt{1 - T/T_c}}{\pi\tau_i} \tag{3.18}$$

wobei ζ die Riemann-Zetafunktion und τ_i die inelastische Streuzeit sind. Die Viskosität der fließenden Vortexmaterie ist nun durch den Zusammenhang

$$\eta(v) = \eta(0)\frac{\xi^2(v)}{\xi^2(0)} \tag{3.19}$$

gegeben. Die Reibungskraft $F = \eta \cdot v$ hat also bei der kritischen Geschwindigkeit v^* ein Maximum. Bei einer weiteren Erhöhung der Geschwindigkeit nimmt F ab, so daß die Vortices schneller fließen können. Diese Beschleunigung führt jedoch zu einer weiteren Abnahme der Reibungskraft usw... Bei v^* kommt es somit zu einer elektronischen Instabilität, die sich als Spannungssprung in der U/I-Kennlinie beobachten läßt.

Eine anschauliche Erklärung der Instabilität kann man durch die Betrachtung der beteiligten Zeitskalen erhalten. Während sich ein Vortex in einen supraleitenden Bereich hineinbewegt, müssen aufgrund des reduzierten Ordnungsparameters im Vortexkern Quasiteilchen in supraleitende Cooperpaare und umgekehrt umgewandelt werden. Diese

Umwandlung geschieht nur auf einer endlichen Zeitskala, gegeben durch die inelastische Streuzeit τ_i. Werden die Vortices zu schnell, kann keine vollständige Umwandlung der Quasiteilchen mehr erfolgen, so daß der Vortexkern kleiner wird. Entsprechend nimmt die viskose Reibungskraft, die dem Vortex entgegen wirkt, ab.

Experimentell läßt sich v^* aus den U/I-Kennlinien extrahieren. Bezeichnet U^* die gemessene Spannung kurz vor dem Auftreten der Instabilität, so ergibt sich v^* nach Gleichung (3.11) auf Seite 52 über den Zusammenhang

$$v^* = \frac{U^*}{BL}, \tag{3.20}$$

wobei L die Länge ist, über die die Spannung U^* abfällt. B ist das von außen angelegte Magnetfeld. Mit Hilfe von Gleichung (3.18) kann aus v^* die inelastische Streuzeit τ_i berechnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit von τ_i kann unter der Annahme inelastischer Elektron-Elektron Streuung über die Dichte n_q der Quasiteilchen abgeschätzt werden und hat die Form [Doe94]

$$\frac{1}{\tau_i} \propto n_q^2 \propto \exp(-4\Delta(T)/k_B T), \tag{3.21}$$

wobei $\Delta(T)$ die Energielücke ist. Mit der Temperaturabhängigkeit der BCS-Theorie $\Delta(T)$ $\propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ für $T \approx T_c$ [Tin96b] und mit den Gleichungen (3.18) und (3.20) ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit für v^* bzw. U^* der Form [Xia96b]

$$v^*, U^* \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/4} \exp\left[\alpha \frac{(1 - T/T_c)^{1/2}}{T}\right], \tag{3.22}$$

wobei α eine Proportionalitätskonstante ist. In Abbildung 3.16 auf Seite 61 ist die Anpassung dieses Temperaturverhaltens an das gemessene U^* dargestellt. Im wesentlichen folgt die gemessene Kurve der theoretischen Vorhersage. Die beobachteten Abweichungen können darauf zurückzuführen sein, daß die Messung im Eigenfeld erfolgte und damit die Annahme eines temperaturunabhängigen B-Feldes nicht vollständig erfüllt ist.

In der Larkin-Ovchinnikov (LO) Theorie sind v^* und τ_i feldunabhängige Größen. Allerdings beruht die Theorie auf der Annahme, daß entstehende Wärme sehr effektiv abgeleitet wird. Unter dieser Bedingung ist die Phononentemperatur ebenfalls feldunabhängig. Erfolgt die Wärmeleitung jedoch nur auf einer endlichen Zeitskala, entspricht die effektive Temperatur der Phononentemperatur und wird zu einer feldabhängigen Größe [Lar76]. Eine entsprechende Modifikation der LO-Theorie nahmen deshalb Bezuglyj und Shklovskij (BS) vor [Bez92]. Sie berechneten die Selbstheizeffekte der Quasiteilchen bei endlicher

Wärmeabfuhr. Angenommen wird dabei ein zweistufiger Prozeß, in dem zunächst Energie von Quasiteilchen an Phononen im Film und anschließend an das Substrat abgegeben wird. Ist der Film dick genug, so kann ein Phonon reabsorbiert werden. In diesem Fall ist die effektive Temperatur T^* der Quasiteilchen gleich der Phononentemperatur und höher als die Badtemperatur T.

Aus der BS-Theorie läßt sich die Feldabhängigkeit von v^* und damit von τ_i berechnen [Bez92, Xia98b]. Während für kleine Magnetfelder v^* deutlich mit steigendem B-Feld abnimmt, ergibt sich für größere Felder eine Sättigung von v^* auf einen feldunabhängigen Wert. Messungen an $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (BSCCO) Filmen liefern eine gute Übereinstimmung mit der BS-Theorie [Xia98b]. BSCCO ist besonders gut zur Überprüfung der LO/BS-Theorie geeignet, da aufgrund des kleinen Irreversibilitätsfeldes über einen großen Temperatur- und Magnetfeldbereich freies Flußlinienfließen beobachtet wird. Die Instabilitäten erfolgen somit aus dem Zustand des freien Fließens heraus, wie von der LO-Theorie vorhergesagt.

Im Gegensatz dazu wird an YBCO-Filmen sowohl in breiten Brücken als auch in den hier untersuchten Nanobrücken die Instabilität bereits im Kriech-Regime oder sogar im Vortexglaszustand beobachtet [Doe94, Xia96a, Xia96b, Xia98a], also in einem Limit, in dem die Vortices noch dem Einfluß der Haftpotentiale unterliegen. Eine theoretische Beschreibung der Instabilitäten in YBCO muß daher mit einer modifizierten Form der LO-Theorie erfolgen, welche den Einfluß der Haftpotentiale berücksichtigt.

Experimentell wird in breiten YBCO-Brücken beobachtet, daß die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Sprungstromdichte j^* und der über ein Spannungskriterium definierten kritischen Stromdichte j_c identisch sind [Xia96a, Xia96b]. Das Ergebnis wird dahingehend interpretiert, daß unabhängig der zugrundeliegenden Vortexdynamik bei Erreichen der kritischen Vortexgeschwindigkeit eine Instabilität auftritt. Da im Falle des YBCO die Instabilität nahe der Depinning-Stromdichte beobachtet wird, erscheint eine vergleichbare Temperatur- und Feldabhängigkeit von $j^*(T,B)$ und $j_c(T,B)$ als naheliegend.

Im Gegensatz dazu zeigen die Nanobrücken einen deutlich anderen Verlauf von $j^*(T)$ im Vergleich zu $j_c(T)$. Wie in Abbildung 3.15 gezeigt wurde, folgt $j^*(T)$ einem kritischen Verhalten nach Gleichung (3.13) mit Exponenten $\alpha = 1,2$, während $j_c(T)$ den in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 dargestellten exponentiellen Verlauf thermisch aktivierter Prozesse folgt. Bei diesem Vergleich sollte jedoch beachtet werden, daß im Gegensatz zu den breiten Brücken j_c und j^* in einem jeweils anderen Regime der Vortexbewegung liegen. Während j_c nach dem 1 μV Kriterium in den Bereich thermisch aktivier-

ten Flußschlauchhüpfens fällt (s. Abschnitt 3.3.4), erfolgen die Instabilitäten bei höheren Stromstärken im Kriech-Regime (Abbildung 3.10). Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten liegt somit in der starken Reduzierung der Glasübergangstemperatur T_g, durch die die thermisch aktivierte Vortexbewegung auf einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt wird. Es ist zu vermuten, daß $j_c(T)$ für $T < T_g$ ebenfalls einem kritischen Verhalten mit Exponent 1,2 folgt, da in diesem Temperaturbereich j_c und j^* in das selbe Regime der Vortexbewegung fallen. Aufgrund der oben erwähnten experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung im Bereich $T < T_g$ kann diese Vermutung hier jedoch nicht überprüft werden.

Der Verlauf der U/I-Kennlinien vor dem Sprung läßt sich aus der LO-Theorie berechnen und folgt der Beziehung [Doe94]

$$I - I_c = \frac{1}{R_f}\left[\frac{U}{1+(U/U^*)^2} + U\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}\right] \tag{3.23}$$

wobei R_f der Widerstand des Flußlinienfließens ist. Wird die Spannung U nach Gleichung (3.23) skaliert und gegen I aufgetragen, so müßte sich vor der Instabilität eine Gerade ergeben. Abbildung 3.17 zeigt eine entsprechende Auftragung einer Kennlinie im Eigenfeld bei $T = 75,7$ K. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem theoretischen Verlauf der LO-Theorie. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an breiten Brücken [Xia96b] wird

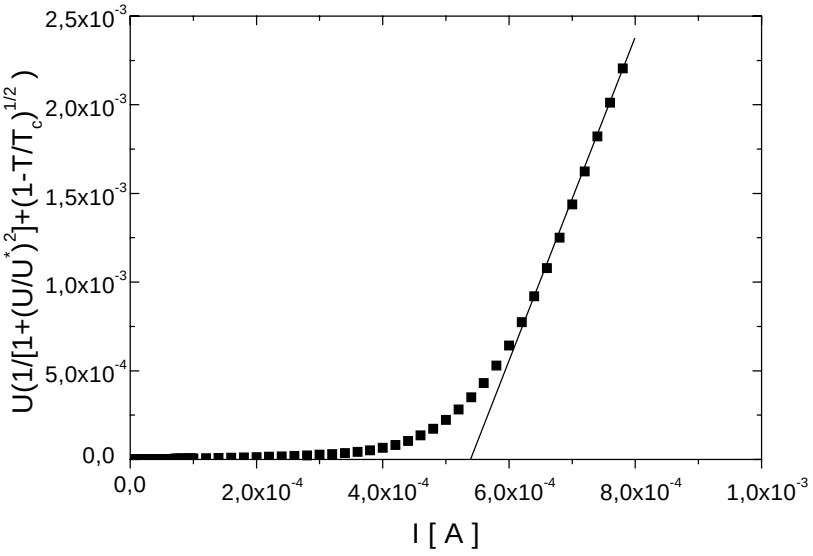

Abbildung 3.17: *Skalierte U/I-Kennlinie vor der Instabilität im Eigenfeld. Die Gerade entspricht dem Verlauf der LO-Theorie.*

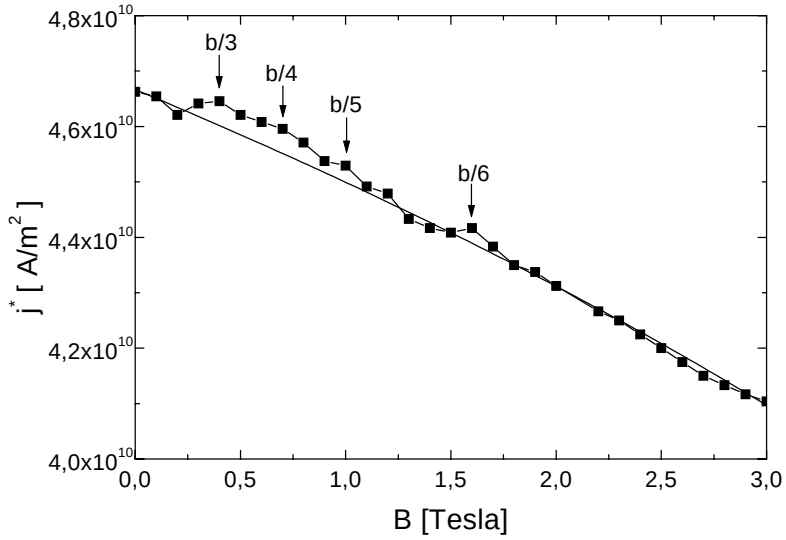

ABBILDUNG 3.18: *Magnetfeldabhängigkeit der Sprungstromdichte j^* (SYF51). Das Magnetfeld ist parallel zur c-Achse und damit senkrecht zur Stromrichtung orientiert. Die Pfeile markieren die Felder, bei denen der Vortexabstand kommensurabel zur Brückenbreite b ist.*

bei niedrigen Stromstärken eine deutliche Abweichung von der LO-Theorie beobachtet, während nahe der Instabilität die Kennlinie gut dem theoretischen Verlauf folgt. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der oben getroffenen Aussage, daß die LO-Theorie für das Regime des freien Flußlinienfließens aufgestellt wurde, während in YBCO die Instabilitäten bereits im Kriech-Regime auftreten. Die Flußschläuche unterliegen somit im Gegensatz zur Annahme der Theorie dem Einfluß der Haftpotentiale. Dieser Einfluß ist um so größer, je kleiner die angelegte Stromdichte ist, da bei kleinen Stromdichten das Haftpotential gegenüber dem Potential der Lorentzkraft dominiert. Dementsprechend kann eine zunehmende Abweichung von der Theorie bei kleineren Stromstärken erwartet werden.

3.4.3 Die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Größen

Die Magnetfeldabhängigkeit der Sprungstromdichte $j^*(B)$ ist in Abbildung 3.18 wiedergegeben. Das Magnetfeld ist parallel zur YBCO c-Achse und damit senkrecht zur Stromrichtung ausgerichtet. Nach Gleichung (3.10) bewegen sich die Vortices somit lateral durch die Brücke, senkrecht zur Stromrichtung. Gegenüber Messungen an breiten Brücken zeigt

$j^*(B)$ eine negative Krümmung und läßt sich mit einem Potenzgesetz der Form

$$j^*(B) \propto \left(1 - \frac{B}{B_0}\right)^{\alpha} \tag{3.24}$$

beschreiben. Für die Meßpunkte in Abbildung 3.18 erhält man bei freier Variation aller Parameter $\alpha = 1/4$ und $B_0 = 7,5$ Tesla. Diese Kurvenform unterscheidet sich somit deutlich von $j_c(B)$ (siehe Abbildung 3.14), wobei die oben in Zusammenhang mit $j_c(T)$ diskutierten Überlegungen bezüglich der unterschiedlichen Regime, in denen j_c und j^* definiert sind, hier ebenfalls zu berücksichtigen sind. $j^*(B)$ weicht jedoch nicht nur von $j_c(B)$ deutlich ab, sondern zeigt auch einen völlig anderen Verlauf als in breiten Brücken. Dort konnten sowohl $j_c(B)$ als auch $j^*(B)$ nach einem verallgemeinerten Modell des kritischen Zustandes [Xu90] der Form

$$j^*(T,B) = j^*(T) \times j^*(B) \propto \frac{1}{(1 + B/B_0)^{\alpha}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{3.25}$$

beschrieben werden [Xia96b, Xia96a]. Als typische Werte der Anpaßparameter ergaben sich $B_0 = 0,08$ Tesla und $\alpha = 0,36$. $j^*(B)$ zeigte außerdem eine deutlich stärkere Magnetfeldabhängigkeit, besonders bei kleinen Feldern. Während in breiten Brücken $j^*(0)/j^*(3$ Tesla$) \approx 4$ [Xia96b], ist in den Nanobrücken $j^*(3$ Tesla$)$ nur um $\approx 12\%$ niedriger als $j^*(0)$.

In Abbildung 3.18 ist deutlich zu erkennen, daß die gemessenen Werte bei bestimmten Magnetfeldern signifikant von der Anpaßkurven abweichen. Die Abweichung ist dabei deutlich größer, als die Schrittweite, mit der die jeweilige U/I-Kennlinie aufgenommen wurde. Im Gegensatz dazu zeigt $U^*(B)$ einen glatten Verlauf, wie in Abbildung 3.19 dargestellt. U^* wächst mit zunehmender Feldstärke und läßt sich durch ein Potenzgesetz der Form

$$U^*(B) = U_0^* + a \cdot B^{1,4} \tag{3.26}$$

beschreiben, wobei $U_0^* = 5,9 \cdot 10^{-4}$ V und $a = 2,8 \cdot 10^{-3}$ V/Tesla sind. Eine Erhöhung von $j^*(B)$ wird bei Feldstärken von 0.4 , 0.7, 1.0 und 1.6 Tesla beobachtet. Unter der Annahme eines Abrikosov-Gitters kann der Vortex-Vortex Abstand a bei den entsprechenden Feldstärken nach der Beziehung

$$a = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}} \approx 1,075 \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}} \tag{3.27}$$

ausgerechnet werden, wobei Φ_0 ein magnetisches Flußquant ist. Die Feldstärken, bei denen eine Erhöhung beobachtet wird, entsprechen Vortexabständen von 77, 58, 49 und 39 nm. Bei einer gemessenen Brückenbreite von $b = 240$ nm stimmen diese Abstände relativ

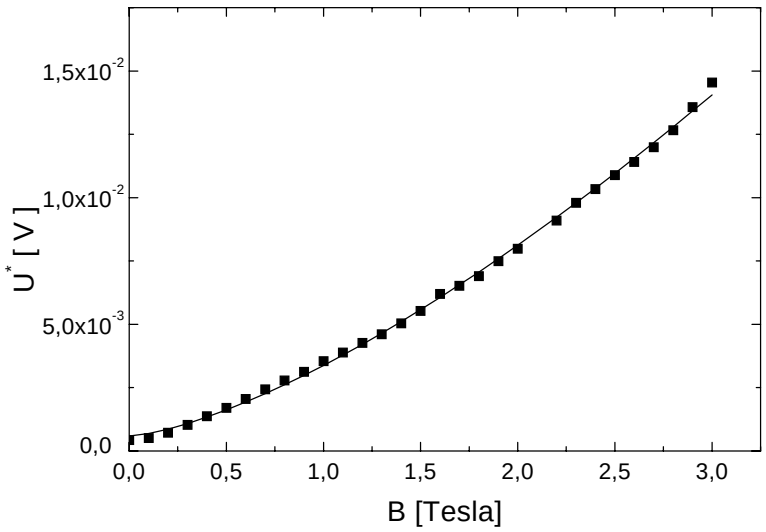

ABBILDUNG 3.19: *Kritische Spannung U^* einer 240 nm breiten Brücke (SYF51) als Funktion des Magnetfeldes. Die Anpaßgerade entspricht einer Potenzfunktion mit Exponenten 1,43.*

gut mit $b/3$, $b/4$, $b/5$ und $b/6$ überein. Lediglich die Überhöhung bei 1,2 Tesla kann keinem ganzzahligen Bruchteil zugeordnet werden. Ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte ist in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

$j^*(B)$ ist also gegenüber dem glatten Kurvenverlauf erhöht, wenn die Anzahl der Vortices in der Brücke um eins zunimmt. Diese Konfiguration scheint somit stabiler zu sein gegenüber dem Fall einer nicht ganzzahligen Anzahl von Vortices in der Brücke. Der Grund, warum die Erhöhung in $j^*(B)$ wesentlich deutlicher ist, als in $U^*(B)$ könnte darin liegen, daß j^* als kritisches Phänomen wesentlich lokaler die Eigenschaften des schmalsten Brückenbereiches wiedergibt. Die Instabilität tritt zuerst an der Stelle mit der höchsten Stromdichte und folglich mit der höchsten Lorentzkraft auf, da dort die Vortexgeschwindigkeit am größten ist. Im Gegensatz dazu fällt die Spannung U über den Brückenbereich ab, auf dem die kritische Stromdichte überschritten wurde. Dieser Bereich ist aufgrund der adiabatischen Geometrie nicht nur auf die schmalste Stelle der Brücke beschränkt. Dementsprechend werden Kommensurabilitätseffekte an der schmalsten Brückenstelle der Gesamtspannung aufmoduliert.

Eine Überhöhung des kritischen Stromes aufgrund geometrischer Kommensurabilität ist nicht nur für die Sprungstromdichte j^*, sondern auch für den kritischen Strom j_c zu

a/b	a [nm]	B_t [Tesla]	B_e [Tesla]
1/3	80	0,37	0,4
1/4	60	0,66	0,7
1/5	48	1,04	1,0
1/6	40	1,49	1,6

TABELLE 3.2: *Vergleich der theoretischen Feldstärken B_t mit den gemessenen Werten B_e für ganzzahlige Verhältnisse von Brückenbreite b und Vortexabstand a.*

erwarten. Wie bereits diskutiert, liegen aufgrund der Kennlinienform j_c und j^* in jeweils anderen Regimen der Vortexdynamik. Eine erhöhte Stabilität einer bestimmten Vortexanordnung sollte jedoch unabhängig der zugrunde liegenden Dynamik beobachtbar sein. Wie in Abbildung 3.14 gezeigt wurde, sind in $j_c(B)$ jedoch keine Kommensurabilitätseffekte direkt erkennbar. Ursache hierfür könnte der gegenüber j^* um einen Faktor von ≈ 10 kleinere Absolutwert von j_c sowie die wesentlich stärkere Magnetfeldabhängigkeit sein. Betrachtet man jedoch die Ableitung $\partial j_c/\partial B$ als Funktion des Magnetfeldes, so lassen sich die auch in j^* identifizierten Modulationen erkennen. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 3.20 wiedergegeben. Zusätzlich zu den ganzzahligen Bruchteilen der Brückenbreite lassen sich noch Strukturen bei halbzahligen Bruchteilen identifizieren. Diese Zwischenwerte wurden in $j^*(B)$ aufgrund der größeren Schrittweite in B bei niedrigen Feldern nicht aufgelöst. Lediglich die Erhöhung bei 1,2 Tesla ($\equiv b/5,5$) kann auch in $j^*(B)$ beobachtet werden.

Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß die Überhöhung des kritischen Stromes durch erhöhte Haftung der Flußschläuche an den Rändern der Brücke verursacht wird. Die Konfiguration der Vortices bei verschiedenen Kommensurabilitätsbedingungen unter der Annahme eines Abrikosov-Gitters ist in Abbildung 3.21 für die Fälle $a = b/3$ und $a = b/3,5$ skizziert. Eine Erhöhung des kritischen Stromes wird dann beobachtet, wenn sich möglichst viele Vortices gleichzeitig am Rand der Brücke aufhalten. Aufgrund der hexagonalen Geometrie des Abrikosov-Gitters ist diese Bedingung sowohl bei ganzzahligen als auch bei halbzahligen Vielfachen der Abrikosov-Gitterkonstanten erfüllt. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, daß es sich bei Abbildung 3.21 um ein statisches Abbild der Vortexanordnung zu einer bestimmten Zeit t_0 handelt. Aufgrund der Lorentzkraft bewegen sich die Vortices jedoch quer zur Brücke (senkrecht zur Stromrichtung). Eine erhöhte Haftung wird somit bei den Magnetfeldern beobachtet, bei denen *im zeitlichen Mittel* die meisten Vortices an den Rändern zu finden sind. Diese Bedingung ist jeweils bei den Kommensurabilitätsfeldern erfüllt.

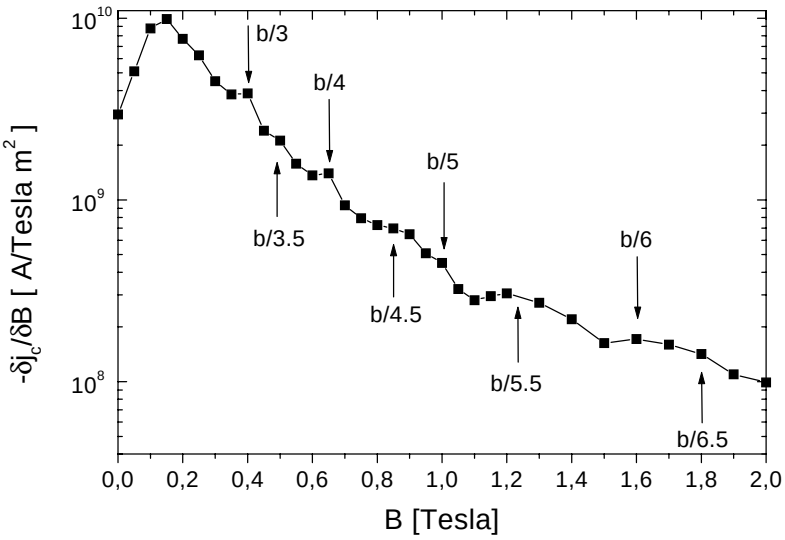

ABBILDUNG 3.20: *Negative Ableitung der kritischen Stromdichte $\partial j_c/\partial B$ einer $b = 240$ nm breiten Brücke (SYF51). Bei den markierten Feldern entspricht der Vortexabstand den angegebenen Kommensurabilitätsbedingungen.*

Die hier untersuchte Brücke fällt mit einer Breite $b = 240$ nm und einer Dicke $d = 100$ nm in das Regime der periodischen Vortexbewegung, da $\xi \ll b, d \ll \lambda_{eff}$ (siehe Abschnitt 2.4). Im Gegensatz zu der ursprünglichen Theorie von Aslamazov und Larkin werden die Vortices jedoch nicht durch das Eigenfeld der Stromdichte j erzeugt, sondern durch das extern angelegte Magnetfeld B. Der Anteil des Vektorpotentials A in der Gleichung des Suprastroms (Gleichung (2.23) auf Seite 31) kann somit nicht mehr vernachlässigt werden. Eine Erhöhung der Sprungstromdichte j^* bedeutet physikalisch eine Erhöhung der Lorentzkraft, die nötig ist, um die kritische Geschwindigkeit v^* zu erreichen. Bei den Kommensurabilitätsfeldern erfordert offensichtlich die erhöhte Haftung der Vortices eine höhere Lorentzkraft, um die Vortices auf die kritische Geschwindigkeit zu beschleunigen. Diese Haftung könnte durch eine attraktive Wechselwirkung des Brückenrandes verursacht sein, wie sie von Aslamazov und Larkin bereits im Eigenfeld berechnet wurde (erster Summand in Gleichung (2.26) auf Seite 32). Diese attraktive Wechselwirkung bleibt anscheinend auch im externen Magnetfeld bestehen, wobei die Vortex-Vortex-Abstoßung die Ausbildung eines Abrikosovgitters verursacht.

Während geometrische Barrieren für das Eindringen von Vortices in verschiedenen Geometrien berechnet wurden (eine Übersicht findet sich z.B. in [Bra95]), steht eine theoretische Beschreibung für die Dynamik von Vortices im externen Feld unter Einfluß eines

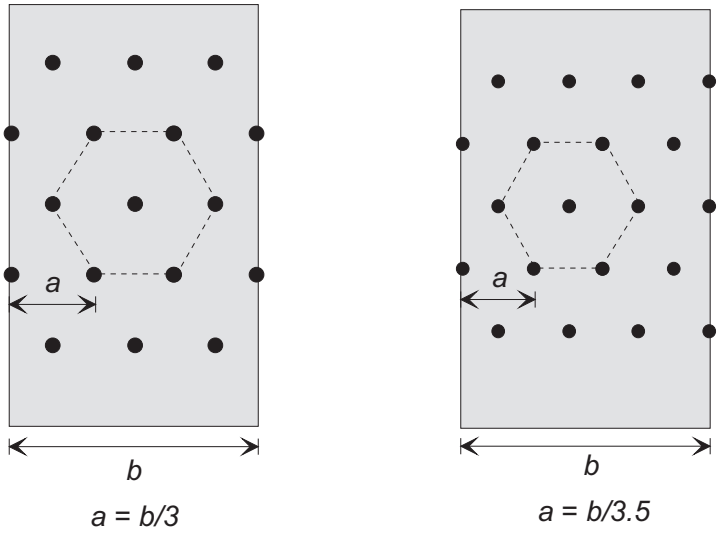

ABBILDUNG 3.21: *Anordnung der Vortices in einem hexagonalen Abrikosov-Gitter bei den Kommensurabilitätsfeldern mit* $a = b/3$ *und* $a = b/3,5$.

angelegten Transportstromes für Probendimensionen $\xi \ll b, d \ll \lambda_{eff}$ offensichtlich noch aus. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß auch durch den Ätzprozeß an den Rändern der Brücke in einer Schicht der Dicke $\gtrsim \xi$ eine erhöhte Defektdichte und damit eine bessere Haftung der Vortices erzeugt werden könnte.

Mit der Messung der kritischen Spannung $U^*(B)$ (Abbildung 3.19) läßt sich anhand von Gleichung (3.20) die kritische Geschwindigkeit als Funktion des Magnetfeldes extrahieren. Dazu muß eine Dissipationslänge, über die die Spannung U abfällt, abgeschätzt werden. Die notwendige Abschätzung erschwert die Angabe eines Absolutwertes von v^*, da die Länge im supraleitenden Zustand nicht aus den Daten extrahiert werden kann. Im normalleitenden Zustand wurde die Dissipationslänge bereits in Abschnitt 3.3.3 anhand des normalleitenden Widerstandes abgeschätzt. Im supraleitenden Zustand ist Dissipation dagegen auf der Länge L zu erwarten, auf der die kritische Stromdichte überschritten ist. Diese Länge nimmt aufgrund der adiabatischen Geometrie mit zunehmender Stromstärke zu und kann länger sein als der schmalste Teil der Brücke. Demgegenüber tritt die Instabilität an der Stelle mit der höchsten Stromdichte, also im schmalsten Bereich der Brücke auf. j^* gibt somit die Eigenschaften der eigentlichen Schwachstelle wieder. Im Gegensatz dazu setzt sich U^* aus Beiträgen der Schmalstelle sowie von Teilen der breiteren Zuleitungen zusammen. Als Dissipationslänge wird daher eine Länge von 500 nm angenommen, also etwas länger als der schmalste Bereich der Brücke.

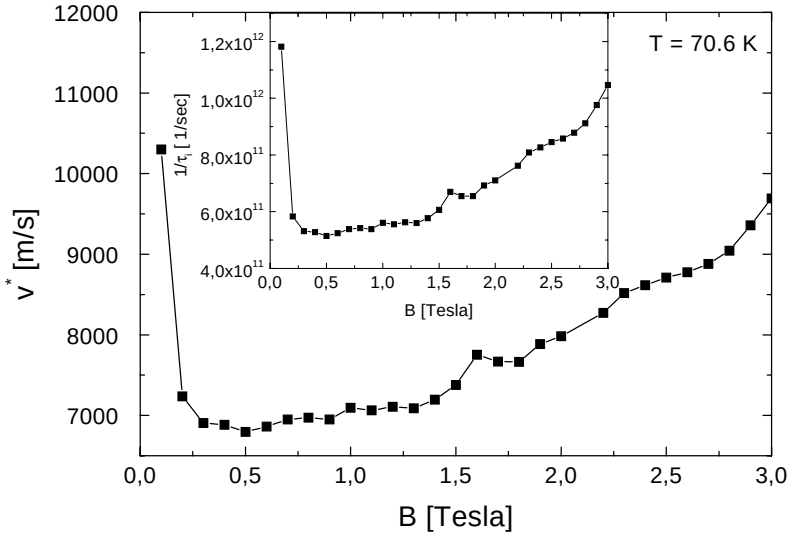

ABBILDUNG 3.22: *Kritische Geschwindigkeit v^* einer 240 nm breiten Brücke (SYF51) als Funktion des Magnetfeldes. Der Einschub zeigt die nach Gleichung (3.18) berechnete inelastische Streuzeit.*

Das Ergebnis der Umrechnung von $U^*(B)$ in die kritische Geschwindigkeit $v^*(B)$ nach Gleichung (3.20) ist in Abbildung 3.22 für eine Temperatur von $T = 70,6$ K dargestellt. Der Absolutwert von $v^*(0$ Tesla) stimmt gut mit Messungen an breiten Brücken bei vergleichbaren Temperaturen überein [Xia96b]. Die Abschätzung der Dissipationslänge L erscheint also sinnvoll. Für kleine Felder wird eine starke Reduzierung von v^* beobachtet. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Messungen an breiten Brücken und wird auch von der oben erwähnten BS-Theorie vorhergesagt [Bez92, Doe94, Xia96a, Xia98b].

Im Gegensatz zu den Messungen an breiten Brücken wird jedoch keine Sättigung von v^* bei hohen Feldern, sondern eine erneute Zunahme mit steigendem Feld beobachtet. Im Rahmen der BS-Theorie der Selbstheizung von Quasiteilchen würde dieser Verlauf also einer Reduktion der effektiven Temperatur T^* und damit einer Kühlung der Quasiteilchen entsprechen. Eine Kühlung von Quasiteilchen und ein damit verbundener Wärmetransport wird z.B. bei Tunnelvorgängen an S/N-Grenzflächen beobachtet, da dort nur die jeweils "heißesten" (also höherenergetischen) Quasiteilchen am Tunnelvorgang teilnehmen können [Nah94, Wel94, Lei96]. Die Kühlung bezieht sich jedoch nur auf Quasiteilchen im normalleitenden Bereich. Da die Messungen der Kennlinien und von $R(T)$ nicht auf die Existenz von S/N-Grenzflächen in den Nanobrücken schließen lassen, ist das Modell der Quasiteilchenkühlung auf die Nanobrücken nicht anwendbar.

Die erneute Zunahme von v^* bei höheren Feldern könnte ein Artefakt verursacht durch eine Magnetfeldabhängigkeit von L sein. Da j_c wesentlich schneller als j^* mit steigendem Feld abnimmt, ist anzunehmen, daß die Länge, auf der die Stromdichte j_c überschritten ist, mit steigendem Feld zunimmt. Bei Annahme einer konstanten Länge L sind die Werte für v^* daher bei großen Feldern zu hoch. Die adiabatische Geometrie ist für diese Messung also wenig geeignet. Eine Überprüfung, ob es sich bei der Zunahme von v^* um einen echten Effekt von schmalen Brücken handelt, müßte daher an (z.B. ionengeätzten) Brücken mit definierterer rechteckiger Geometrie erfolgen.

Der Einschub von Abbildung 3.22 zeigt die nach Gleichung (3.18) berechnete inelastische Streuzeit $1/\tau_i$, wobei in Analogie zur Literatur eine Fermigeschwindigkeit von $v_F = 10^5$ m/s und eine mittlere freie Weglänge von $l = 5$ nm angenommen wurde [Doe94, Xia96a]. Da $1/\tau_i \propto (v^*)^2$, zeigt $1/\tau_i(B)$ ebenfalls eine Zunahme bei hohen Feldstärken. Der Absolutwert von $1/\tau_i$ ist etwas höher als in der Literatur, jedoch gilt bezüglich der Vergleichbarkeit der Absolutwerte die für v^* diskutierte Einschränkung auch für die abgeleitete Größe $1/\tau_i$. In Abbildung 3.22 sind auch die oben diskutierten Kommensurabilitätseffekte deutlich zu erkennen. Bei den selben Feldern, bei denen j^* erhöht ist, zeigen auch $v^*(B)$ und $1/\tau_i(B)$ eine entsprechende Überhöhung.

3.4.4 Hysteresemessungen

In Abschnitt 3.3.3 wurde bereits anhand der Analyse der Kennlinienform für $I > I^*$ sowie durch die Abschätzung der Dissipationslänge mit Gleichung (3.9) auf Seite 52 die Vorstellung diskutiert, daß nach dem Auftreten der Instabilität bei I^* der schmalste Teil der Brücke in den normalleitenden Zustand übergeht und sich ein Hot-Spot ausbildet. Diese Annahme liegt nahe, da die LO-Theorie keinen Zwischenzustand vorhersagt, in den der Supraleiter nach Einsetzen der Instabilität übergeht. Die Geschwindigkeit der Vortices kann somit so groß werden, daß die Supraleitung vollständig zusammenbricht. Die LO-Theorie sagt keine Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften voraus, wie es z.B. im Phasenschlupf-Mechanismus der Fall ist. Dieser Mechanismus erlaubt in eindimensionalen Strukturen (Breite $b \approx \xi$) die zeitlich begrenzte Wiederherstellung der Supraleitung bei Erreichen des kritischen Stromes durch einen Phasensprung um 2π.

Experimentell wurde jedoch der Übergang in die Normalleitung in breiten Strukturen bisher nicht direkt nachgewiesen. Um die Brücken nicht durch zu hohe Dissipation oder durch Elektromigration von Sauerstoff in hohen Feldstärken zu beschädigen oder zu zerstören, wurden die Messungen unmittelbar bei Auftreten der Instabilität abgebrochen

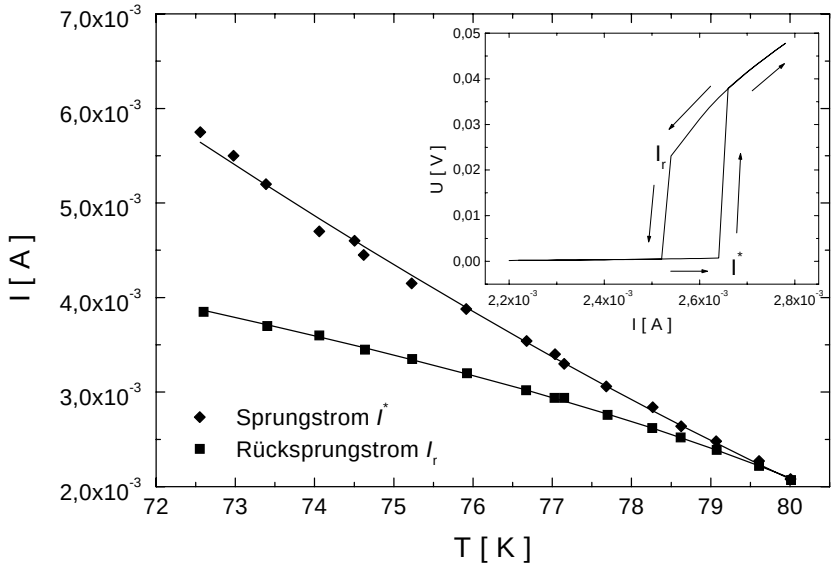

ABBILDUNG 3.23: *Sprungstrom I^* und Rücksprungstrom I_r einer 1μm breiten Brücke (SYF52) als Funktion der Temperatur. Der Einschub zeigt exemplarisch die Hysteresemessung und die Definition der Größen.*

und die maximale Spannung auf 1 V begrenzt [Xia96b, Xia96a]. Wegen des um einen Faktor $\approx 10^3$ geringeren Absolutwertes der dissipierten Leistung in schmalen Brücken erlauben diese Strukturen nahe T_c eine Messung der Kennlinien für Ströme $I > I^*$, also über die Instabilität hinaus. Es wurde bereits erwähnt, daß für $I < I^*$ keine Hysterese in den Kennlinien meßbar ist. Wird jedoch der Strom auf einen Wert $> I^*$ erhöht und anschließend wieder reduziert, so läßt sich eine ausgeprägte Hysterese beobachten, deren Breite mit abnehmender Temperatur zunimmt.

Dieses Ergebnis ist in Abbildung 3.23 am Beispiel einer 1 μm breiten Brücke (SYF52) dargestellt. Nachdem der Strom auf einen Wert $> I^*$ erhöht wird, bleibt die Brücke in einem hochohmigen Zustand, bis die Rücksprung-Stromstärke I_r erreicht ist ($I_r < I^*$). Bei I_r springt die Brücke in den supraleitenden Zustand zurück, wobei die Kennlinie identisch mit der auf dem Hinweg gemessenen Charakteristik ist. Die Hystereseschleife ist somit geschlossen. Die Temperaturabhängigkeit von I_r läßt sich mit einem Verhalten der Form

$$I_r(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \tag{3.28}$$

anpassen, wobei $T_c = 83,1$ K der Temperatur entspricht, bei der Dissipation in $R(T)$ einsetzt. $I_r(T)$ folgt somit exakt dem Hot-Spot Modell, welches einen kritischen Exponenten

von 1/2 für den minimal nötigen Heizstrom vorhersagt (siehe Gleichung (3.15)). Dagegen zeigt $I^*(T)$ einen kritischen Exponenten von 3/2.

Das unterschiedliche Temperaturverhalten von I^* und I_r verdeutlicht, daß die Ursache der Instabilität kein trivialer thermischer Effekt ist. I^* folgt nicht dem Hot-Spot Verhalten, sondern zeigt einen kritischen Exponenten, der typisch für den Mechanismus der Vortexbewegung ist. Die Instabilität endet jedoch im normalleitenden Zustand, der im schmalsten Brückenbereich zuerst erreicht wird. Es entsteht somit ein Hot-Spot, der erst nach Unterschreiten des Rücksprungstromes I_r zusammenbricht. Anhand dieser Hysteresemessungen kann erstmalig die Existenz eines normalleitenden Hot-Spot als Folge der Instabilität direkt nachgewiesen werden.

3.5 Fazit

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, daß die spezifischen Materialeigenschaften, insbesondere die kleinen charakteristischen Längen, Ansprüche an die lithographische Strukturierung stellen, die von den klassischen Verfahren nur schwer erfüllt werden. Es konnte zwar erfolgreich demonstriert werden, daß auch mit konventioneller Elektronenstrahl-Lithographie und einem naßchemischen Ätzverfahren mit verdünnter Phosphorsäure laterale Strukturbreiten von bis zu 60 nm realisierbar sind. Dieser Wert ist in Filmen mit Standarddicke (100 nm) mit Flüssigätzverfahren erstmalig erreicht worden. Die hergestellten Strukturen mit Abmessungen < 100 nm erwiesen sich jedoch als zu empfindlich, um in einer makroskopischen Meßapparatur charakterisiert zu werden.

Bei Strukturbreiten ≥ 140 nm schädigt der Ätzprozeß die supraleitenden Eigenschaften wenig, so daß weder eine lokale T_c -Reduzierung noch die Existenz einer Barrierenschicht erkennbar wird. Es kommt somit insbesondere auch nicht zu einer deutlichen Reduzierung der effektiven Brückenbreite, über die der Stromtransport erfolgt. Die charakterisierten Strukturen fallen daher in den Bereich der Vortexbewegung, wobei sich in ihrem Verhalten deutliche Abweichungen gegenüber breiteren Strukturen ($b \gg \lambda_{eff}$) zeigen. Die temperaturabhängigen Messungen konnten zeigen, daß durch einen nicht-thermischen Mechanismus Spannungssprünge in den U/I-Kennlinien auftreten, die auf Vortexinstabilitäten zurückzuführen sind. Durch die bei der Instabilität auftretende Dissipation bildet sich im schmalsten Bereich der Brücke ein normalleitender Hot-Spot aus. Die Kommensurabilitätseffekte, die zu einer Erhöhung der kritischen Größen bei Magnetfeldern führen, bei denen der Vortexabstand einem Bruchteil der Brückenbreite entspricht, sind theoretisch noch nicht vollständig verstanden und in diesem Größenregime erstmalig im externen Magnetfeld gemessen worden.

Kapitel 4

Unkonventionelle Nanolithographie

4.1 Der Hybridprozeß

Die vorangehenden Kapitel haben verdeutlicht, daß aufgrund der extrem kleinen charakteristischen Längen der Hoch-T_c Materialien, insbesondere der Kohärenzlänge ξ, die Grenzen der klassischen Lithographie erreicht werden. Es ist prinzipiell möglich, mit verschiedenen Lithographietechniken, wie z.B. mit der Elektronenstrahl-Lithographie oder mit Rastersondenverfahren, laterale Strukturen im Nanometerbereich zu erzeugen oder strukturelle Eigenschaften auf dieser Größenskala zu manipulieren. Die meisten dieser Techniken erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen, die mit einer praktischen Umsetzung verbunden sind. So erlaubt z.B. die Elektronenbestrahlung von Hoch-T_c Filmen die Manipulation der elektrischen Eigenschaften auf einer Größenskala $\gtrsim \xi$, jedoch sind die nötigen Schreibzeiten des seriellen Bestrahlungsprozesses sehr lang und die Langzeitstabilität der Kontakte unzureichend (Abschnitt 2.3.3).

Besonders die Kombination aus hoher Auflösung, hoher Prozeßgeschwindigkeit, großflächiger Strukturierung und einfacher Prozeßführung ist mit den konventionellen Lithographiemethoden bisher nicht erreicht. Es ist daher nötig, einen Prozeß zu entwickeln, der möglichst viele dieser Anforderungen gleichzeitig erfüllt. Die Entwicklung eines solchen Lithographieprozesses, der auf unkonventionellen Methoden basiert, ist der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit. Der Prozeß wird dabei am System YBCO getestet und es wird überprüft, ob er eine Alternative zu Herstellung von Josephson-Kontakten bietet. In Zusammenhang mit den in Kapitel 3 beschriebenen Ergebnissen, daß die erforderlichen kleinen Abmessungen die Handhabung der Nanobrücken extrem erschweren, soll der Prozeß so gestaltet werden, daß hinreichend breite Strukturen ($b > 500$ nm) verwendet werden können. Im Gegensatz zur Josephson-Kopplung durch laterale geometrische Einschränkung benötigen diese Strukturen eine möglichst kurze und homogene Barrierenschicht aus einem Normalleiter (N) oder Supraleiter mit reduziertem T_c (S').

Die Erzeugung einer N- oder S'-Barrierenschicht ist sowohl nach der Filmdeposition durch Elektronen- oder Ionenbestrahlung des Films als auch durch vorherige Strukturierung des Substrates möglich. Diese Templatstrukturen haben unmittelbaren Einfluß auf den anschließenden Wachstumsprozeß, so daß die Filmeigenschaften bereits während des Wachstums lokal inhomogen werden. Die Vorstrukturierung kann dabei auf Topographieänderung mittels chemischem Ätzen bzw. Ionenätzen, oder auf der lokalen Zerstörung der Kristallinität der Substratoberfläche z.B. durch Ionenbestrahlung beruhen. Während topographische Templatstrukturen beim Wachstum von Hoch-T_c Filmen zur Ausbildung von Josephson-aktiven Korngrenzen führen (Abschnitt 2.3.1), verursacht die Zerstörung der Kristallinität eine Verschlechterung oder sogar die vollständige Unterdrückung des epitaktischen Wachstums. Da die supraleitenden Eigenschaften der Hoch-T_c Materialien aber entscheidend von der Epitaxie der Filme abhängen, eignet sich die Methode prinzipiell zur Erzeugung nicht-supraleitender Barrieren.

Eng verwandt mit der lokalen Zerstörung der Kristallinität ist die Deposition nicht-epitaktischer Zwischenschichten aus Metallen oder Isolatoren. Durch Abscheidung dieser Maskenstrukturen auf dem einkristallinen Substrat vor der Filmdeposition kann ebenfalls die Epitaxie des Supraleiterfilms lokal unterdrückt werden [Ma89, Ker91, Ros91, Dam98]. Bei beiden Verfahren erweisen sich jedoch die hohen Depositionstemperaturen der Hoch-T_c Supraleiter als problematisch. So kann z.B. die Kristallinität der Substratoberfläche durch thermische Ausheilprozesse wiederhergestellt werden. Je nach Prozeßführung wird somit der größte Teil der vorherigen Strukturierung rückgängig gemacht. Im Falle der Zwischenschichten ist insbesondere die Diffusion der Fremdmaterialien bei hohen Temperaturen von Bedeutung. Sie kann dazu führen, daß die ursprünglich lokale Struktur durch Diffusion lateral ausgeschmiert wird. Grenzflächenreaktionen bei hohen Temperaturen stellen in diesem Zusammenhang kein prinzipielles Problem dar, da sie zur Unterdrückung der Supraleitung beitragen können. In Verbindung mit Diffusionsprozessen kann die Lokalität der Reaktionen jedoch nur schwer kontrolliert werden.

Ein weiteres Problem metallischer Zwischenschichten ist das Benetzungsverhalten des Metalls auf der Substratoberfläche. Abbildung 4.1 a) zeigt die Entnetzung einer metallischen Markenstruktur aus Au/Pd auf einer $SrTiO_3$-Substratoberfläche. Die Probe wurde in einer Ar/O_2 Sputteratmosphäre auf YBCO Depositionstemperaturen (750° C) geheizt. Vergleichbare Benetzungseigenschaften auf $SrTiO_3$ zeigen Gold und Chrom. Entnetzung kann auch bei 200 nm breiten metallischen Linienstrukturen, die durch einen Lift-off Prozeß strukturiert wurden, beobachtet werden. Nach der anschließenden Deposition des YBCO-Films zeigen sich deutlich Fremdphasen auf der ursprünglichen Metallinie (Ab-

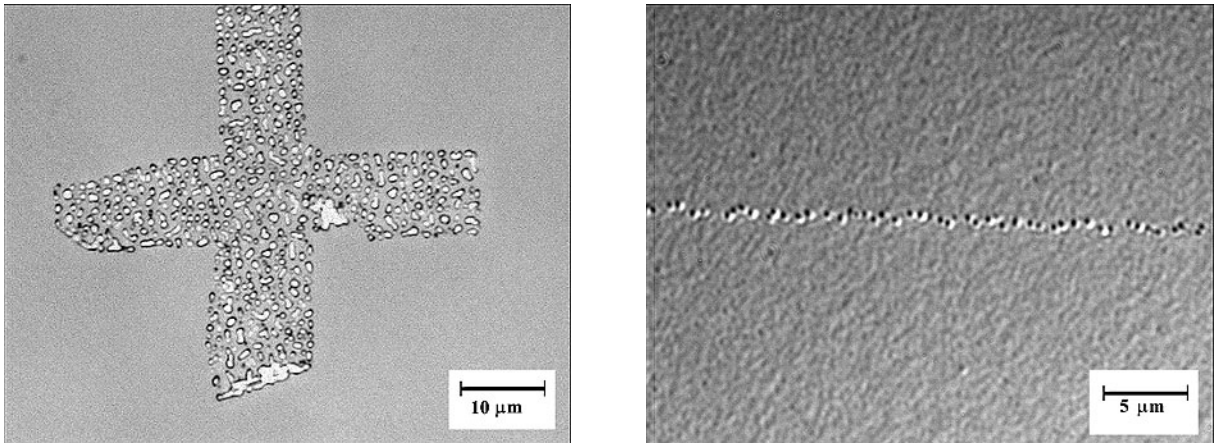

ABBILDUNG 4.1: *a) Entnetzung einer metallischen Markenstruktur aus Au/Pd (35 nm Dicke) auf $SrTiO_3$ nach dem Aufheizen auf Depositionstemperaturen (750° C). b) Epitaxiestörung eines YBCO-Films nach Wachstum auf entnetzter Au/Pd-Linie.*

bildung 4.1 b)). Die Entnetzungsstruktur setzt sich bis in den YBCO-Film fort. Es ist daher zu vermuten, daß zwischen den einzelnen Metallinseln epitaktische Kurzschlüsse entstanden sind, die die Ausbildung einer durchgehenden Barrierenschicht verhindern.

Diese Vermutung wird auch durch die elektrischen Transporteigenschaften unterstützt. Mikrobrücken mit einer Breite von 10 μm und einer Länge von 500 μm, die so strukturiert werden, daß die gestörte YBCO-Linie senkrecht zum Rand der Brücke über den gesamten Brückenquerschnitt verläuft, zeigen keine Hinweise auf eine lokale Unterdrückung der Supraleitung. Die U/I-Kennlinien lassen sich mittels Flußschlauchbewegung interpretieren (siehe Abschnitt 3.3.3) und der kritische Strom als Funktion der Temperatur zeigt ein klassisches Verhalten $\propto (1 - T/T_c)^{3/2}$. Die Abstände der entnetzten Metallinseln (ca. 400 nm) sind somit zu groß, um eine homogene Barrierenschicht zu erzeugen. Ein in Frage kommender Prozeß muß daher entweder eine kontinuierliche Störung erzeugen, die auch bei den hohen Depositionstemperaturen stabil bleibt, oder er muß diskrete, lateral separierte Störungen einbringen, deren Abstand klein genug ist, um ein laterales epitaktisches Überwachsen des YBCO zu verhindern.

4.1.1 Organische Mizellen

Ein mögliches System, welches die Erzeugung nanoskopischer diskreter Templatstrukturen ermöglicht, basiert auf metallischen Nanopartikeln, die von einer mizellenförmigen organischen Matrix umgeben sind [Möl91, Sai92, Spa96a, Möl97b]. Die organische Matrix

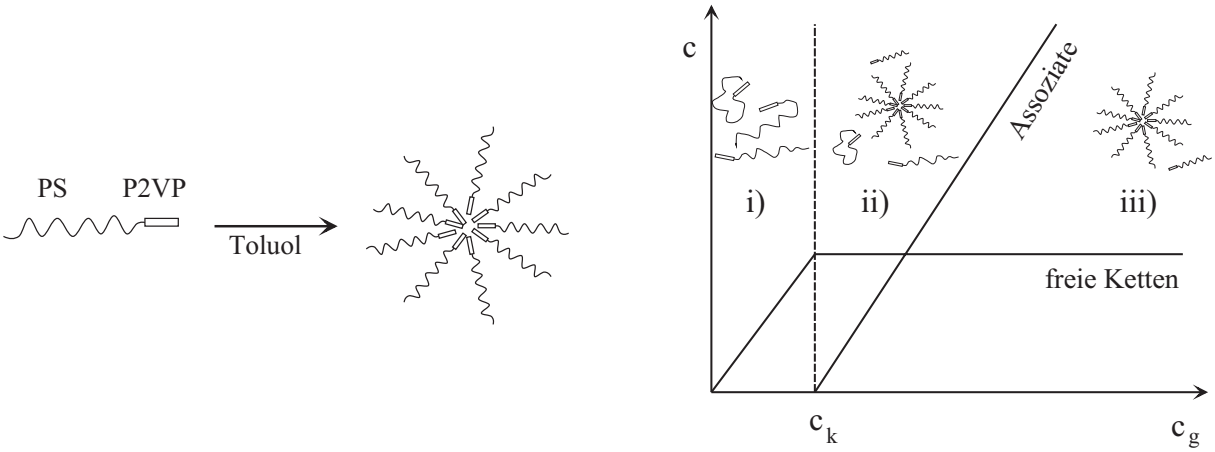

Abbildung 4.2: *a)Bildung einer inversen Mizelle in unpolarem Lösungsmittel. b) Konzentration der Assoziate und der freien Blöcke als Funktion der Gesamtkonzentration c_g. Schematisch eingefügt ist die Zusammensetzung der Lösung für i) $c < c_k$, ii) $c \approx c_k$, iii) $c \gg c_k$, nach [Gao93]*

besteht aus einem Di-Blockcopolymer, welches sich aus den beiden Komponenten Polystyrol (PS) und Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) zusammensetzt. Das Polymer hat amphiphile Eigenschaften, da die beiden Blöcke eine unterschiedliche Polarität aufweisen. Wird das Polymer in einem selektiven Lösungsmittel gelöst, so bilden sich oberhalb einer kritischen Polymerkonzentration sphärische Mizellen, durch deren Form die Grenzflächenenergie minimiert wird. Die im Lösungsmittel unlösliche Komponente wird dabei im Inneren der Mizelle durch die lösliche Komponente gegenüber dem Lösungsmittel abgeschirmt.

Der Prozeß der Mizellbildung ist in Abbildung 4.2 a) dargestellt. Wird als Lösungsmittel unpolares Toluol verwendet, so schirmt das hydrophobe PS das hydrophile P2VP gegenüber dem Lösungsmittel ab. Da die Anordnung der Polarität in diesem Fall invers zu den wasserbasierten Tensiden ist, werden die Mizellen als inverse Kugelmizellen bezeichnet. Der Prozeß der Mizellbildung setzt bei einer kritischen Polymerkonzentration c_k ein [Gao93]. Während bei $c \approx c_k$ Lösungsmittel bis an den unlöslichen Block im Kern der Mizelle vordringen kann, kollabiert der Kern für $c \gg c_k$, so daß der unlösliche Block fast vollständig abgeschirmt ist. Die Konzentration der Mizellen nimmt für $c > c_k$ zu, während die Konzentration der nicht-assoziierten Blöcke annähernd konstant bleibt (Abbildung 4.2 b) [Gao93].

Die Form der Assoziate ist im allgemeinen abhängig von der Polymerkonzentration. Während sich bei niedrigen Konzentrationen sphärische Mizellen bilden, können bei höheren Konzentrationen ebenfalls zylindrische und lamellare Assoziate entstehen [Mös96,

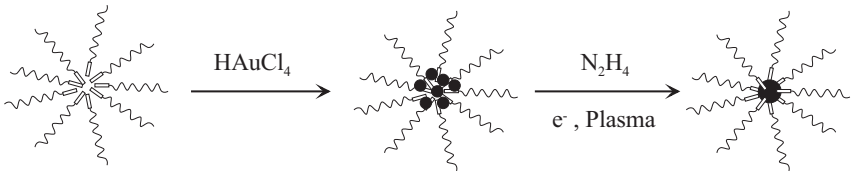

ABBILDUNG 4.3: *Ausbildung der Nanopartikel im Mizellkern durch Beladung des Kerns mit einem Metallsalz und anschließende Reduktion des Metalls.*

Leq96, Odi96]. Wird dagegen der Mizellkern z.B. durch eine ionische Komponente stabilisiert, so bleiben auch bei höheren Konzentrationen die sphärischen Mizellen stabil [Spa96a]. Eine Stabilisierung des Mizellkerns wird durch Tetrachlorogold-(III)-säure $HAuCl_4$ erreicht. Das Goldsalz dient gleichzeitig als Ausgangsmaterial (*Precursor*) für die Bildung metallischer Nanopartikel. Der Kern der Mizelle übernimmt dabei die Funktion eines "Nanoreaktors", in dem die Reaktionen zur Partikelbildung ablaufen [Spa96b].

Da das Metallsalz in dem unpolaren Toluol unlöslich ist, setzen Diffusionsprozesse ein, durch die sich das Salz im Kern der Mizelle anlagern kann [Kun93, Möl97a]. Im Gleichgewicht verteilt sich das Salz gleichmäßig auf alle Mizellen. Die Anlagerung an den Kern kann durch Protonierung des P2VP oder durch Komplexbildung erfolgen. Die zunehmende Polarität des Kerns stabilisiert dabei die Mizelle. Durch die Stabilisierung sinkt außerdem die kritische Konzentration c_k. Unter Umständen kann die Zugabe eines Percursors die Mizellbildung erst induzieren.

Nach der Anlagerung des Metallsalzes im Kern der Mizelle erfolgt in einem zweiten Schritt die Ausbildung der metallischen Nanopartikel (Abbildung 4.3). Dazu muß die metallische Komponente des Salzes reduziert werden. Die Größe des entstehenden Nanopartikels hängt ab vom Durchmesser des Mizellkerns und vom Beladungsgrad, also dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Metallatomen und P2VP Einheiten. Um eine kontrollierte Mineralisation zu ermöglichen, muß das Reduktionsmittel möglichst selektiv im Kern der Mizelle löslich sein. Überschüssiges Reduktionsmittel quillt die Mizelle auf, so daß die Grenzfläche zwischen Mizellkern und Lösungsmittel vergrößert wird. Durch Koagulation der Mizellen kann die Grenzflächenenergie minimiert werden. Dieser Prozeß führt jedoch zu einer inhomogenen Größenverteilung der Nanopartikel und sollte daher wesentlich langsamer als der Mineralisationsprozeß verlaufen. Für das System PS/P2VP in Toluol wird im allgemeinem wasserfreies Hydrazin (N_2H_4) als Reduktionsmittel verwendet. Nach erfolgter Reduktion kann das überschüssige Hydrazin durch HCl ausgefällt werden, wodurch die Koagulation der Mizellen stark verlangsamt wird.

Die Reduktion des Metallsalzes kann nicht nur in Lösung erfolgen, sondern auch nach der Abscheidung der Mizellen auf einer Festkörperoberfläche (s.u.). Der Ladungsübertrag erfolgt in diesem Fall durch Bestrahlung mit Elektronen bzw. Ionen oder in einem Plasma. Im Fall der Elektronenbestrahlung erweist sich jedoch die gegenüber der Lösung reduzierte Mobilität der Metallatome als nachteilig. Während in Lösung die Mineralisation durch Bildung eines einzelnen Nanopartikels pro Mizelle erfolgt, entstehen durch Elektronenbestrahlung des abgeschiedenen Polymers mehrere kleinere Nanopartikel in einer Mizelle [Spa96a]. Im Gegensatz dazu führt die Reduktion in einem Sauerstoffplasma ebenfalls zur Ausbildung eines Nanopartikels pro Mizelle. Das Plasma zerstört gleichzeitig die organische Matrix, so daß nach dem Plasmaprozeß freie Nanopartikel an der Festkörperoberfläche übrig bleiben.

4.1.2 Selbstorganisation

Erfolgt die Abscheidung auf einer Festkörperoberfläche durch Eintauchen des Festkörpers in eine Mizellösung und anschließendes kontrolliertes Herausziehen aus der Lösung, so können sich die Mizellen unter geeigneten Bedingungen selbstorganisiert zu einem periodischen homogenen Muster anordnen. Dazu muß die Verdunstung des Lösungsmittels so schnell erfolgen, daß die Mizellen nicht in die thermodynamisch günstigere Lamellenform umgewandelt werden können. Die Selbstorganisation erfolgt durch die Kapillarkräfte, die bei der Verdunstung des Lösungsmittelfilms entstehen. Die Geschwindigkeit, mit der der Festkörper aus der Lösung herausgezogen wird, darf dabei nicht zu niedrig sein, da sich andernfalls keine geschlossene Mizellage abscheidet. Ist die Ziehgeschwindigkeit jedoch zu hoch, scheiden sich mehrere Lagen von Mizellen übereinander ab. Mit der optimalen Ziehgeschwindigkeit (typischerweise $\approx$ 11 mm/min.) erhält man einen monomizellaren geschlossenen Film. Aufgrund sterischer Wechselwirkung der sphärischen Mizellen wird dabei eine hexagonale Anordnung bevorzugt [Tho87, Her99, Spa00]. In dieser Anordnung ist eine maximale Überlappung der Mizellränder gewährleistet.

Um optimale Selbstorganisation zu erhalten, darf die Festkörperoberfläche die Mobilität der Mizellen während der Verdunstung des Lösungsmittels nicht zu stark erniedrigen. Dazu sollte die Oberfläche möglichst glatt und die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Mizelle nicht zu groß sein. Die besten Anordnungen wurden dementsprechend auf monoatomar glatten Oberflächen, wie z.B. Glimmer erzielt. Auch auf anderen Substraten, wie z.B. GaAs, Si, Glas, Diamant und $SrTiO_3$, kann Selbstorganisation mit niedrigerer Homogenität erzielt werden. Die Abstände der Mizellkerne hängen von der Kettenlänge

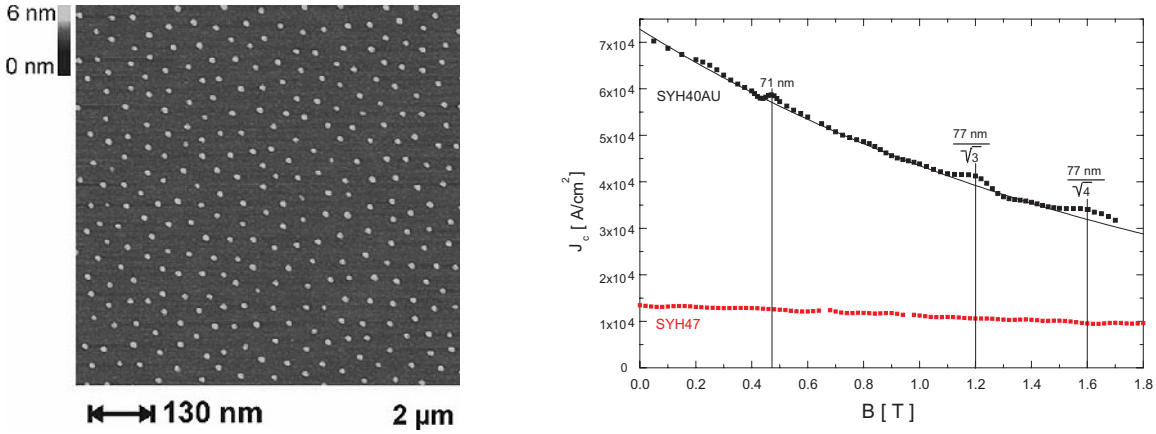

ABBILDUNG 4.4: *a) Regelmäßige Anordnung von Au-Nanopartikeln auf $SrTiO_3$. AFM-Aufnahme nach einem 30 min. Temperschritt in Ar/O_2 Umgebung bei 750° C (Sputterbedingungen). Die Anordnung der Partikel bleibt stabil. (Aufnahme: Dr. Th. Herzog) b) Überhöhung der kritischen Stromdichte j_c bei den Matchingfeldern, aus [Kut99].*

der Polymere und damit von der Zahl der Monomereinheiten ab und können zwischen 30 nm und 170 nm variiert werden. Die Größe der Nanopartikel liegt dabei zwischen 1 nm und 15 nm Durchmesser.

Wie bereits erwähnt, kann nach der Abscheidung der Mizellen die Polymerhülle in einem Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma verbrannt werden. Ein Wasserstoffplasma ist dann nötig, wenn die Oxidation unedlerer Metalle durch das Plasma verhindert werden soll. Selbst Goldpartikel bilden nach der Behandlung im Sauerstoffplasma eine Oxidschicht, die durch einen Temperschritt bei $T \geq 100°$ C entfernt werden kann. Nach der Plasmabehandlung liegen die freien Nanopartikel auf der Oberfläche des Substrates und können z.B. als lithographische Maske für einen Ätzprozeß dienen [Spa99].

Die thermische Stabilität der Teilchen und ihrer Ordnung ist unerwartet hoch und reicht aus, um den YBCO-Depositionsprozeß zu überstehen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.4 a) wiedergegeben. Die AFM-Aufnahme zeigt Au-Nanopartikel auf einer $SrTiO_3$-Oberfläche und entstand nach einem Temperschritt in Ar/O_2-Umgebung unter Sputterbedingungen ($T = 750°$, 30 Minuten). Trotz der hohen Temperaturen ist die Anordnung der Teilchen stabil. Es werden keine Entnetzungs- oder Agglomerationsprozesse beobachtet.

Aufgrund dieser hohen Stabilität ist der Prozeß prinzipiell geeignet, um eine Templatstruktur für das anschließende YBCO-Wachstum zu bilden. Es konnte bereits erfolgreich demonstriert werden, daß Templatstrukturen aus Au-Nanopartikeln die epitaktischen Eigenschaften dünner YBCO-Filme lokal verändern können [Kut99]. Durch die

Nanopartikel bilden sich regelmäßig angeordnete Haftzentren im YBCO-Film, in die das Abrikosov-Vortexgitter einrasten kann, wenn der Gitterparameter (Gleichung (3.27)) dem Abstand der Nanopartikel entspricht. Wie in Abbildung 4.4 b) dargestellt, wird aufgrund der stärkeren Haftung eine Überhöhung der kritischen Stromdichte $j_c(B)$ bei den Kommensurabilitätsfeldern beobachtet [Kut99]. Dieser auf artifizielle Haftzentren beruhende Effekt ist nicht mit der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen geometrischen Kommensurabilität zu verwechseln.

4.1.3 Kombination mit Elektronenstrahl-Lithographie

Die thermische Stabilität und somit insbesondere das Fehlen von Entnetzungseffekten ist eine entscheidende Voraussetzung für die Verwendung dieses Systems als Templatstruktur für Hoch-T_c Supraleiterfilme. Allerdings sind die zur Verfügung stehenden Strukturen durch den Selbstorganisationsprozeß auf hexagonale Anordnungen beschränkt und eignen sich nicht zur Erzeugung von Josephson-Kontakten. Es ist daher nötig, durch die Kombination mit einer anderen Lithographietechnik die Anordnung der Nanopartikel variieren zu können. Ein optimaler Prozeß würde sogar eine weitestgehend beliebige Anordnung der Nanopartikel erlauben.

Die konventionellen Lithographiemethoden, wie Photolithographie und Elektronenstrahl-Lithographie , basieren auf der selektiven Löslichkeit einer mit Photonen oder Elektronen belichteten organischen Lackmaske. Dieser strukturierte Lackfilm dient als Maske für weitere Prozeßschritte, wie z.B. Ätz-, Bestrahlungs- oder Beschichtungsprozesse. Es ist nun zu untersuchen, ob diese organischen Masken geeignet sind, um mizellare Nanopartikel an der vorgegebenen Maskenstruktur auszurichten.

Einen ersten Hinweis, daß dies prinzipiell möglich ist, ergaben Versuche an Kondensationsfiguren, die durch schnelle Verdunstung eines Lösungsmittels in einer feuchten Umgebung gebildet werden [Mou99]. In diesem Verfahren wird ein gelöstes Polymer als dünner Film auf eine Substratoberfläche aufgeschleudert. Durch schnelle Verdunstung des Lösungsmittels (wie z.B. Freon) kühlt sich die Filmoberfläche so stark ab, daß in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit Wasser in Form von kleinen Tropfen kondensiert. Diese Tropfen verdrängen lokal das Polymer, so daß dem Film eine Topographiemodulation durch die Wassertropfen aufgeprägt wird. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels erhöht sich die Viskosität des Polymers, so daß die Tropfenstruktur bis zur Erhärtung des Films und auch nach Verdunstung des Wassers erhalten bleibt. Durch die Kontrolle der Prozeßparameter, wie Verdunstungsgeschwindigkeit, Luftfeuchte und Strömungsge-

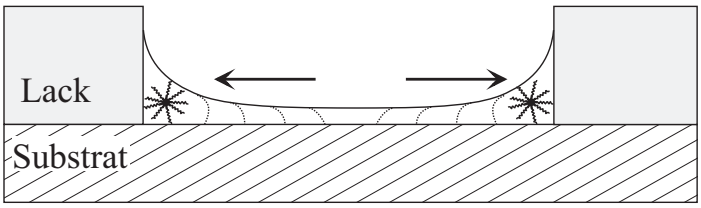

Abbildung 4.5: *Radiale Kapillarkräfte während der Verdunstung des Lösungsmittels eines aufgeschleuderten mizellaren Films. Durch die Kräfte werden die Mizellen am Rand der Vertiefung angeordnet. Gestrichelt: Oberflächenprofil während der Verdunstung.*

schwindigkeit des Wasserdampfs, lassen sich unter geeigneten Bedingungen regelmäßige Tropfenanordnungen mit relativ homogener Größenverteilung erzielen. Die kleinsten Löcher, die mit dieser Methode strukturiert werden können, haben einen Durchmesser von ≈ 200 nm.

In einem weiteren Prozeßschritt wird nun eine Lösung von mit Au-Nanopartikeln beladenen PS-b-P2VP Mizellen auf die Lackmaske aufgeschleudert. Während des Aufschleuderns bildet sich in den Vertiefungen der Lackstruktur ein dünner Flüssigkeitsfilm aus gelösten Mizellen aus, dessen Dicke durch die Umdrehungsfrequenz der Lackschleuder kontrolliert werden kann. Zu Beginn des Aufschleudervorgangs kann von einer homogenen Dichteverteilung der Mizellen ausgegangen werden. Unmittelbar nach Beginn des Aufschleuderns setzt die Verdunstung des Lösungsmittels ein. Aufgrund des Filmprofils, das sich während des Schleuderns ausbildet, erfolgt die Verdunstung des Lösungsmittels in der Mitte des Lochs schneller als am Rand. Die entstehenden Kapillarkräfte verursachen eine Bewegung der Mizellen hin zum Rand des Lochs. Dieser Prozeß ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Nach vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels sind die Mizellen entlang des Lochrandes angeordnet. Wird eine geeignete Mizellkonzentration gewählt, so kann eine Anordnung erreicht werden, in der nur eine mizellare Kette entlang des Lochrandes aufgereiht ist. Nach Entfernen der organischen Matrix in einem Sauerstoffplasma bleiben die ringförmig angeordneten Au-Nanopartikel übrig [Mou99].

Diese Versuche verdeutlichen, daß unter Ausnutzung von Kapillarkräften Mizellen an einer vorgegebenen Maskenstruktur ausgerichtet werden können. Grundvoraussetzung ist jedoch die chemische Kompatibilität zwischen der polymeren Maske und den gelösten Mizellen. Die Lackmaske darf nicht durch das Lösungsmittel der Mizellen gelöst werden. In diesem Fall würde die vorgegebene Lackstruktur verändert oder sogar vollständig zerstört. Von Bedeutung sind außerdem die Benetzungseigenschaften der mizellaren Lösung auf der

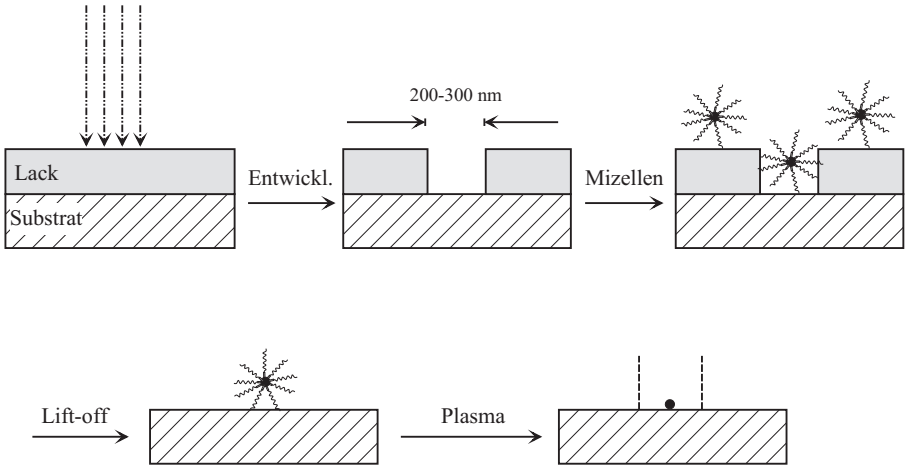

ABBILDUNG 4.6: *Schema des Lift-off Verfahrens mit mizellaren Nanopartikeln. Nach Belichtung und Entwicklung der Lackstruktur werden Mizellen aufgeschleudert. Nach Entfernen der Lackmaske und der mizellaren Hülle bleiben einzelne Nanopartikel zurück (ursprüngliche Lackstruktur angedeutet).*

Lackmaske. Im optimalen Fall findet eine Benetzung der Lackstruktur statt, wie in Abbildung 4.5 angedeutet. Durch das Benetzungsprofil wird in diesem Fall gewährleistet, daß sich die Mizellen unmittelbar am Rand der Struktur anordnen. Ein durch das Lösungsmittel der Mizellen verursachtes Aufquellen der Lackmaske kann unter Umständen ebenfalls problematisch sein. Verändert der Quellvorgang nicht die Benetzungseigenschaften, so kann dieser Prozeß jedoch auch hilfreich sein, indem er die laterale Ausdehnung von Gräben oder Löchern reduziert. Durch diesen Effekt kann z.B. die Auflösungsgrenze photolithographischer Strukturen unterschritten werden.

Die chemische Kompatibilität zwischen organischer Maske und mizellarer Lösung ist ein sehr großes Problem bei der Verwendung von Lackstrukturen, die mittels Elektronenstrahl-Lithographie erzeugt wurden. Der standardmäßig verwendete Elektronenstrahl-Lack PMMA (Poly-Methyl-Methacrylat) ist in Toluol löslich und somit für das oben beschriebene Mizellsystem ungeeignet. Die Verwendung der Elektronenstrahl-Lithographie ist jedoch wünschenswert, da mit dieser Technik Strukturgrößen erreicht werden können, die im Bereich des typischen Mizelldurchmessers von ≈ 200 nm liegen. In diesem Fall ist ein Prozeß denkbar, in dem basierend auf einem Lift-off Verfahren einzelne Mizellen oder monomizellare Ketten in eine Lackvertiefung eingebracht werden können.

Dieser Prozeß ist in Abbildung 4.6 skizziert. Nach der Belichtung und Entwicklung einer Lackstruktur (Loch, Graben) wird die mizellare Lösung aufgeschleudert. In einem anschließenden Lift-off Schritt wird die Lackmaske mit eventuell vorhandenen überschüssigen Mizellen abgelöst. Im Idealfall bleiben nur die unmittelbar auf dem Substrat liegenden Mizellen zurück. Die mizellare Hülle kann anschließend in einem Sauerstoffplasma entfernt werden. Da das Nanoteilchen im Zentrum der Mizelle lokalisiert ist, wird die ursprüngliche Strukturbreite durch die Mizellhülle geometrisch "herunterskaliert". Je nach Abmessung der Mizelle kann die lithographisch geschriebene Struktur 10 bis 200 mal breiter als die Ausdehnung des Nanopartikels sein. Der Prozeß erlaubt somit auch mit konventionellen Geräten die definierte Anordnung nanoskopischer Strukturen.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert, die sich mit dem in Abbildung 4.6 dargestellten Prozeß erzielen lassen. Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand darin, einen geeigneten Elektronenstrahl-Lack zu finden und dessen Prozeßparameter für den mizellaren Hybridprozeß zu optimieren. Anschließend wird getestet, ob sich dieser Prozeß zur Erzeugung von Josephson-Schwachstellen in YBCO eignet.

4.2 Ergebnisse der Strukturierung

Ein geeignetes Lacksystem für den in Abbildung 4.6 skizzierten Hybridprozeß ist der Experimentalresist X-ARP 7400/8 der Firma Allresist GmbH (Straussberg). Dieser organische Lack auf Novolack-Basis ist sowohl für die optische Lithographie im UV Bereich als auch für die Elektronenstrahl-Lithographie verwendbar. Er ist chemisch vergleichbar mit den in der optischen Lithographie standardmäßig verwendeten Lacksystemen. Durch Zusatz eines entsprechenden Copolymers kann die Belichtung ebenfalls durch Elektronen erfolgen. Durch die Elektronenbestrahlung wird das mittlere Molekulargewicht des Lacks reduziert, so daß es sich um einen positiven Lack handelt. Das bedeutet, daß die belichteten Stellen im anschließenden Entwicklungsschritt selektiv vom Entwickler gelöst werden. An diesen Stellen wird somit, wie in Abbildung 4.6 skizziert, die Substratoberfläche freigelegt.

Die chemische Ähnlichkeit mit den optischen Lacken spiegelt sich auch im Lösungsverhalten wider. So ist X-ARP 7400/8 in Aceton löslich, nicht jedoch in Toluol. Die Lackstruktur wird somit nicht durch das Lösungsmittel der Mizellenlösung angegriffen. Die Empfindlichkeit des Lacks ist nur wenig niedriger als die des PMMA, welches einer der empfindlichsten Elektronenstrahl-Lacke ist. Wird der Lack unverdünnt mit einer

Umdrehungsfrequenz von 8000 rpm auf ein Substrat aufgeschleudert, so ergibt sich eine Schichtdicke von ≈ 600 nm. Nach dem Aufschleudern wird das Substrat für 30 Minuten bei $T = 85°$ C in einem Ofen in normaler Atmosphäre gebacken, um die mechanische Stabilität und chemische Resistenz gegenüber dem Entwickler zu erhöhen.

Die anschließende Belichtung mit Elektronen erfolgt in einem konventionellen Elektronenmikroskop JSM-6300 der Firma JEOL (siehe z.B. [Kam97]). Das Mikroskop arbeitet mit einer Wolfram Glühkathode und erlaubt eine maximale Beschleunigungsspannung von 30 kV. Zur Belichtung beliebiger Strukturen wird der Elektronenstrahl extern über eine kommerzielle Steuerelektronik der Firma Raith GmbH angesteuert. Über die Software *Elphy Quantum* der Firma Raith GmbH können Strukturen entworfen und die Belichtungsparameter kontrolliert werden. Das Schreibfeld wird dazu in $2^{16} \times 2^{16}$ Punkte zerlegt (16-bit D/A-Wandlung). Die minimale Belichtungszeit, vorgegeben durch die Geschwindigkeit der Steuerelektronik, beträgt 3μs.

Der entscheidende Parameter bei der Belichtung ist die Belichtungsdosis D. Sie hat die Dimension Ladung/Fläche und wird von der Software nach der Beziehung

$$D = \frac{I \cdot t}{s^2} \tag{4.1}$$

berechnet. I bezeichnet dabei die Stromstärke des Elektronenstrahls, t die Belichtungszeit und s die Schrittweite, um die der Strahl nach der Zeit t versetzt wird. Gleichung (4.1) stellt nur eine Näherung dar, da im Nenner die Fläche stehen müßte, auf der die Ladung verteilt wird. Im Fall eines Gaußschen Strahlprofils ist diese Fläche $\neq s^2$. Die Schrittweite wird so gewählt, daß sich die Strahlfläche aus zwei benachbarten Belichtungspunkten etwas überlappt. In diesem Fall ist eine vollständige Flächenbelichtung gewährleistet.

Bei allen hier beschriebenen Belichtungen wird eine Schrittweite $s = 8$ nm und eine typische Flächendosis von $\approx 70\mu$C/cm^2 bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Die genaue Dosis hängt von der jeweils belichteten Struktur und vom Alterungsgrad des Lacks ab. Da zur Belichtung eines Punktes auch gestreute Elektronen aus der Belichtung benachbarter Punkte beitragen (*Proximity Effekt*), muß die Dosis in Abhängigkeit der jeweiligen Umgebung selbstkonsistent korrigiert werden. Die korrigierte Dosis kann mittels Monte-Carlo Simulationen berechnet werden. Da eine entsprechende Software zur Proximity-Korrektur nicht zur Verfügung stand, wurde die Flächendosis für die jeweiligen Strukturen neu optimiert. Der Proximity-Effekt ist für zweidimensionale Strukturen größer als für ein- oder nulldimensionale. Aus diesem Grund können neben der Flächendosis auch eine Linien- und eine Punktdosis unabhängig voneinander gewählt werden.

Nach der Belichtung wird der Lack in dem Entwickler AR 300-47 der Firma Allresist entwickelt. Die Entwicklungsdauer beträgt 2 Minuten bei einer Temperatur von 20° C und einer Verdünnung des Entwicklers in Wasser im Volumenverhältnis 4:1 (4 Volumenanteile Entwickler). Die Entwicklung kann unter Ultraschalleinwirkung erfolgen, um eine bessere Penetration des Entwicklers in schmale Lackstrukturen zu erlauben. Die Haftung des hier verwendeten Lackes ist jedoch nicht groß genug, um Stabilität gegenüber dem Ultraschall zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde auf die Verwendung von Ultraschall verzichtet.

Auf die entwickelte Lackschicht wird anschließend eine mizellare Lösung von PS(1700)-b-P2VP(450) in Toluol bei einer Umdrehungszahl von 10000 rpm aufgeschleudert. Die Zahlen in Klammern geben jeweils die Zahl der Monomereinheiten des Di-Blockcopolymers an. Die Konzentration des Polymers beträgt 0,1 g/L. Der Kern der Mizellen ist mit $HAuCl_4$ beladen, wobei der Beladungsgrad L_{Au}, also das stöchiometrische Verhältnis von Goldatomen zu P2VP-Einheiten, $L_{Au} = 0,5$ ist.

4.2.1 Strukturierung ohne Lift-off Prozeß

Nach dem Aufschleudern der Mizellen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten für den nächsten Prozeßschritt. In einem normalen Lift-off Verfahren werden, wie in Abbildung 4.6 skizziert, der Lack und alle auf dem Lack haftenden Mizellen durch ein geeignetes Lösungsmittel (in diesem Fall Aceton) entfernt, so daß nur die unmittelbar auf dem Substrat liegenden Mizellen zurückbleiben. Es stellt sich zunächst jedoch die Frage, ob ein Lift-off Schritt überhaupt nötig ist. Im Falle der Kondensationsfiguren wurde beobachtet, daß die Mizellen nicht auf der ebenen organischen Maskenschicht haften, sondern nur durch die topographische Barriere in den strukturierten Löchern festgehalten werden. Es müssen also keine überschüssigen Mizellen durch einen Lift-off Schritt entfernt werden und die gesamte organische Matrix kann direkt in einem Plasma abgebrannt werden.

Um zu testen, ob ein ähnliches Benetzungsverhalten auch im Fall des Elektronenstrahl-Lacks vorliegt, wurde zunächst die Lackschicht nach dem Aufschleudern der Mizellen im AFM beobachtet. Alle AFM-Messungen in diesem Kapitel sind, soweit nicht anders erwähnt, von Dr. Joachim Spatz (Organische Chemie III, Universität Ulm) durchgeführt worden. Abbildung 4.7 zeigt ein AFM-Bild im Tapping Modus einer 600 nm dicken Lackschicht mit einer regelmäßigen Antidotstruktur mit einer Gitterkonstanten von 1μm. Während außerhalb des belichteten Bereiches der Lack homogen mit Mizellen bedeckt ist, können zwischen den Löchern nur vereinzelt Mizellen gefunden werden. Die Mizellen haften also prinzipiell auf dem Lack, so daß im allgemeinen ein Lift-off Prozeß nötig ist, um überschüssige Mizellen zu entfernen.

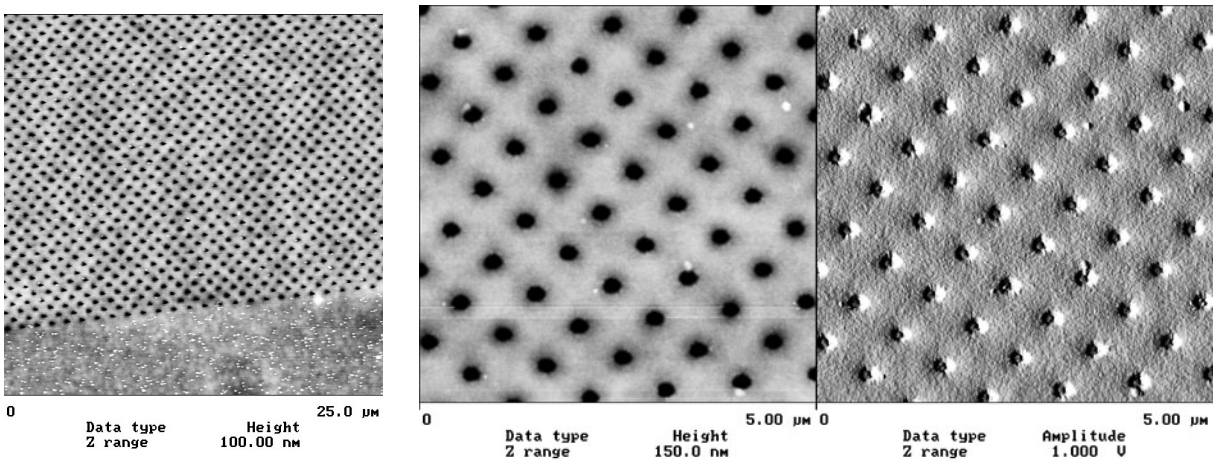

ABBILDUNG 4.7: *a) Strukturierte Lackschicht mit Lochmuster (1μm Abstand) nach dem Aufschleudern der Mizellen. Zwischen den Löchern sind kaum Mizellen zu finden, während der nicht belichtete Bereich bedeckt ist. b) Ausschnittsvergrößerung der selben Struktur. Der rechte Teil zeigt die Ableitung des AFM-Signals.*

Die Beobachtung, daß zwischen den Antidots praktisch keine Mizellen zu finden sind, könnte prinzipiell durch zwei Effekte verursacht werden. Da der Lack aufgrund des Proximity-Effektes auch zwischen den Antidots durch gestreute Elektronen teilweise belichtet wird, ist dieser Bereich gegenüber dem unbelichteten Lack chemisch modifiziert. Die Haftung der Mizellen auf der modifizierten Lackschicht könnte reduziert sein, so daß in dem teilbelichteten Bereich keine Mizellen liegen bleiben. Um dies zu überprüfen wurde eine Lackschicht lokal mit reduzierter Dosis ($22\mu C/cm^2$) belichtet und anschließend Mizellen aufgeschleudert. Diese Dosis reicht nicht aus, um den Lack vollständig zu entwickeln. Im AFM findet man sowohl auf der teilbelichteten als auch auf der unbelichteten Schicht eine homogene Verteilung von Mizellen. Die Haftungseigenschaften sind also auch auf Lackflächen mit reduziertem Molekulargewicht in erster Näherung unverändert.

Eine alternative Modellvorstellung, die das Fehlen der Mizellen zwischen den Löchern erklärt, ist in Abbildung 4.8 a) skizziert. Aufgrund der Kapillarkräfte, die während des Eintrocknens der Lackschicht entstehen, werden die Mizellen aus der Umgebung in die Vertiefung der Lackschicht hineingezogen. Dieser Effekt ist in Abbildung 4.8 b) anhand einer grabenförmigen Vertiefung der Breite 200 nm demonstriert. In einem Streifen der Breite 1 μm sind alle Mizellen in den Graben hineingezogen worden. Die Wirkung der Kapillarkräfte ist somit auf eine Länge von jeweils $l_k \approx 400$ nm begrenzt (gemessen vom Rand der Vertiefung). Wird nun wie in Abbildung 4.7 ein periodisches Muster strukturiert, dessen Ränder einen Abstand von nicht mehr als $2l_k$ haben, so können die Kapillarkräfte die Mizellen aus dem gesamten Zwischenraum entfernen. Die Lackdicke muß in diesem Fall hinreichend groß sein, damit alle Mizellen aufgenommen werden können.

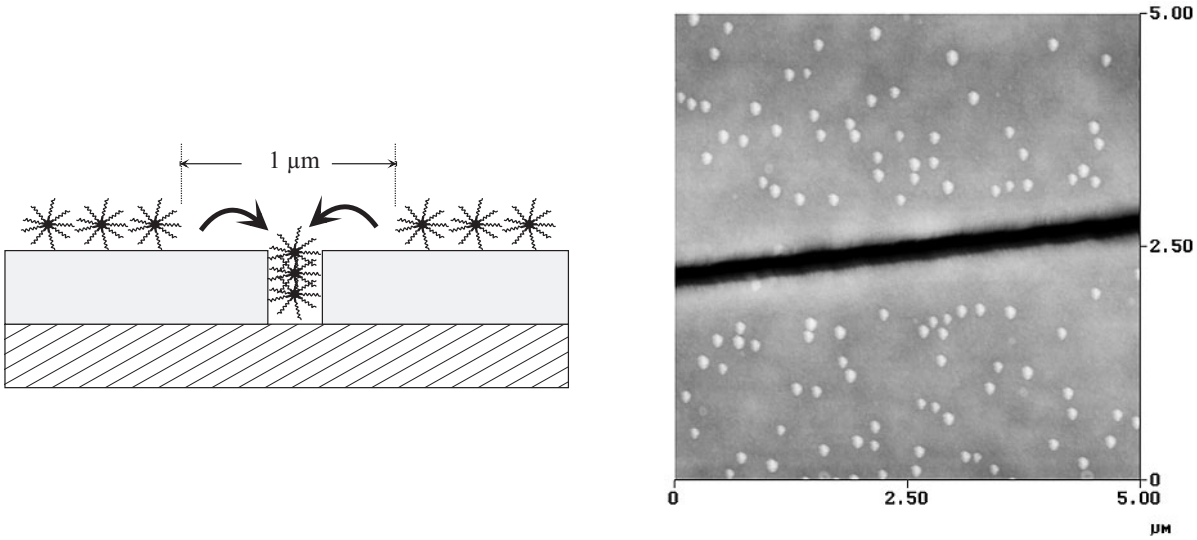

ABBILDUNG 4.8: *a) Wirkung der Kapillarkräfte. Die Mizellen aus der Umgebung werden in die Vertiefung gezogen. b) Durch Kapillarkräfte sind auf einer Breite von 1 µm um das Zentrum eines Grabens keine Mizellen zu finden.*

Auf einen Lift-off Prozeß kann somit nur im Fall einer periodischen Struktur mit geeigneter Periodizitätslänge verzichtet werden. Nur in diesem speziellen Fall finden sich nach dem Entfernen der gesamten organischen Matrix die Mizellen ausschließlich an den vorher belichteten Stellen. In allen anderen Geometrien müssen die überschüssigen Mizellen durch einen Lift-off Schritt entfernt werden. Daß die Mizellen auch tatsächlich in die Vertiefung hineingezogen werden, ist in Abbildung 4.9 demonstriert. Da die AFM-Spitze aufgrund ihres endlichen Durchmessers nicht vollständig in die Löcher eindringen kann, ist die durch die Mizellen verursachte topographische Modulation innerhalb eines Loches nur sehr gering. Die Ableitung des AFM-Signals (rechts) zeigt jedoch im Zentrum der Löcher eine Struktur, die einzelnen Mizellen zugeordnet werden kann. Um den Prozeß auf allgemeine Geometrien ausdehnen zu können, wird im folgenden untersucht werden, ob sich ein Lift-off Verfahren realisieren läßt und wie stark ein solcher Prozeß dem in Abbildung 4.6 skizzierten Idealfall entspricht.

4.2.2 Strukturierung mit Lift-off Prozeß

Im Lift-off Verfahren wird der mit Mizellen beschichtete Lack in Aceton gelöst und somit vollständig entfernt. Die auf der Lackoberfläche liegenden Mizellen werden ebenfalls mit abgelöst, falls die Haftung zwischen Mizellen und Lack groß genug ist. Die Mizellen,

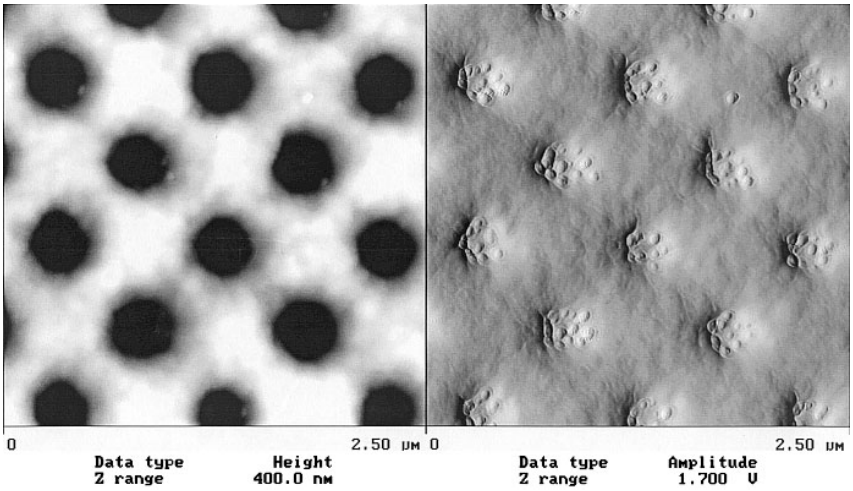

Abbildung 4.9: *Topographiesignal (links) und dessen Ableitung (rechts) einer periodischen Antidotstruktur. Das Ableitungssignal im Zentrum des Loches kann einzelnen Mizellen zugeordnet werden.*

die unmittelbar auf dem Substrat liegen, sollen bei dem Prozeß möglichst nicht mit abgelöst werden. Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn die Haftung zwischen Mizellen und Substrat größer ist als die Haftung zwischen Mizellen und Lack. Ein erfolgreicher Lift-off Schritt bedeutet also, daß die Haftungsverhältnisse den erforderlichen Randbedingungen entsprechen. Durch eine unterschnittene Lackkante kann in diesem Zusammenhang der Einfluß des Lacks minimiert werden, indem die Kontaktfläche zwischen Mizellen und Lack verringert wird. Dieser Unterschnitt ist für elektronenstrahl-lithographisch geschriebene Strukturen automatisch durch die Rückstreuung der Elektronen aus dem Substrat gegeben. Die rückgestreuten Elektronen belichten die Lackunterseite in der Umgebung der Struktur und verursachen so den Unterschnitt.

Periodische Punktmuster aus Nanopartikeln

Eine Lift-off Struktur aus Au-Nanopartikeln auf $SrTiO_3$ ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Belichtet wurde ein Lochmuster mit einem Lochabstand von 1μm (Abbildung 4.7). Nach dem Entfernen der Lackschicht mit Aceton wird das Substrat 10 Minuten einem Sauerstoffplasma (rf-Plasma) mit einer Hochfrequenzleistung von 100 Watt ausgesetzt. Der Partialdruck des Sauerstoffs beträgt 1 mbar. Unter diesen Bedingungen wird die polymere Hülle der Au-Teilchen verbrannt, so daß isolierte Nanopartikel auf dem Substrat zurückbleiben. Die Plasmabedingungen sind so gewählt, daß die $SrTiO_3$-Oberfläche nicht zu

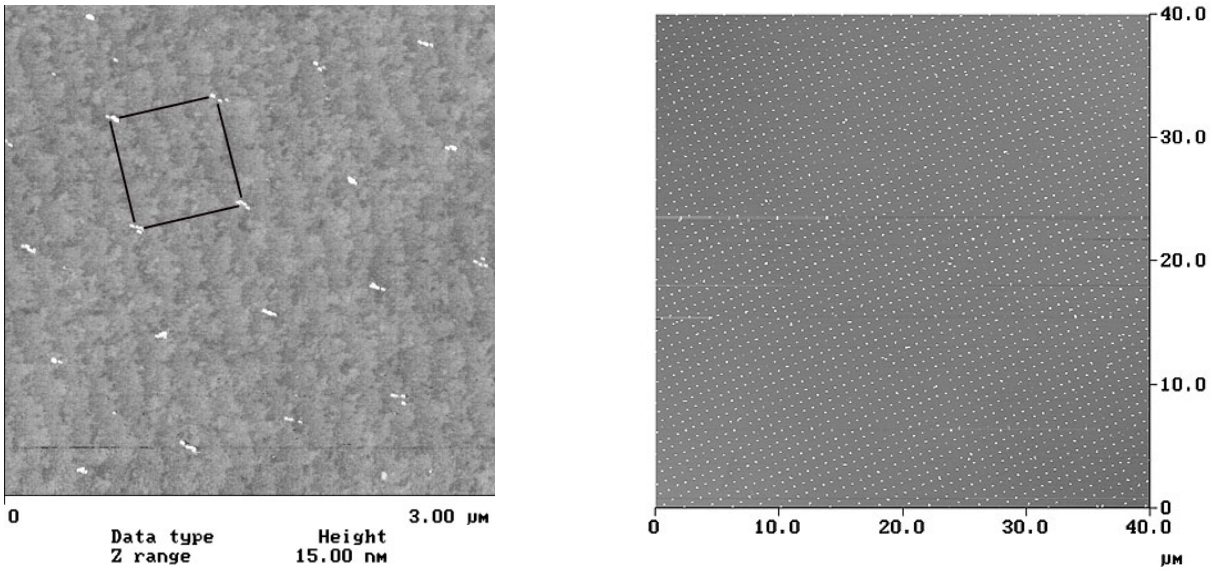

ABBILDUNG 4.10: *a) Au Nanopartikel auf $SrTiO_3$ in einem quadratischen Gitter angeordnet (Gitterparameter 1 µm). Auf jedem Gitterplatz liegen 3 bis 4 Partikel. b) Großflächige periodische Anordnung (1 µm Abstand) von Au-Nanopartikeln auf $SrTiO_3$.*

stark geschädigt wird und eine epitaktische YBCO-Schicht nach der Plasmabehandlung deponiert werden kann [Kut99].

In Abbildung 4.10 sind an jedem Gitterplatz drei bis vier Nanopartikel zu erkennen. Zur Erzeugung dieser Struktur wurde ein verdünnter Lack verwendet (1:2 Volumenverhältnis in (1-Methoxy-2-Propyl-acetat), der nach dem Aufschleudern mit 8000 rpm eine Schichtdicke von 80 nm hat. Die Zahl der Nanopartikel, die sich in einem strukturierten Loch ansammeln, hängt von der Breite des Loches und damit von der Belichtungsdosis ab. Es zeigte sich jedoch, daß in einem 600 nm dicken unverdünnten Lack selbst bei Minimierung der Lochbreite nicht weniger als fünf bis sechs Mizellen pro Loch erreicht werden können. Wird die Dosis weiter reduziert, so ist der Lochdurchmesser so klein, daß keine Mizelle mehr in das Loch hineinpaßt und alle Mizellen im Lift-off Schritt abgelöst werden. Die minimal erreichbare Anzahl der Mizellen hängt von der Dicke der Lackschicht ab. In einem verdünnten Lack mit 160 nm Schichtdicke (1:1 verdünnt) können minimal zwei bis drei Mizellen pro Loch angeordnet werden, während mit optimierter Dosis in einem 80 nm dicken Lack eine bis drei Mizellen pro Loch erreicht werden können. Es ist daher zu vermuten, daß in einer dickeren Lackschicht mehrere Mizellagen übereinander liegen während eine hinreichend dünne strukturierte Lackschicht die Anordnung monomizellarer Schichten ermöglicht. Diese Vorstellung wird durch AFM-Messungen bestätigt, die im

ersten Fall eine Höhe der Nanopartikel von ≈ 25 nm ergeben. Da der Wert größer als der Durchmesser einzelner Teilchen ist, müssen in diesem Fall mehrere Lagen übereinander liegen.

Abbildung 4.11 zeigt Au-Nanopartikel, die zu einem quadratischen Gitter mit 1 μm Gitterkonstante angeordnet sind. Pro Gitterplatz finden sich ein bis drei Nanopartikel. Zur besseren Darstellung ist in diesem Bild die Farbskala invertiert (hoch=dunkel, tief=hell). Anordnungen einzelner Nanopartikel lassen sich im Prinzip für beliebig große Gitterabstände realisieren. Getestet wurde das Verfahren bis zu einem Gitterabstand von 2 μm. Mit diesem Prozeß lassen sich also nanoskopische Teilchen mit Abständen anordnen, die bereits größer als die optischen Wellenlängen sind. Die Positioniergenauigkeit liegt dabei im Bereich von ±10 nm. Da die Belichtung in einem konventionellen Mittelklassemikroskop erfolgte, kann dieser Wert als außergewöhnlich gut bezeichnet werden. Mit keinem konventionellen Lithographieprozeß läßt sich eine vergleichbare Kombination aus Strukturgröße, lateralem Abstand und Positioniergenauigkeit erreichen. Die in Abbildung 4.6 skizzierte Vorstellung, daß die Nanopartikel in einer konventionell erzeugten "Grobstruktur" mit Abmessungen von 200-300 nm geometrisch durch sterische Wechselwirkung zentriert werden, ist in diesem Prozeß offensichtlich optimal erfüllt.

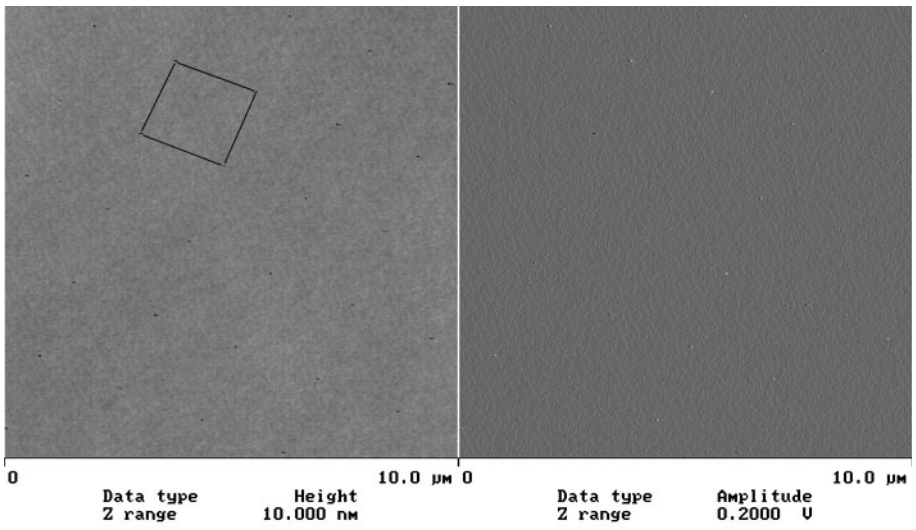

Abbildung 4.11: *Au-Nanopartikel auf $SrTiO_3$ in einem quadratischen Gitter (1 μm Abstand) angeordnet. Pro Gitterplatz liegen 1-3 Partikel.*

Eindimensionale Strukturen

In Zusammenhang mit der Herstellung von Josephson-Kontakten ist die Anordnung der Mizellen zu eindimensionalen Mustern von Bedeutung. Der Begriff der Dimensionalität ist dabei bezogen auf die charakteristische Größe, also den Durchmesser der Mizellen. Sind die Strukturbreiten L der Lackstruktur in einer Richtung $\leq D$, wobei D der Durchmesser der Mizellen ist, so ist die Beweglichkeit in dieser Richtung unterdrückt und die Dimensionalität um eins reduziert. Da sich die Mizellen im gelösten Zustand in die Lackstruktur einpassen müssen, bezieht sich D auf den Mizelldurchmesser in der Lösung. D kann z.B. durch Lichtstreuexperimente bestimmt werden und beträgt für das hier verwendete System ≈ 200 nm. Bei Anlagerung an eine Festkörperoberfläche kann es dagegen bei hinreichend großen Kettenlängen zu einer Deformation der sphärischen Mizellen kommen, so daß die Höhe der Mizellen auf ca. 50 nm reduziert wird.

Es muß nun zunächst ermittelt werden, welche Linienbreite und Dosis nötig sind, um eine eindimensionale Anordnung von Nanopartikeln zu erhalten. Abbildung 4.12 a) zeigt drei verschiedene Linien von Au-Nanopartikeln, die durch einen Lift-off Prozeß mit einer 600 nm dicken unverdünnten Lackschicht erzeugt wurden. Die nominellen Breiten der belichteten Linien betragen von rechts oben nach links unten 500, 400 und 300 nm mit einer Länge von jeweils 100 μm. Die oberen beiden Linien ergeben nach dem Lift-off Prozeß eine Doppelstruktur. Die Grabenbreite ist offenbar so groß, daß weiterhin eine zweidimensionale Bewegung der Mizellen möglich ist. Durch die Kapillarkräfte werden die Mizellen nach außen gezogen (vgl. Abbildung 4.5) und dekorieren somit die inneren Ränder des Grabens.

Bei einer nominellen Linienbreite von 300 nm ist dagegen die Beweglichkeit der Mizellen in einer Dimension bereits sterisch unterdrückt, so daß eine eindimensionale Anordnung beobachtet werden kann. Entlang der Linie beobachtet man auf der gesamten Länge von 100 μm eine weitgehend homogene Verteilung der Nanopartikel, unterbrochen durch einzelne Defekte. Anhand eines Höhenprofils des AFM-Bildes kann darauf geschlossen werden, daß die Linie aus einer Einzellage von Nanopartikeln besteht. Im Gegensatz zu den Punktstrukturen hat die Dicke der Lackschicht offenbar im Fall einer hinreichend niedrigen Mizellkonzentration keinen Einfluß auf die vertikale Schichtung der Mizellen. Während in nulldimensionalen Strukturen die Ausbildung einer mizellaren Monolage lateral unterdrückt wird, bietet bereits eine weitere Dimension einen zusätzlichen Freiheitsgrad zur Ausbildung einer monomizellaren Schicht. Wird dagegen die Konzentration der Mizellösung erhöht, so daß nach der Absättigung einer Monolage weitere Mizellen

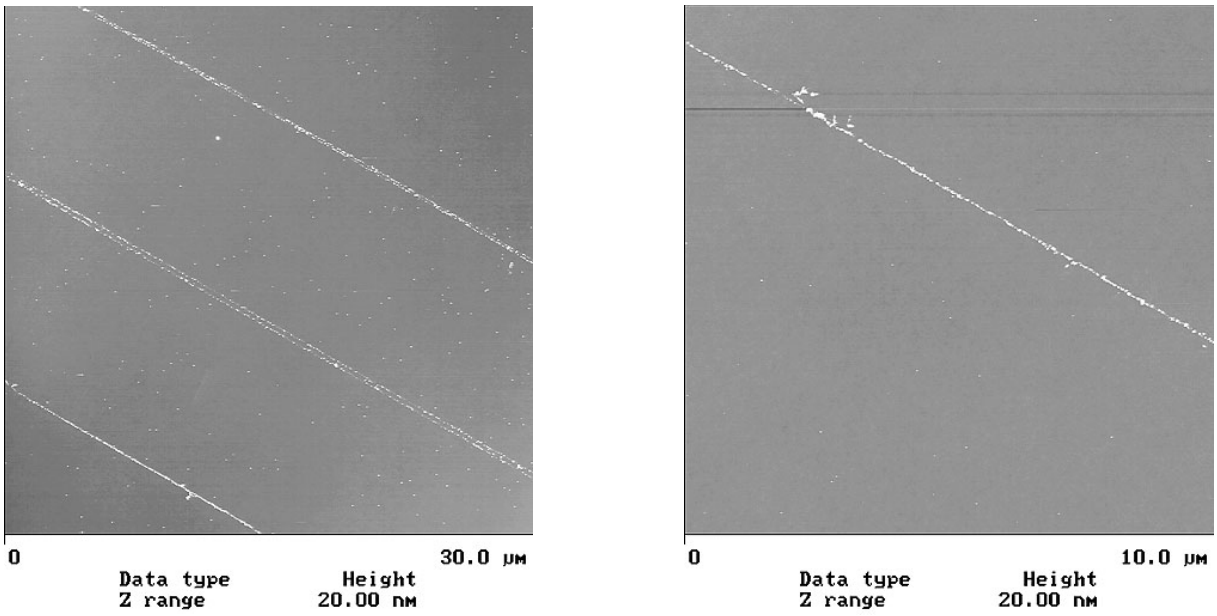

ABBILDUNG 4.12: *a) Linienförmige Anordnung von Au-Nanopartikeln auf einer $SrTiO_3$-Oberfläche. Die oberen beiden Linien sind Doppellinien, die untere ist eine Einzellinie aus 7 nm Partikeln.*

zur Verfügung stehen, können auch mehrere Lagen von Nanopartikeln erhalten werden. Abbildung 4.14 a) auf Seite 99 zeigt eine mehrlagige Linie aus Nanopartikeln mit einer Höhe von ≈ 50 nm. Zur Erzeugung dieser Linie wurde eine Mizellösung der Konzentration 2,5 g/L mit einer Umdrehungsfrequenz von 2000 rpm aufgeschleudert. Zusätzlich zur vertikalen Schichtung wird eine laterale Verbreiterung der Linie auf $\approx 150 - 200$ nm beobachtet.

Mit diesem Lift-off Verfahren können monomizellare Linien mit bis zu 400 μm Länge geschrieben werden, die nur vereinzelte Defekte aufweisen. Diese Defekte können durch Defekte in der Substratoberfläche, durch Ablösung einzelner Mizellen während des Lift-off Schritts oder durch eine inhomogene Linienbreite der Lackstruktur verursacht werden. Die maximale Länge der Linien ist nur durch das Schreibfeld des Elektronenmikroskops begrenzt. Da sich Linienbreiten von 200-300 nm bereits mit moderner UV-Lithographie realisieren lassen, sind bei Verwendung dieser parallelen Technik wesentlich längere und großflächigere Strukturen denkbar.

Zweidimensionale Strukturen

In den bisher beschriebenen Strukturen wird die Beweglichkeit der Mizellen in einer oder zwei Dimensionen sterisch durch die vorgegebene Lackstruktur vollständig unterdrückt.

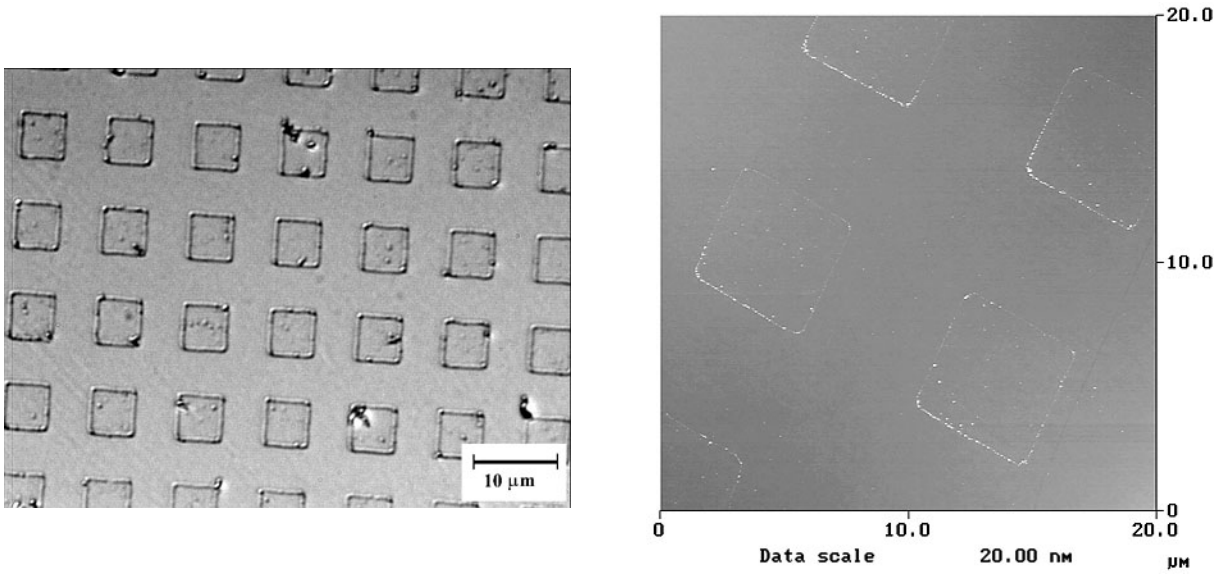

ABBILDUNG 4.13: *Rechteckige Anordnung mit 5 µm Kantenlänge von Au-Nanopartikeln auf $SrTiO_3$. Die Partikel dekorieren jeweils den Rand einer 5×5 µm^2 großen belichteten Fläche. a) Mit Polymerhülle (optisch, Differential-Interferenz Kontrast), b) Nach dem Plasmaprozeß, freie Teilchen (AFM).*

Selbst ohne die vollständige Unterdrückung der Mizellbewegung können jedoch durch den Einfluß der Kapillarkräfte monomizellare Linien strukturiert werden. Dieser Effekt wurde bereits in Abbildung 4.12 a) an einer breiten Linie demonstriert. Die Kapillarkräfte verursachen eine Dekoration des inneren Randes der Lackstruktur. Daß dieses Prinzip auch auf einer wesentlich größeren Längenskala ($L \gg D$) wirksam ist, läßt sich anhand von Abbildung 4.13 erkennen. Der unverdünnte Elektronenstrahl-Lack wird dazu auf einer Fläche von jeweils 5×5 µm^2 Größe belichtet und anschließend entwickelt. Während des Eintrocknens der aufgeschleuderten mizellaren Lösung bewegen die Kapillarkräfte die Mizellen zu den Lackkanten der quadratischen Vertiefungen hin, wie in Abbildung 4.5 skizziert. Vor dem Abbrennen der Polymerhülle läßt sich die Anordnung der Mizellen im optischen Mikroskop erkennen (Abbildung 4.13 a)). Auch nach dem Lift-off Schritt und dem Plasmaprozeß bleibt die Anordnung der Partikel unverändert (Abbildung 4.13 b)).

Dieses Verfahren erlaubt somit die Erzeugung monomizellarer Linien durch die Belichtung großflächiger Muster. Da der Effekt, wie demonstriert, auch für Kantenlängen anwendbar ist, die bereits deutlich über der Auflösungsgrenze der optischen Lithographie liegen, können linienförmige Anordnungen von Nanopartikeln auch durch photolithographische Belichtung erzeugt werden. Damit steht erstmalig ein Prozeß zur Verfügung, der

durch Kombination zweier paralleler Verfahren (Photolithographie, Aufschleudern der Mizellösung) die großflächige Erzeugung aperiodischer Nanostrukturen mit ≤ 10 nm Strukturbreite erlaubt.

4.3 Selektives Wachstum auf vorstrukturierten Substraten

Nach der Erzeugung einer linienförmigen Templatstruktur wird nun anschließend ein dünner YBCO-Film auf das auf diese Weise vorstrukturierte $SrTiO_3$-Substrat deponiert. Die Filmdicke wurde bei diesen Versuchen gegenüber der Standarddicke von 100 nm auf 70 nm reduziert, um ein epitaktisches Überwachsen des gestörten Bereiches zu verhindern. Die sonstigen Sputterbedingungen sind identisch mit denen von Standardfilmen (Abschnitt 3.1, Seite 35).

Wachstum von YBCO auf vorstrukturierten Substraten (*"selektives Wachstum"*) ist bereits mit unterschiedlichen Materialien untersucht worden. Als Maskenmaterialien dienten Si [Ma89, For90], Si_xN_y [Ker91], Ti [Dam98, Ros91] sowie Nb und W [Dam98]. Die schärfsten Strukturen konnten mit Ti und W erzielt werden [Dam98] und hatten eine laterale Ausdehnung von ≥ 200 nm. Während sich mit Ti-Masken normalleitende Barrieren erzielen lassen, wird im Falle von Nb lediglich T_c reduziert [Dam98]. Hochauflösende Messungen im Elektronenmikroskop (HREM) zeigen, daß die Grenzfläche zwischen epitaktischem und gestörtem Bereich eine laterale Ausdehnung von ≈ 20 nm hat [Dam98]. Selbst eine Maskenschicht mit 15 nm Dicke kann in einem 150 nm dicken YBCO-Film die Epitaxie über die gesamte Filmdicke unterdrücken. In keinem dieser Versuche konnte jedoch die laterale Auflösung soweit reduziert werden, daß mit diesem Verfahren Josephson-Kopplung erreicht wurde.

4.3.1 Wachstum auf Au-Nanopartikeln

Um zu testen, ob eine lineare Anordnung von Nanoteilchen eine lokale Störung der Supraleitung verursachen kann, wird zunächst eine hohe Mizellkonzentration von 2,5/L gewählt, durch die eine 50 nm dicke und ≈ 150 nm breite dichte mehrlagige Anordnung von Au-Nanopartikeln erhalten wird (Abbildung 4.14 a). Temperversuche, bei denen das Substrat in einer Sputteratmosphäre auf Depositionstemperaturen (750° C) erwärmt wird und für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten wird, zeigen keine wesentlichen Veränderungen der Linienstruktur. Nur an Stellen, an denen sich die Teilchen fast berühren, scheint

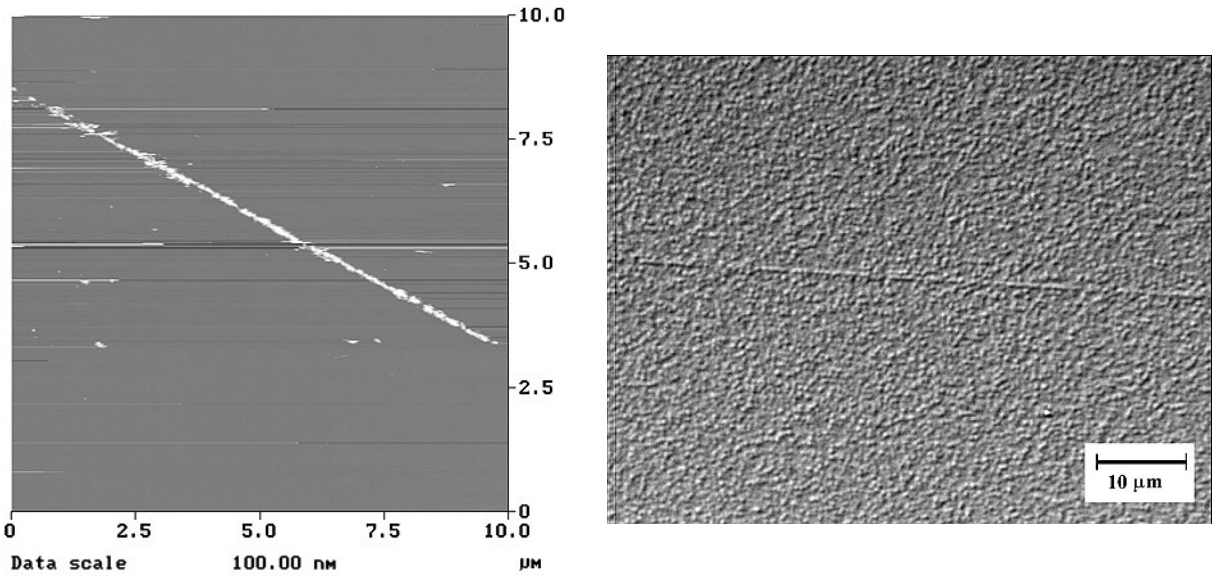

Abbildung 4.14: *a) Breite Linie aus Au-Nanopartikeln (Konzentration der Mizellösung 2,5 g/L). b) DIC-Aufnahme einer YBCO-Oberfläche, deponiert auf einem vorstrukturierten Substrat. Die linienförmige Störung ist deutlich zu erkennen.*

es durch den Tempervorgang zur Agglomeration mehrerer Nanopartikel zu kommen. Diskret verteilte Teilchen zeigen dagegen keine Agglomeration, analog zu Abbildung 4.4 auf Seite 83. Der minimale Abstand, ab dem es zur Agglomeration kommt, kann anhand von AFM-Messungen nicht zuverlässig bestimmt werden, da es aufgrund des endlichen Krümmungsradius der AFM-Spitze zu einer lateralen Verbreiterung der Teilchenabbildung kommt. Dadurch wird entsprechend die laterale Auflösung der AFM-Messung begrenzt.

Nach der Deposition der YBCO-Schicht läßt sich im Differential-Interferenz Kontrast (optisch) exakt an der Position der vorher geschriebenen Linie eine Störung der Oberflächenstruktur erkennen. Abbildung 4.14 zeigt eine stark kontrastverstärkte Aufnahme einer YBCO-Oberfläche. Die linienförmige Störung durch die Templatstruktur ist deutlich zu erkennen. Die laterale Ausdehnung der Störung ist, im Rahmen der optischen Auflösung, gegenüber der ursprünglichen Linie kaum verbreitert. Ob es sich bei der hier beobachteten Topographiemodulation tatsächlich um eine Unterdrückung der Epitaxie handelt, läßt sich anhand der Oberflächenstruktur nicht direkt nachweisen. Dazu wären lokale Meßmethoden wie z.B. hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM, HTEM) nötig. Da die Verfahren in dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen, kann lediglich anhand der elektrischen Transporteigenschaften auf eine eventuell vorhandene Barriere geschlossen werden.

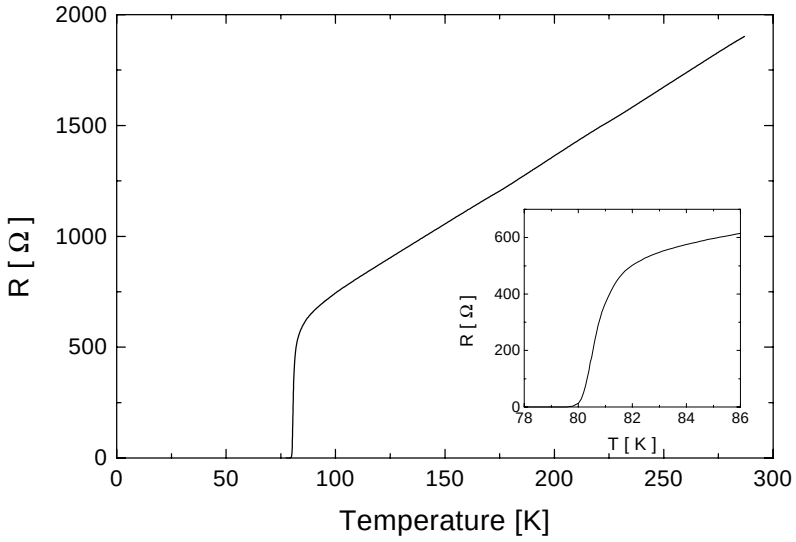

ABBILDUNG 4.15: *Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur einer 10 μm breiten und 500 μm langen Mikrobrücke auf einer Templatstruktur. Der Einschub zeigt den Übergangsbereich vergrößert.*

Um die Transporteigenschaften in definierter Geometrie zu messen, wird eine Mikrobrücke mit 10 μm Breite und 500 μm Länge photolithographisch strukturiert und so an der Nanolinie ausgerichtet, daß die Störung quer über die Brückenbreite verläuft. Der elektrische Widerstand der Mikrobrücke als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die kritische Temperatur T_c , bei der die größte Steigung der $R(T)$-Kurve gemessen wird, beträgt 80,4 K und ist somit aufgrund der reduzierten Filmdicke gegenüber Standardfilmen (Abschnitt 3.3.2) bereits etwas erniedrigt. Der Einschub von Abbildung 4.15 zeigt den Übergangsbereich vergrößert. Wie schon im Fall der Nanobrücken ist auch hier kein zweiter Übergang mit niedrigerem T_c erkennbar. Für $T \ll T_c$ wird die Brücke vollständig supraleitend, es läßt sich kein Restwiderstand beobachten. Einen Hinweis auf eine Barriere aus N oder S' Material ergibt die $R(T)$-Messung somit nicht.

Die U/I-Kennlinien zeigen den bereits in Abschnitt 3.3.3 diskutierten Verlauf, der typisch für Abrikosov-Vortexbewegung ist. Im Gegensatz zu den Nanobrücken wird jedoch hier bereits bei einer Temperatur von $T_g = 0,97\ T_c$ der Übergang in den Vortexglas-Zustand beobachtet. Für $T < T_g$ wird die Krümmung der Kennlinien negativ und ein "echter" kritischer Strom kann beobachtet werden. Abbildung 4.16 zeigt dieses Verhalten in einem Temperaturintervall zwischen 80,7 K und 63,2 K. Auch aus dem Verlauf der Kennlinien ergibt sich somit kein Hinweis auf eine durchgehende Barrierenschicht,

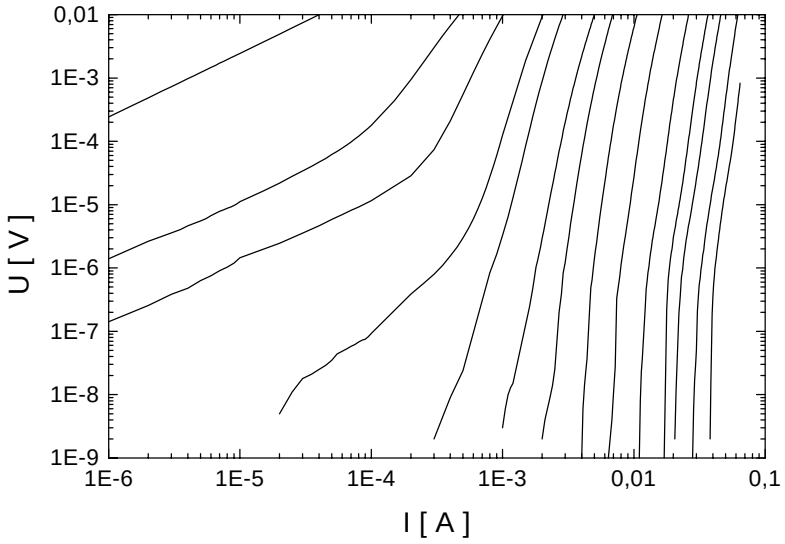

ABBILDUNG 4.16: *Isotherme U/I-Kennlinien zwischen 80,7 K und 63,2 K in doppeltlogarithmischer Darstellung. Bei einer Temperatur von 78 K ($\equiv 0,97T_c$) wird der Übergang in den Vortexglas-Zustand beobachtet, die Krümmung der Kennlinien ändert ihr Vorzeichen.*

die zur Josephson-Kopplung führt. Die Existenz von Abrikosov-Vortices läßt auf einen einheitlichen Ordnungsparameter in der Mikrobrücke schließen.

Daß der Dissipationsmechanismus auf konventioneller Vortexbewegung beruht, zeigt auch die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes $I_c(T)$ (Abbildung 4.17). I_c ist in diesem Fall analog zu den Nanobrücken über ein Spannungskriterium von 1 μV definiert (siehe Abschnitt 3.3.4). Die Temperaturabhängigkeit von I_c läßt sich mit einem kritischen Verhalten nach Gleichung (3.13) auf Seite 55 anpassen. Der kritische Exponent α hat bei freier Variation aller Fitparameter den Wert $\alpha = 1,2$ mit einer kritischen Temperatur $T_c = 79,0$ K. Dieser Wert stimmt gut mit der Temperatur überein, bei der in $R(T)$ meßbare Dissipation einsetzt. Der Wert von α fällt somit noch in den Bereich der klassischen Vortexbewegung.

Offensichtlich ist trotz lokaler Störung der Epitaxie keine homogene durchgehende Barrierenschicht aus amorphem YBCO oder aus anderen Fremdphasen entstanden. Josephson-Kopplung kann nur bei einer hinreichend kurzen Barrierenschicht der Länge $\gtrsim \xi$ erwartet werden. Bei einer deutlich größeren Barrierenlänge wird dagegen ein normalleitender Serienwiderstand auftreten. Die Tatsache, daß trotz einer relativ breiten ($\approx$ 150 nm) Templatstruktur aus Nanopartikeln weder eine Josephson-Kopplung noch ein nor-

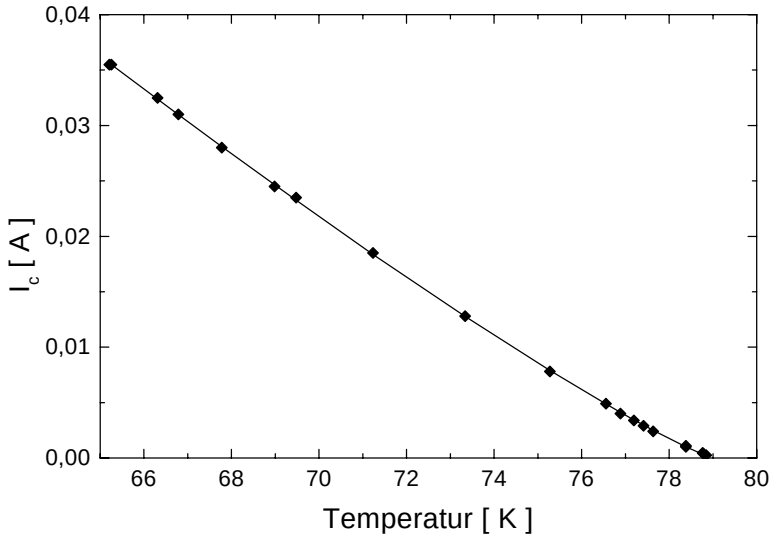

ABBILDUNG 4.17: *Kritischer Strom I_c definiert mit einem 1 μV Spannungskriterium als Funktion der Temperatur (SYF63). Die Anpaßkurve folgt einem Verlauf $\propto (1 - T/T_c)^{\alpha}$ mit $\alpha = 1,2$ und $T_c = 79,0$ K.*

malleitender Serienwiderstand beobachtbar sind, läßt auf die Existenz von supraleitenden Kurzschlüssen mit einer Breite $\gg \xi$ schließen. Über die gesamte Brückenbreite von 10 μm ist die Homogenität der Templatstruktur somit nicht ausreichend, um eine durchgehende Barriere zu erzeugen.

4.3.2 Wachstum auf Al-Nanopartikeln

Um die Wahrscheinlichkeit zu reduzieren, daß die Nanolinie auf der Längenskala der Brückenbreite durch Defekte unterbrochen ist, wird daher im folgenden die Brückenbreite auf 1 μm verringert. Dazu wird mittels Elektronenstrahl-Lithographie eine Brückenstruktur definiert, die exakt an der Nanolinie ausgerichtet ist. In einem zweiten Prozeßschritt wird, analog zu Abbildung 3.2 b) auf Seite 39, mittels Photolithographie eine Grobstruktur zur Kontaktierung strukturiert. Um außerdem ein Alternativmaterial zu testen, werden Nanopartikel aus Aluminium verwendet. Aluminiumverunreinigungen in YBCO führen zu einer deutlichen Absenkung von T_c , so daß selbst im Fall eines teilweise epitaktischen Wachstums mindestens eine S' Barriere, also ein Bereich mit reduziertem T_c , entstehen sollte. Diese T_c -Reduzierung durch Verunreinigung ist im Fall von Gold und Silber nicht gegeben. Bei diesen Materialien kommt es bei niedrigen Dotierkonzentrationen sogar zu

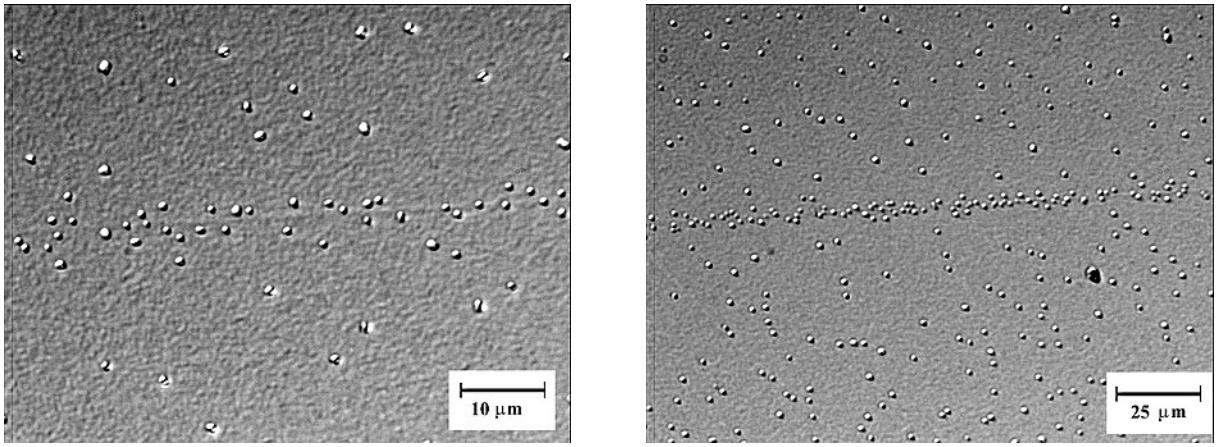

ABBILDUNG 4.18: *DIC-Aufnahmen einer 70 nm dicken YBCO-Schicht auf $SrTiO_3$. Die Templatstruktur ist eine ≈ 200 nm breite Linie aus Al-Nanopartikeln. Die Störung des YBCO-Wachstums auf der Linie ist deutlich erkennbar. Um die Linie herum ist die Dichte der Kupferoxid-Ausscheidungen erhöht.*

einer Erhöhung von T_c . Die Ausbildung einer Barrierenschicht ist bei Verwendung von Au-Nanopartikeln also ausschließlich durch Zerstörung der Epitaxie möglich.

Abbildung 4.18 zeigt die Oberflächenstruktur einer 70 nm dicken YBCO-Schicht, die auf einer ≈ 200 nm breiten Linie aus Al-Nanopartikeln aufgewachsen ist. Wieder ist deutlich der gestörte Bereich an der Position der Al-Linie zu erkennen. Zusätzlich zur Störung des Filmwachstums ist jedoch noch ein zweiter Effekt zu erkennen. Auf dem gesamten YBCO-Film finden sich gleichmäßig verteilt 300-500 nm große Ausscheidungen. Bei diesen Ausscheidungen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Kupferoxid, das häufig an der Oberfläche gesputterter YBCO-Filme gefunden wird. Kupferhaltige Ausscheidungen treten dann auf, wenn die Stöchiometrie des Targets einen Kupferüberschuß verursacht. Da die Ausscheidungen unabhängig von den Depositionsparametern nicht in allen in dieser Arbeit deponierten Filmen beobachtet wurden, kann auf eine inhomogene Stöchiometrie des verwendeten Targets geschlossen werden.

Die Verteilung der Kupferoxid-Ausscheidungen kann Aufschluß über die lokale Stöchiometrie des Films geben. Auffällig ist in diesem Zusammenhang, daß um die Al-Nanolinie herum eine deutlich höhere Dichte der Ausscheidungen beobachtet wird. Diese Beobachtung könnte darauf schließen lassen, daß unmittelbar auf der Nanolinie eine gestörte kupferarme Phase aufwächst und das lokal überschüssige Kupfer aus dem gestörten Bereich heraussegregiert. Der Kupferüberschuß ist somit in der Nähe der Linie größer als auf dem Rest des Films, so daß die Dichte der Ausscheidungen dort erhöht wird. Dieses Modell

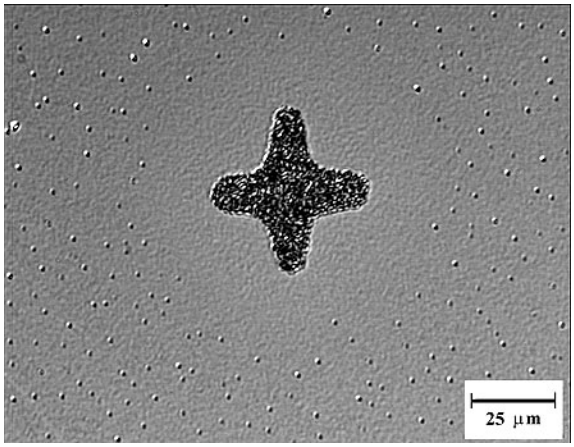

ABBILDUNG 4.19: *DIC-Aufnahme einer 70 nm dicken YBCO-Schicht in der Nähe einer 35 nm dicken Au/Pd Markenstruktur. Es lassen sich zwei Diffusionsvorgänge identifizieren : i) Au (heller Bereich), ii) Cu (ausscheidungsfreier Bereich).*

ist konsistent mit energiedispersiven Röntgenmessungen (EDX) in einem hochauflösenden Elektronenmikroskop an der Grenzfläche einer Ti-Maskenstruktur [Dam98]. Auf der YBCO-Schicht wurden unmittelbar an der Grenzfläche Kupferoxidausscheidungen identifiziert, während über der Ti-Maske eine kupferarme amorphe YBCO-Phase aufwächst. Das überschüssige Kupfer ist an die Oberfläche diffundiert und dort oxidiert.

Eine weitere interessante Beobachtung läßt sich in der Nähe von Au/Pd-Strukturen machen. Abbildung 4.19 zeigt die YBCO-Schicht in der Nähe einer Markenstruktur (dunkles Kreuz) aus Au/Pd. Die Marken mit einer Schichtdicke von 35 nm werden zur Ausrichtung der beiden Lithographieprozesse verwendet. Unmittelbar auf der Marke ist das YBCO-Wachstum deutlich gestört und die Oberflächenrauheit stark erhöht. Um die Marke herum wächst auf einer Breite von ≈ 22 μm eine YBCO-Schicht ohne Ausscheidungen an der Oberfläche auf. In diesem Bereich ist offensichtlich kein Kupferüberschuß während des Wachstums entstanden. Gleichzeitig wird auf einer Länge von ≈ 15 μm um die Marke herum eine erhöhte Reflektivität der YBCO-Schicht beobachtet. Diese könnte auf die Diffusion von Au in das YBCO hinein verursacht sein. Ob es sich hier um zwei Diffusionsvorgänge der Au- und der Cu-Atome handeln kann, läßt sich über das Verhältnis der Diffusionslängen abschätzen. Für die Diffusionslänge l wird dazu ein allgemeines Verhalten der Form

$$l \propto \sqrt{Dt} \tag{4.2}$$

angenommen, wobei D die Diffusionskonstante und t die Dauer des Diffusionsvorgangs (also $\approx$ die Depositionsdauer) ist. Die Diffusionskonstante D ist abhängig von der Atom-

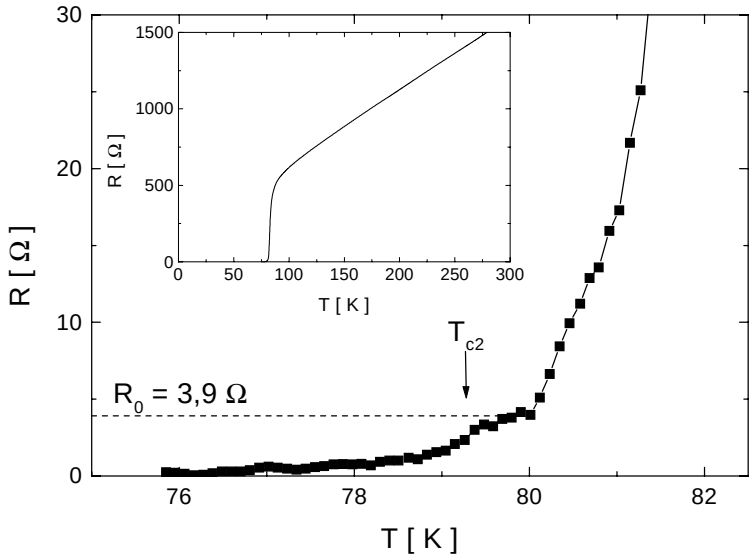

ABBILDUNG 4.20: *$R(T)$ einer 1 μm breiten und 30 μm langen YBCO-Brücke auf einer Linie aus Al-Nanopartikeln (SYF66). Der Einschub zeigt die gesamte Kurve im Überblick.*

masse und folgt in erster Näherung einer Proportionalität [Mad81]

$$D \propto \bar{v} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}\,, \tag{4.3}$$

wobei $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Atome und m die Atommasse sind. Das Verhältnis der Diffusionslängen ist dementsprechend

$$\frac{l_{Cu}}{l_{Au}} = \sqrt{\frac{D_{Cu}}{D_{Au}}} = \sqrt[4]{\frac{m_{Au}}{m_{Cu}}} \approx 1,3. \tag{4.4}$$

Das Verhältnis der gemessenen Diffusionslängen beträgt $\approx 1,5$. Diese Abschätzung unterstützt somit die Modellvorstellung, daß Cu in die Au/Pd Schicht hineindiffundiert und dort gelöst wird, bzw. sich in der Fremdphase anreichert, während Au in die YBCO-Schicht hineindiffundiert.

Die Beobachtung einer Kupferanreicherung um die Nanolinie herum deutet auf die lokale Ausbildung einer Barrierenschicht aus Fremdphasen hin. Anhand von Transportmessungen muß nun überprüft werden, ob die Barrierenschicht durchgehend ist, oder ob sich supraleitende Kurzschlüsse ausbilden können. Einen ersten Hinweis auf die Existenz eines lokal geschwächten Bereiches im Supraleiter ergibt die Messung des elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur. Abbildung 4.20 zeigt den Übergangsbereich in vergrößerter Darstellung, während der Einschub die gesamte $R(T)$-Kurve wiedergibt. Die

kritische Temperatur des Hauptübergangs (größte Steigung in $R(T)$) beträgt $T_{c1} = 82,4$ K. Bei einer Temperatur von 80,0 K ist jedoch deutlich ein Widerstandsplateau zu beobachten, das auf einen endlichen Restwiderstand von $R_0 = 3,9\ \Omega$ schließen läßt. Dieser Restwiderstand sinkt mit abnehmender Temperatur, wobei die größte Abnahme bei einer Temperatur $T_{c2} \approx 79,3$ K erfolgt. Bei niedrigen Temperaturen $T \ll T_{c2}$ wird die Brücke vollständig supraleitend. Um bei der vergrößerten Darstellung in Abbildung 4.20 das Rauschen zu minimieren, wurde die Meßkurve numerisch durch Mittelung über jeweils drei benachbarte Meßpunkte geglättet. Die extrahierten Daten sowie die Beobachtung eines zweiten Übergangs werden durch das Glättungsverfahren jedoch nicht signifikant beeinflußt.

Offensichtlich können in $R(T)$ zwei supraleitende Übergänge mit verschiedenen T_c beobachtet werden. In einem Teil der Brücke sind die supraleitenden Eigenschaften geschwächt und die Übergangstemperatur $T_{c2} < T_c$ ist gegenüber dem Hauptübergang reduziert. Die Länge l, über die der Restwiderstand R_0 abfällt, kann anhand des spezifischen normalleitenden Widerstandes ρ_N abgeschätzt werden. Aus der $R(T)$-Kurve läßt sich ein normalleitender Widerstand $R_N = 559\ \Omega$ für $T = 80$ K linear extrapolieren. Wird dieser Widerstand der eigentlichen Mikrobrücke zugeordnet und damit der Anteil der breiten Zuleitungen vernachlässigt, so entspricht der Wert für R_N einem spezifischen Widerstand von $\rho_N = 130\ \mu\Omega$cm. Die Länge der Mikrobrücke beträgt in diesem Fall 30 μm, die Breite 1 μm und die Filmdicke 70 nm. Wird als Länge l, über die der normalleitende Restwiderstand abfällt, die Breite der Al-Nanolinie (200 nm) angenommen, so ergibt sich mit dem berechneten ρ_N ein Restwiderstand von $R_0 = 3,7\ \Omega$. Gemessen wird ein Wert von $R_0 \approx 3,9\ \Omega$. Der zweite supraleitende Übergang kann also einem Teilstück der Brücke zugeordnet werden, dessen Länge dem durch die Templatstruktur geschädigten Bereich entspricht. Die Linie aus Al-Nanopartikeln führt offensichtlich zu einer lokalen Schwächung der supraleitenden Eigenschaften und erzeugt einen Bereich mit reduzierter kritischer Temperatur (S'-Barriere).

Die U/I-Kennlinien in einem Temperaturintervall zwischen 63,6 K und 82,8 K sind in Abbildung 4.21 a) in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Sie entsprechen dem in den Abbildungen 4.16 auf Seite 101 und 3.10 auf Seite 53 beobachteten Verlauf der Abrikosov-Vortex Bewegung. Insbesondere ist kein RSJ-Verhalten im Bereich $T_{c2} < T < T_c$ zu beobachten. Bei niedrigen Temperaturen findet ein Übergang in den Vortex-Glaszustand statt, erkennbar durch die negative Krümmung der Kennlinien. Die U/I-Charakteristik liefert also keinen Hinweis auf Josephson-Kopplung und damit auf eine dichte homogene Barriere aus S'-Material. Obwohl die Supraleitung lokal geschwächt ist, reicht die Dichte der Nanopartikel nicht aus, um eine durchgehende Barriere zu erzeugen.

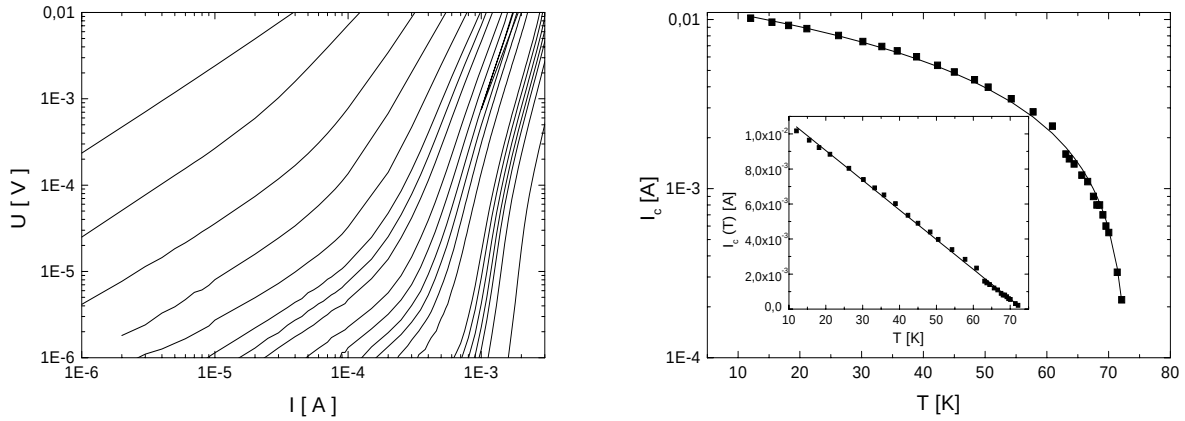

ABBILDUNG 4.21: *a) Isotherme U/I-Kennlinien der Mikrobrücke SYF66 auf Al-Partikeln. Der dargestellte Temperaturbereich liegt zwischen 63,6 K (rechts) und 82,8 K (links). b) Kritischer Strom als Funktion der Temperatur der Probe SYF66 in semilogarithmischer Darstellung (Einschub : lineare Auftragung). Die Linien entsprechen jeweils einer linearen Anpassung.*

Es bilden sich weiterhin supraleitende Kurzschlüsse aus, durch die ein durchgehender Ordnungsparameter für beide Seiten der Brücke aufrecht erhalten werden kann, so daß die Existenz von Abrikosov-Vortices möglich ist.

Das Modell supraleitender nanoskopischer Kurzschlüsse wird auch durch die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes $I_c(T)$ unterstützt (Abbildung 4.21 b). Die Meßdaten können mit einem kritischen Verhalten der Form $(1 - T/T_c)^{\alpha}$ (Gleichung (3.13) auf Seite 55) angepaßt werden, wobei $\alpha = 1,0$ und $T_c = 73,4$ K. Die Temperaturabhängigkeit folgt also über den gesamten gemessenen Temperaturbereich einem linearen Verhalten. Ein Exponent von $\alpha = 1$ wird in verschiedenen Josephson-Kontakttypen beobachtet, insbesondere in Korngrenzenkontakten und in vielen nominellen SNS-Kontakten. Allerdings zeigen diese Kontakte überwiegend RSJ-Verhalten und keine Vortex-Kennlinien. Die Transporteigenschaften der hier untersuchten Mikrobrücke werden zwar durch das Schwachstellenverhalten beeinflußt ($I_c(T)$), jedoch können sich immer noch Abrikosov-Vortices ausbilden, deren Bewegung Dissipation verursacht.

4.4 Fazit

Der hier vorgestellte neue Lithographieprozeß, der auf der Kombination klassischer Lithographieverfahren mit anorganisch-organischen Hybridstrukturen basiert, hat ein großes Potential zur Erzeugung mesoskopischer Nanostrukturen mit einer konventionellen Litho-

graphieausrüstung. Die Polymerhülle der Nanopartikel dient dabei der Zentrierung der Partikel in einer bestehenden Lackmaske, so daß über die Länge der Polymerketten die notwendige laterale Auflösung an die Leistungsfähigkeit des vorhandenen konventionellen Lithographiesystems angepaßt werden kann. Zusätzlich zur Unterdrückung der Beweglichkeit der Mizellen durch die Lackstruktur lassen sich Kapillarkräfte ausnutzen, um die Partikel an Lackkanten auszurichten. Durch diesen Effekt können selbst photolithographisch strukturierte Masken zur Erzeugung eindimensionaler Nanostrukturen verwendet werden.

Eine erste Anwendung der Partikelanordnungen liegt in der lokalen Unterdrückung der supraleitenden Eigenschaften eines YBCO-Dünnfilms durch Störung des epitaktischen Wachstums. Mit Al-Nanopartikeln kann die kritische Temperatur lokal um ≈ 4K reduziert werden. Trotz einer relativ dichten Anordnung von Al-Partikeln konnte jedoch keine homogene Barrierenschicht erzeugt werden, mit der sich Josephson-Kopplung erzielen läßt. Es bleibt zu testen, ob andere Polymersysteme, mit denen sich kontinuierliche Drähte erzeugen lassen, in konventionelle Lithographiestrukturen integriert werden können. Es ist jedoch fraglich, ob aufgrund der Entnetzungseffekte kontinuierlicher metallischer Strukturen bei den hohen Depositionstemperaturen der YBCO-Filme überhaupt eine kontinuierliche Barrierenschicht mit nanoskopischen Abmessungen durch selektives Wachstum erzeugt werden kann.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Transportverhalten naßchemisch strukturierter $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Nanobrücken bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Magnetfeld untersucht. Es konnte demonstriert werden, daß sich trotz der Isotropie des Flüssigätzprozesses auch in Filmen mit Standarddicke (100 nm) durch kontrolliertes Unterätzen laterale Strukturabmessungen < 100 nm erzielen lassen. Ermöglicht wird dieses Ergebnis durch eine Selbstlimitierung des Ätzprozesses aufgrund von Oberflächenspannungseffekten der stark verdünnten Phosphorsäure. Die kleinste strukturierte Brücke hat eine Breite von 60 nm. Trotz umfangreicher Vorsichtsmaßnahmen erwiesen sich Brücken mit einer Breite < 100 nm als zu empfindlich, um in einer makroskopischen Meßapparatur charakterisiert zu werden.

Brücken mit lateralen Abmessungen von ≥ 140 nm zeigen U/I-Kennlinien, die auf Dissipation durch Bewegung von Abrikosov-Flußschläuchen zurückzuführen sind. Bis zu einer Temperatur von ≈ 63 K kann kein "echter" Suprastrom im Sinne eines verschwindenden differentiellen Widerstandes für $j \rightarrow 0$ beobachtet werden. Der mögliche Übergang in einen Vortex-Glaszustand erfolgt gegenüber breiten Strukturen erst bei einer reduzierten Temperatur. Die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes entspricht dem thermisch aktivierten Hüpfen von Flußschläuchen und ergibt keinen Hinweis auf die Ausbildung einer lokalen Schwachstelle mit Josephson-Kopplung. Der Flüssigätzprozeß schädigt auf der Größenskala der Brückenbreite die Struktur nur wenig, so daß sich kein N- oder S'-Regime ausbilden kann.

Bei hohen Stromdichten werden Spannungssprünge beobachtet, die auf eine elektronische Instabilität nach Larkin-Ovchinnikov zurückgeführt werden können. Anhand von Hysteresemessungen kann demonstriert werden, daß durch den nicht-thermischen Effekt der Instabilität lokal ein normalleitender Hot-Spot gebildet wird. Die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Größen zeigt deutliche Kommensurabilitätseffekte, wenn der laterale Vortex-Vortex Abstand einem Bruchteil der Brückenbreite entspricht. Die Überhöhungen

der kritischen Größen sind auf eine erhöhte Haftung der Vortices an den Rändern der Brücke zurückzuführen und können der Geometrie eines Abrikosov-Gitters zugeordnet werden.

Da die Auflösung der zur Verfügung stehenden konventionellen Lithographie nicht ausreicht, um Josephson-Kopplung zu erzielen, wurde ein neues Lithographieverfahren entwickelt, welches auf der Kombination mizellarer polymerer Hybridstrukturen mit konventioneller Elektronenstrahl-Lithographie beruht. Mit dem Verfahren lassen sich Metall-Nanopartikel mit Hilfe von organischen Masken beliebig anordnen. Die mizellaren Nanopartikel werden auf eine lithographisch strukturierte Lackmaske aufgeschleudert und anschließend zusammen mit der Lackschicht abgelöst. Nur an den vorher belichteten Stellen, an denen die Mizellen unmittelbar auf dem Substrat haften, bleiben die Mizellen auch nach dem Lift-off Schritt liegen. Durch die mizellare Hülle werden dabei die lateralen Dimensionen der Lackstrukturen geometrisch herunterskaliert. Das Verfahren ist prinzipiell mit parallelen Lithographiemethoden, wie z.B. der Photolithographie, kombinierbar, so daß es sich auch für großflächige Anwendungen mit hohem Durchsatz eignet. Neben der Ausrichtung der Nanopartikel durch Einschränkung der Beweglichkeit in einer oder zwei Dimensionen kann auch unter Ausnutzung von Kapillarkräften eine lineare Kette aus Nanopartikeln erzeugt werden. Dazu sind laterale Abmessungen der Lackstruktur ausreichend, die deutlich über 1μm liegen und somit leicht mittels Photolithographie erzeugt werden können.

Um die Anwendung dieses Prozesses auf Hoch-T_c -Materialien zu testen, wurden lineare Templatstrukturen aus Au- und Al-Nanopartikeln erzeugt, auf die anschließend YBCO-Filme deponiert wurden. Im Fall der Au-Nanopartikel kann anhand der elektrischen Transporteigenschaften keine lokale Schwächung der Supraleitung nachgewiesen werden. Mit Al-Nanopartikeln läßt sich lokal die kritische Temperatur des YBCO reduzieren. Die Schädigung der Epitaxie ist jedoch nicht homogen genug, um eine durchgehende Barrierenschicht auszubilden. Obwohl die lineare Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes auf ein schwachstellendominiertes Transportverhalten deutet, läßt sich kein Josephson-Verhalten direkt nachweisen.

Kapitel 6

Ausblick

Die Tatsache, daß auch mittels einer auf nanoskopischen Strukturen beruhenden unkonventionellen Lithographie keine definierten Barrieren zur Josephson-Kopplung in YBCO-Mikrobrücken erzeugt werden konnten, demonstriert, daß die spezifischen Materialeigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter weiterhin eine große physikalische und technologische Herausforderung darstellen. Insbesondere die artifizielle Erzeugung extrinsischer Barrieren durch Störung des epitaktischen Wachstums kann bisher nicht auf der notwendigen Größenskala mit der erforderlichen Homogenität kontrolliert werden.

Während in dieser Arbeit erfolgreich die prinzipielle Funktionsweise der neuen Lithographiemethode und die Möglichkeit der lokalen Beeinflussung epitaktischer Dünnfilme demonstriert werden konnten, bleibt es Folgeprojekten überlassen, die Grenzen des Lithographieprozesses und dessen Anwendungen zu testen. Nicht nur durch systematische Variation der Prozeßparameter, wie Linienbreite, Mizelldurchmesser und Partikeldurchmesser, sondern auch durch den Übergang zu alternativen Polymersystemen ergibt sich ein großes Potential dieser Technik zur Erzeugung mesoskopischer Nanostrukturen. Insbesondere könnten zylindrische Mizellen zur Ausbildung und kontrollierten Ausrichtung kontinuierlicher metallischer “Nanodrähte” verwendet werden. Die Anlagerung biologischer Rezeptormoleküle an einzelne, lateral separierte Nanopartikel würde dagegen die Anwendung dieser Technik in Verbindung mit biologischen Systemen erlauben. Denkbar wären z.B. ortsaufgelöste Biosensoren, die durch gezielte Anlagerung biologischer Zellen und Moleküle an die Nanostrukturen hergestellt werden könnten.

Neben der Beeinflussung der epitaktischen Eigenschaften von Dünnfilmen könnte, z.B. durch Diffusionsprozesse, der Dotiergrad halbleitender Dünnfilme lokal mit Hilfe der Nanostrukturen variiert werden. Da die Ausrichtung der Polymersysteme aufgrund der Kapillarkräfte auch an Masken erreicht werden kann, die sich mit optischer Lithographie erzeugen lassen, bietet diese Kombination zweier paralleler Verfahren ohne Vakuumschritte durchaus ein Potential in der großtechnischen Anwendung.

Literaturverzeichnis

[Ago90] A.A. Agostinelli, S. Chen, und G. Braunstein. *Phys. Rev. B* **43**, 11396 (1990).

[Alf98] L. Alff, S. Kleefisch, Schoop U., Zittartz M., T. Kemen, T. Bauch, A. Marx, und R. Gross. *Eur. Phys. J. B* **5**, 423 (1998).

[Amb63] V. Ambegaokar und A. Baratoff. *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963).

[Amb69] V. Ambegaokar und B.I. Halperin. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1364 (1969).

[Ami96] B.A. Aminov, A.A. Golubov, und M.Yu. Kupriyanov. *Phys. Rev. B* **53**, 365 (1996).

[And62] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 309 (1962).

[And64a] P.W. Anderson und A.H. Dayem. *Phys. Rev. Lett.* **13**, 195 (1964).

[And64b] P.W. Anderson und Y.B. Kim. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 39 (1964).

[And66] P.W. Anderson. *Rev. Mod. Phys.* **38**, 298 (1966).

[Ane91] J.F. Anett, Goldenfeld N., und S.R. Renn. *Physical Properties of High Temperature Superconductors*. World Scientific, Singapore (1991).

[Ann91] J.F. Annett, N. Goldenfeld, und S.R. Renn. *Phys. Rev. B.* **43**, 2778 (1991).

[Ant95] L. Antognazza, B.H. Moeckley, T.H. Geballe, und K. Char. *Phys. Rev. B* **52**, 4559 (1995).

[Asl69] L.G. Aslamazov und A.I. Larkin. *JETP Lett.* **9**, 87 (1969).

[Asl75] L.G. Aslamazov und A.I. Larkin. *Sov. Phys. JETP* **41**(2), 381 (1975).

[Ass95] G.B. Assayag, J. Gierak, J.F. Hamet, C. Prouteau, S. Flament, C. Dolabdjian, F. Gire, E. Lesquey, G. Günther, C. Dubuc, D. Bloyet, und D. Robbes. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(6), 2772 (1995).

[Aus99] M. Ausloos und M. Houssa. *Supercond. Sci. Technol.* **12**, R103 (1999).

[Bai97] D.B. Bailey, M. Sigrist, und R.B. Laughlin. *Phys. Rev. B* **55**(22), 15239 (1997).

[Bar82] A. Barone. *Physics and Applications of the Josephson Effect*. Wiley Interscience Series. Wiley (1982).

[Bes88] Technische Beschreibung. *Hohlkathodenmagnetron ZM-100/50-40-25*. Forschungszentrum Karlsruhe (1988).

[Bez92] A.I. Bezuglyj und V.A. Shklovskij. *Physica C* **202**, 234 (1992).

[Bog92] Yu. Boguslavskij, J. Gao, A.J.H.M. Rijnders, D. Terpstra, G.J. Gerritsma, und H. Rogalla. *Physica C* **194**, 268 (1992).

[Boi94] Yu. Boikov, Z.G. Ivanov, G. Brorsson, und T. Claeson. *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 281 (1994).

[Bon95] D.A. Bonn, S. Kamal, Z. Kuan, R. Liang, und W.N. Hardy. *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1941 (1995).

[Bra95] E.H. Brandt. *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1465 (1995).

[Cha88a] P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C.C. Tsuei, C.C. Chi, M.M. Oprysko, und M. Scheuermann. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1653 (1988).

[Cha88b] P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C.C. Tsuei, C.C. Chi, M.M. Oprysko, und M. Scheuermann. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219 (1988).

[Cha90] P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C.C. Tsuei, C.C. Chi, M.M. Oprysko, und M. Scheuermann. *Phys. Rev. B* **41**, 4038 (1990).

[Cha91] K. Char, M.S. Colclough, L.P. Lee, und G. Zaharchuk. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2177 (1991).

[Cha94] K. Char, L. Antognazza, und T.H. Geballe. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 904 (1994).

[Cla92] H. Claus, M. Braun, A. Erb, K. Röhberg, B. Runtsch, H. Wühl, G. Bräuchle, P. Schweib, G. Müller-Vogt, und H.v. Löhneysen. *Physica C* **198**, 42 (1992).

[Dam98] C.A.J. Damen, H-J Smilde, D.H.A. Blank, und H. Rogalla. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 437 (1998).

[Dav96] B.A. Davidson, J.E. Nordmann, B.M. Hinaus, M.S. Rzchowski, K. Siangchaew, und M. Libera. *Appl. Phys. Lett.* **68**(26), 3811 (1996).

[Del96] K.A. Delin und A.W. Kleinsasser. *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 227 (1996).

[Deu91] G. Deutscher und R.W. Simon. *J. Appl. Phys.* **69**, 4137 (1991).

[dG63] P.G. de Gennes und E. Guyon. *Phys. Lett.* **3**, 168 (1963).

[dG64] P.G. de Gennes. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).

[Dit99] R. Dittmann, J.K. Heinsohn, und A.I. Braginski. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**(2), 3440 (1999).

[Doe94] S. G. Doettinger, R. P. Huebener, R. Gerdemann, A. Kuhle, S. Anders, T. G. Trauble, und J. C. Villegier. *Phys. Rev. Lett.* **73**(12), 1691 (1994).

[Eil68] G. Eilenberger. *Z. Phys.* **214**, 195 (1968).

[Eis99] J. Eisenmenger. Dissertation Universität Konstanz, Februar (1999).

[Feu96] A. Feucht. Diplomarbeit Universität Ulm (1996).

[Fis89] M.P.A. Fisher. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1415 (1989).

[Fis91] D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, und D.A. Huse. *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991).

[For90] D.K. Fork, A. Barrera, T.H. Geballe, A.M. Viano, und D.B. Fenner. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2504 (1990).

[Gao90] J. Gao, A.M. Aarnink, G.J. Gerritsma, und H. Rogalla. *Physica C* **171**, 126 (1990).

[Gao91] J. Gao, Y. Boguslavskii, B.B. Klopmann, D. Terpstra, G.J. Gerritsma, und H. Rogalla. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2754 (1991).

[Gao93] Z. Gao und A. Eisenberg. *Macromolecules* **26**, 7353 (1993).

[Gar91] S.M. Garrison, N. Newman, B.F. Cole, K. Char, und R.W. Barton. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2168 (1991).

[Gee89] J. Geerk, G. Linker, und O. Meyer. *KFK-Report* , 4601 (1989).

[Gol96] A.A. Golubov und M.Yu. Kupriyanov. *Physica C* **259**, 27 (1996).

[Gro90a] R. Gross, P. Chaudhari, D. Dimos, A. Gupta, und G. Koren. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 228 (1990).

[Gro90b] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, und A. Gupta. *Phys. Rev. B* **42**, 10735 (1990).

[Gro91] R. Gross und B. Mayer. *Physica C* **180**, 235 (1991).

[Gro94] R. Gross. In S.L. Shinde und D. Rudmann (Eds.), *Interfaces in Superconducting Systems* S. 176. Springer, New York (1994).

[Gro97] R. Gross, L. Alff, A. Beck, O.M. Froehlich, D. Knoelle, und A. Marx. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**(2), 2929 (1997).

[Gru94] D. Grundler, J.P. Krumme, B. David, und O. Dössel. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1841 (1994).

[Gur87] A. Vl. Gurevich und R.G. Mints. *Rev. Mod. Phys.* **59**(4), 941 (1987).

[Hal92] J. Halbritter. *Phys. Rev. B* **46**, 14861 (1992).

[Hal93] J. Halbritter. *Phys. Rev. B* **48**, 9735 (1993).

[Har93] W.N. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang, und K. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993).

[Här97] Jochen Häring. Dissertation Universität Ulm, Mai (1997).

[Her91] K. Herrmann, Y. Zhang, H.M. Mück, J. Schubert, W. Zander, und A.I. Braginski. *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 583 (1991).

[Her99] T. Herzog. Dissertation Universität Ulm (1999).

[Hil96] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, und B. Mayer. *Phys. Rev. B.* **53**(21), 14586 (1996).

[Hil97] H. Hilgenkamp und J. Mannhart. *Appl. Phys. A* **64**, 553 (1997).

[Hir93] P.J. Hirschfeld und N. Goldenfeld. *Phys. Rev. B.* **48**, 4219 (1993).

[Hol96] J. Hollkott, S. Hu, C. Becker, J. Auge, B. Spangenberg, und H. Kurz. *J. Vac. Sci. Technol.* **14**(6), 4100 (1996).

[Hu94] C.R. Hu. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1526 (1994).

[Hua99] Y. Huang, K.L. Merkle, B.H. Moeckly, und K. Char. *Physica C* **314**(1-2), 36 (1999).

[Hub93] J. Huber. Dissertation Universität Konstanz, Oktober (1993).

[Iva91] Z.G. Ivanov, P.A. Nilsson, D. Winkler, J.A. Alarco, T. Claesson, E.A. Stepantsov, und A.Ya. Tzalenchuk. *Appl. Phys. Lett.* **23**, 3030 (1991).

[Jia91] C.L. Jia und ohters. *Physica C* **175**, 545 (1991).

[Jia95] C.L. Jia, I. Faley, U. Poppe, und K. Urban. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3635 (1995).

[Jon93] E.C. Jones, D.K. Christen, J.R. Thompson, R. Feenstra, S. Zhu, D.H. Lowndes, J.M. Phillips, M.P. Siegal, und J.D. Budai. *Phys. Rev. B* **47**, 8986 (1993).

[Jor87] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, Hinks. D.G., L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, und M.S. Kleefisch. *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).

[Jos62] B.D. Josephson. *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).

[Kam97] F.-M. Kamm. Diplomarbeit Universität Ulm, Februar (1997).

[Kam98] F.-M. Kamm, A. Plettl, und P. Ziemann. *Supercond. Sci. Technol.* **11**(12), 1397 (1998).

[Kan94] J. Kane, Q. Chen, K.W. Ng, und H.J. Tao. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 128 (1994).

[Ker91] D.P. Kern, K.Y. Lee, R.B. Laibowitz, und A. Gupta. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 2875 (1991).

[Kir95] J.R. Kirtley, P. Chaudhari, M.B. Ketchen, N. Khare, S.Y. Lin, und T. Shaw. *Phys. Rev. B* **51**, 12057 (1995).

[Kir96] J.R. Kirtley, C.C. Tsuei, M. Rupp, J.Z. Sun, L.S. Yu-Jahnes, A. Gupta, M.B. Ketchen, K.A. Moler, und M. Bhushan. *Phys. Rev. Lett.* **76**(8), 1336 (1996).

[Koc89] R.H. Koch, V. Foglietti, W.J. Gallhager, G. Koren, A. Gupta, und M.P.A. Fisher. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1511 (1989).

[Kou97] K.A. Kouznetsov et al. *Phys. Rev. Lett.* **79**(16), 3050 (1997).

[Kul75] I.O. Kulik und A.N. Omelyanchuk. *JETP Lett.* **21**, 96 (1975).

[Kul78] I.O. Kulik und A.N. Omelyanchuk. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 459 (1978).

[Kun93] M.S. Kunz, K.R. Shull, und A.J. Kellock. *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 240 (1993).

[Kup75] M.Yu. Kupriyanov, K.K. Likharev, und L.A. Maslova. In M. Krusius und M. Vuorio (Eds.), *Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics* Band 4 S. 104. North-Holland, Amsterdam (1975).

[Kup76] M.Yu. Kupriyanov und K.K. Likharev. *Sov. Phys. JETP* **41**, 755 (1976).

[Kup88] M.Yu. Kupriyanov und V.F. Lukichev. *Sov. Phys. JETP* **67**, 1163 (1988).

[Kut99] H.J. Kutschera. Diplomarbeit Universität Ulm, Februar (1999).

[Lai94] R.B. Laibowitz, J.Z. Sun, V. Foglietti, W.J. Gallagher, und R.H. Roch. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 247 (1994).

[Lar76] A.I. Larkin und Yu. N. Ovchinnikov. *Sov. Phys. JETP* **41**(5), 960 (1976).

[Lei96] M.M. Leivo, J.P. Pekola, und D.V Averin. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1996 (1996).

[Leq96] F. Lequeux. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 341 (1996).

[Li95] H.C. Li, J.W. Li, R.L. Wang, B. Yin, Z.X. Zhao, S.L. Yan, L. Fang, und M.S. Si. *Physica C* **246**, 330 (1995).

[Lik72] K.K. Likharev. *Sov. Phys. JETP* **34**, 906 (1972).

[Lik75] K.K. Likharev und L.A. Yakobson. *Sov. Phys.-Techn. Phys.* **20**, 950 (1975).

[Lik79] K.K. Likharev. *Rev. Mod. Phys.* **51**(1), 101 (1979).

[Lik86] K.K. Likharev. *Dynamics of Josephson Junctions and Circuits.* Gordon and Breach (1986).

[Lik91] K.K. Likharev und V.K. Semenov. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1**(1), 3 (1991).

[Lin97] S. Linzen, J. Kräusslich, A. Köhler, P. Seidel, B. Freitag, und W. Mader. *Physica C* **290**, 323 (1997).

[Löf98] T. Löfwander, G. Johansson, M. Hurd, und G. Wendin. *Phys. Rev. B* **57**(6), R3225 (1998).

[Lu95] W. Lu, H.Y. Shen, N. Gu, J.H. Lee, C.S. Park, und Y. Wei. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(12B), L1644 (1995).

[Ma89] Q.Y. Ma, E.S. Yang, und G.V. Treyz. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 896 (1989).

[Mad81] O. Madelung. *Introduction to Solid-Sate Theory* Band 2 von *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Verlag (1981).

[Mal89] A.P. Malozemoff. In D.M. Ginsberg (Ed.), *Physical Properties of High Temperature Superconductors* Band 1 S. 71. World Scientific Publishing (1989).

[Man90] J. Mannhart, R. Gross, R.P. Huebener, P. Chaudhari, D. Dimos, und C.C. Tsuei. *Cryogenics* **30**, 397 (1990).

[Man96] J. Mannhart, H. Hilgenkamp, B. Mayer, C. Gerber, J. R. Kirtley, K. A. Moler, und M. Sigrist. *Phys. Rev. Lett.* **77**(13), 2782 (1996).

[Man97] J. Mannhart und H. Hilgenkamp. *Supercond. Sci. Technol.* **10**(12), 880 (1997).

[Mar93] J.A. Martindale, S.E. Barett, K.E. O'Hara, C.P. Slichter, W.C. Lee, und D.M. Ginsberg. *Phys. Rev. B* **47**, 9155 (1993).

[Mar94] J.S. Martens, A. Pance, K. Char, M.E. Johansson, S.R. Whiteley, J.R. Wendt, V.M. Hietala, T.A. Plut, C.I.H. Ashby, S.Y. Hou, und J.M. Phillips. *IEEE J. Solid St. Circts.* **29**, 56 (1994).

[Mat90] S. Matsui, T. Ichihashi, Yoshitake Y., S. Miura, T. Satoh, und M. Mito. *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 1771 (1990).

[Moe93] B.H. Moeckly, D.K. Lathrop, und R.A. Buhrmann. *Phys. Rev. B* **47**, 400 (1993).

[Moe97] B.H. Moeckly und K. Char. *Appl. Phys. Lett.* **71**(17), 2526 (1997).

[Moe98] B.H. Moeckly, K. Char, Y. Huang, und K.L. Merkle. *Appl. Supercond.* **6**(7-9), 317 (1998).

[Möl91] M. Möller, H. Künstle, und M. Kunz. *Synth. Metals* **41-43**, 1159 (1991).

[Möl97a] M. Möller und J. Spatz. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 177 (1997).

[Möl97b] M. Möller, J.P. Spatz, A. Röscher, S. Mössmer, S.T. Selvan, und H.A. Klok. *Macromol. Symp.* **117**, 207 (1997).

[Mös96] S. Mössmer. Diplomarbeit Universität Ulm (1996).

[Mou99] A. Mourran, S. Levi, D. Reinhoudt, F. Veggel, J. Spatz, und M. Möller. Unveröffentlicht. (1999).

[Nah94] M. Nahum, T.M. Eiles, und J.M. Martinis. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3123 (1994).

[Neu90] H.W. Neumüller, G. Ries, J. Bock, und E. Preisler. *Cryogenics* **30**, 639 (1990).

[Niv93] M.J.M.E. de Nivelle, G.J. Gerritsma, und H. Rogalla. *Phys. Rev. Lett.* **70**(10), 1525 (1993).

[Niv94] M.J.M.E. de Nivelle, G.J. Gerritsma, und H. Rogalla. *Physica C* **233**, 185 (1994).

[Odi96] T. Odijk. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 337 (1996).

[Oel97] B. Oelze, B. Ruck, E. Sodtke, A.F. Kirichenko, M.Yu. Kupriyanov, und W. Prusseit. *Appl. Phys. Lett.* **70**(5), 658 (1997).

[Orl91] T.P. Orlando und K.A. Delin. *Foundations of Applied Superconductivity.* Addison-Wesley (1991).

[Pac98] R.E. Packard. *Rev. Mod. Phys.* **70**(2), 641 (1998).

[Pau97] A.J. Pauza, W.E. Booij, K. Herrmann, D.F. Moore, M.G. Blamire, D.A. Rudman, und L.R. Vale. *J. Appl. Phys.* **82**(11), 5612 (1997).

[Ped96] M.V. Pedyash, D.H.A. Blank, und H. Rogalla. *Appl. Phys. Lett.* **68**(8), 1156 (1996).

[Pla95] N.M. Plakida. *High-Temperature Superconductivity.* Springer Verlag, Berlin (1995).

[Qiu91] X.G. Qiu, C.G. Cui, S.L. Li, M.X. Liu, J. Li, Y.Z. Zhang, Y.Y. Zhao, P. Xu, L. Li, L.F. Chen, P.F. Chen, N. Li, und G.T. Liu. *J. Appl. Phys.* **70**, 2461 (1991).

[Rao91] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, A.K. Santra, und V. Manivannan. *Physica C* **174**, 11 (1991).

[Rie72] T.J. Rieger, D.J. Scalapino, und J.E. Mercereau. *Phys. Rev. B* **6**(5), 1734 (1972).

[Rie93] G. Ries, H.W. Neumüller, R. Busch, P. Kummeth, M. Leghissa, P. Schmitt, und G. Saemann-Ischenko. *J. of Alloys and Compounds* **195**, 397 (1993).

[Rob92] R.P. Robertazzi, R.H. Koch, R.B. Laibowitz, und W.J. Gallagher. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 711 (1992).

[Rog89] H. Rogalla und C. Heiden. In V. Kose (Ed.), *Superconducting Quantum Electronics* S. 80. Springer-Verlag (1989).

[Ros91] C. Rossel, U. Kaufmann, H. Downar, und R. Schulz. *Physica C* **185-189**, 2551 (1991).

[Rot91] S.J. Rothman, J.L. Routbort, U. Welp, und J.E. Baker. *Phys. Rev. B* **44**, 2326 (1991).

[Sai92] R. Saito, S. Okamura, und K. Ishizu. *Polymer* **33**, 1099 (1992).

[Sch93] J. Schneider, H. Kohlstedt, und R. Wördenweber. *Appl. Phys. Lett.* **63**(17), 2426 (1993).

[Sch94] J. Schneider, M. Mück, und R. Wördenweber. *Appl. Phys. Lett.* **65**(19), 2475 (1994).

[Sch95a] F. Schmidl, F. Dörrer, S. Linzen, S. Wunderlich, F. Machalett, U. Hübner, H. Schneidewind, und P. Seidel. In D.H.A. Blank (Ed.), *Proc. of the 2nd Workshop on HTS Application and New Materials* S. 131. Twente (1995).

[Sch95b] J. Schneider, A.v.d. Hart, und R. Wördenweber. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**(2), 3393 (1995).

[Sch96] Edgar Schäfer. Diplomarbeit Universität Ulm, November (1996).

[Sch97] F. Schmidl, L. Dörrer, S. Wunderlich, F. Machalett, U. Hübner, H. Schmidt, S. Linzen, H. Schneidewind, N.v. Freyhold, und P. Seidel. *J. Low Temp. Phys.* **106**(3/4), 405 (1997).

[Sha63] S. Shapiro. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 80 (1963).

[She93] 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, A.G. Loeser, und C.H. Park. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).

[Sim91] R. 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, und M.J. Zani. *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3209 (1991).

[Sko74] W.J. Skocpol, M.R. Beasley, und M. Tinkham. *J. Appl. Phys.* **45**(9), 4054 (1974).

[Spa96a] J. Spatz, S. Sheiko, und M. Möller. *Macromolecules* **29**, 3220 (1996).

[Spa96b] J.P. Spatz, S. Mössmer, und M. Möller. *Chem. Eur. J.* (2), 1552 (1996).

[Spa99] J.P. Spatz, T. Herzog, S. Mössmer, P. Ziemann, und M. Möller. *Adv. Mater.* **11**, 149 (1999).

[Spa00] J. Spatz, S. Mössmer, M. Möller, T. Herzog, H.G. Boyen, P. Ziemann, und B. Kabius. *Langmuir* **16**, 407 (2000).

[Sun93] Y. Sun, G. Strasser, E. Gornik, W. Seidenbusch, und W. Rauch. *Physica C* **206**, 291 (1993).

[Sun94] A.G. Sun, D.A. Gajewski, M.B. Maple, und R.C. Dynes. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2267 (1994).

[Tho87] E.L. Thomas, D.J. Kinning, D.B. Alward, und C.S. Henkee. *Macromolecules* **20**, 2934 (1987).

[Tin90] S.S. Tinchev. *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 500 (1990).

[Tin96a] S.S. Tinchev. *Physica C* **256**, 191 (1996).

[Tin96b] Michael Tinkham. *Introduction to Superconductivity.* Mc Graw-Hill 2 edition (1996).

[Tin99] S.S. Tinchev. *Supercond. Sci. Technol.* **12**(9), L5 (1999).

[Tol93] S.K. Tolpygo, S. Shokhor, B. Nadgorny, J.Y. Lin, M. Gurvitch, A. Bourdillon, S.Y. Hou, und J.M. Phillips. *Appl. Phys. Lett.* **63**(12), 1696 (1993).

[Tol96] J.Y. Tolpygo, S. Lin, M. Gurvitch, S.Y. Hou, und J.M. Phillips. *Phys. Rev. B* **53**, 12462 (1996).

[Tsu94] C.C. Tsuei, J.R. Kirtley, C.C. Chi, L.S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J.Z. Sun, und M.B. Ketchen. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593 (1994).

[Tsu96] C.C. Tsuei, J.R. Kirtley, M. Rupp, J.Z. Sun, A. Gupta, M.B. Ketchen, C.A. Wang, Z.F. Ren, J.H. Wang, und M. Bhushan. *Science* **271**, 329 (1996).

[Tsu97a] C. C. Tsuei und J. R. Kirtley. *J. Low Temp. Phys.* **107**, 445 (1997).

[Tsu97b] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Z. F. Ren, J. H. Wang, H. Raffy, und Z. Z. Li. *Nature* **387**, 481 (1997).

[Ume88] A. Umeza, G.W. Crabtree, J.Z. Liu, T.J. Moran, S.K. Malik, L.H. Nunez, W.L. Kwok, und C.H. Sowers. *Phys. Rev. B* **38**, 2843 (1988).

[Usa70] K.D. Usadel. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 507 (1970).

[Van91] K.G. Vandervoort, U. Welp, J.E. Kessler, H. Claus, G.W. Crabtree, W.K. Kwok, A. Umezawa, B.W. Veal, J.W. Downey, und A.P. Paulikas. *Phys. Rev. B* **43**, 13042 (1991).

[Ver95] M.J.A. Verhoeven, G.J. Gerritsma, und H. Rogalla. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 2095 (1995).

[VH95] D. J. Van Harlingen. *Reviews of Modern Physics* **67**(2), 515–35 (1995).

[Wal96] J.R. Waldram. *Superconductivity of Metals and Cuprates.* IOP Publishing, Bristol (1996).

[Wei89] G. Weigang und K. Winzer. *Z. Phys. B* **77**, 11 (1989).

[Wel94] F.C. Wellstood, C. Urbina, und J. Clarke. *Phys. Rev. B.* **49**, 5942 (1994).

[Wen92] J.R. Wendt, J.S. Martens, C.I.H. Ashby, T.A. Plut, V.M. Hietala, C.P. Tigges, D.S. Ginley, M.P. Siegal, J.M. Phillips, und G.K.G. Hohenwarter. *Appl. Phys. Lett.* **61**(13), 1597 (1992).

[Wer63] N.R. Werthammer. *Phys. Rev.* **132**, 2440 (1963).

[Wol93] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, und A. J. Leggett. *Phys. Rev. Lett.* **71**(13), 2134–7 (1993).

[Wol94] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, und A. J. Leggett. *Physica B* **194-196**, 1669–70 (1994).

[Wol95] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, J. Giapintzakis, und D. M. Ginsberg. *Phys. Rev. Lett.* **74**(5), 797–800 (1995).

[Wu87] M.K. Wu, J.R. Asburn, C.J. Torng, P.H. Hor, L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Z. Wang, und C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).

[Wu91] J.Z. Wu, P.Y. Hsieh, A.V. McGuire, D.L. Schmidt, L.T. Wood, Y. Shen, und W.K. Chu. *Phys. Rev. B* **44**, 12643 (1991).

[Xia96a] L. Xiao und P. Ziemann. *Phys. Rev. B.* **53**(22), 15265 (1996).

[Xia96b] Zili Xiao. Dissertation Universität Konstanz (1996).

[Xia98a] Z. L. Xiao, E. Y. Andrei, und P. Ziemann. *Phys. Rev. B.* **58**(17), 11185 (1998).

[Xia98b] Z. L. Xiao, P. Voss-de Haan, G. Jakob, und H. Adrian. *Phys. Rev. B.* **57**(2), R736 (1998).

[Xu90] M. Xu, D.L. Shi, und R.F. Fox. *Phys. Rev. B* **42**, 10773 (1990).

[Yam94] H. Yamasaki, K. Endo, S. Kosaka, M. Umeda, S. Yoshida, und K. Kajimura. *Phys. Rev. B* **50**, 12959 (1994).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben und auf deren Hilfe ich während der Durchführung der Arbeit vertrauen konnte.

Herrn Prof. Ziemann möchte ich für die Bereitstellung des Themas und für die konstruktive Diskussion während der gesamten Arbeit danken. Herrn Prof. Marti danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Plettl für seine Betreuung und seine ständige Bereitschaft zu kritischen Diskussionen. Ebenfalls sehr dankbar bin ich Dr. Henri Radovan und Dr. Johannes Eisenmenger für die reichhaltigen und konstruktiven Diskussionen zu Fragen der Supraleitung. Herrn Dr. Eisenmenger danke ich ebenfalls für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Der interdisziplinäre Teil dieser Arbeit wäre ohne die konstruktive Zusammenarbeit mit der Abteilung Organische Chemie III von Herrn Prof. Möller nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt deshalb Dr. Joachim Spatz für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung des Lithographieprozesses, für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für ihren persönlichen Einsatz bei der Versorgung mit flüssigem Helium möchte ich Herrn Kerpes und Herrn Kaufmann herzlich danken. Frau Schmidt und Frau Dinger danke ich für die vielfältige und freundliche Hilfestellung sowie für die Versorgung mit notwendigen Büromaterialien. Zu großem Dank verpflichtet bin ich ebenfalls Herrn Besserer für die ständige Einsatzbereitschaft bei der Lösung elektronischer Probleme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Stipendiums des Graduiertenkollegs “Molekulare Dynamik an Grenz- und Oberflächen”.

Ganz herzlich möchte ich auch meiner Frau Uta für die aufmunternde Unterstützung während der Promotion, sowie für das Durchsehen des Manuskripts danken.

Lebenslauf

Name	Frank-Michael Kamm
Geboren	6.7.1971 in Remscheid
Anschrift	Westerlinger Straße 7
	D-89077 Ulm
Familienstand	Seit 6.6.1997 verheiratet mit Uta Kamm, geb. Saatweber
Bildungsweg	1977-1981 Grundschule Echoer Straße, Wuppertal-Ronsdorf
	1981-1990 Gymnasium an der Siegesstraße, Wuppertal-Barmen
	1990 Allgemeine Hochschulreife
	7/1990-6/1991 Grundwehrdienst, Höxter
	1991 Aufnahme als Stipendiat des Evangelischen Studienwerkes
	WS 1991 - WS 1996 Studium der Physik, Universität Ulm
	SS 1993 Vordiplom der Physik, Universität Ulm
	9/1994 - 6/1995 Studium der Physik an der Harvard University, Cambridge (MA), USA
	3/1996 - 2/1997 Diplomarbeit bei Prof. Ziemann, Abteilung Festkörperphysik, Universität Ulm
	2/1997 Diplom der Physik, Universität Ulm
	Seit 3/1997 Promotion in der Abt. Festkörperphysik, Universität Ulm als Stipendiat des Graduiertenkollegs “Molekulare Dynamik an Grenz- und Oberflächen”

Publikationsliste

1. H.H. Wen, H.A. Radovan, F.M. Kamm, P. Ziemann, S.L. Yan, L. Fang und M.S. Si, "2D Vortex-Glass Transition with $T_g = 0$ K in $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ Thin Films due to High Magnetic Fields", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3859 (1998).

2. F.M. Kamm, A. Plettl, P. Ziemann, "Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-nanobridges prepared by a self-limiting wet chemical etching process", *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 1397 (1999).

3. F.M. Kamm, A. Plettl, P. Ziemann, " Transport properties of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-nanobridges prepared by wet-chemical etching", *Physica B*, im Druck.

4. J. Spatz, S. Mößmer, M. Möller, F.M. Kamm, A. Plettl, und P. Ziemann, "A combined top-down/bottom-up approach for nanolithography", eingereicht bei *Science*.