

**Mechanismen der Stromunterdrückung  
in supraleitenden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Kleinwinkelkorngrenzen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Karsten Guth

aus Menden

Göttingen, März 2004

D7

Referent: Prof. Dr. H. C. Freyhardt

Korreferent: Prof. Dr. H. Hofsäß

Tag der mündlichen Prüfung: 13.04.2004

*Für Eva*

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen zur Supraleitung</b>                                  | <b>4</b>  |
| 2.1      | Die supraleitende Phase . . . . .                                   | 4         |
| 2.1.1    | Mikroskopische Mechanismen . . . . .                                | 4         |
| 2.1.2    | Die Londonschen Gleichungen . . . . .                               | 5         |
| 2.1.3    | Die Ginzburg-Landau Theorie . . . . .                               | 7         |
| 2.2      | Die Shubnikov Phase . . . . .                                       | 10        |
| 2.2.1    | Struktur und Eigenschaften von Flusslinien . . . . .                | 11        |
| 2.2.2    | Flusslinienverankerung und Volumenströme . . . . .                  | 11        |
| 2.3      | Kritische Ströme in Dünnschichten . . . . .                         | 13        |
| 2.3.1    | Der kritische Zustand . . . . .                                     | 13        |
| 2.3.2    | Bean Modell für einen dünnen Steg . . . . .                         | 14        |
| <b>3</b> | <b>Magneto-optische Bestimmung der Stromdichte in Supraleitern</b>  | <b>17</b> |
| 3.1      | Magneto-optischer Faraday Effekt . . . . .                          | 17        |
| 3.1.1    | Theorie zum magneto-optischen Faraday Effekt . . . . .              | 18        |
| 3.1.2    | Die magneto-optisch aktive Schicht . . . . .                        | 19        |
| 3.1.3    | Kalibrierung der Lichtintensität . . . . .                          | 21        |
| 3.1.4    | Experimenteller Aufbau . . . . .                                    | 23        |
| 3.2      | Modellunabhängige Bestimmung der lokalen kritischen Stromdichte . . | 25        |
| 3.2.1    | Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes . . . . .                   | 26        |

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.2.2    | Rauschunterdrückung und Auflösungsvermögen . . . . .                                      | 28        |
| 3.3      | Simulation magnetischer Flussverteilungen . . . . .                                       | 29        |
| 3.4      | Zeitaufgelöste Messungen . . . . .  | 31        |
| <b>4</b> | <b>Korngrenzen in <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> Dünnsfilmen</b> | <b>33</b> |
| 4.1      | Das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ System . . . . .                         | 33        |
| 4.2      | Iso- bzw. heterovalente Substitution von $\text{Y}^{3+}$ . . . . .                        | 38        |
| 4.2.1    | Kalziumdotierung von Y-123 . . . . .  | 38        |
| 4.2.2    | Die Familie der SE-123 Kuprate . . . . .  | 39        |
| 4.3      | Y-123 Dünnsfilme . . . . .  | 41        |
| 4.4      | Korngrenzen in Dünnsfilmen . . . . .  | 45        |
| 4.4.1    | Strukturelle Merkmale von Korngrenzen . . . . .   | 46        |
| 4.4.2    | Stromtransport über Korngrenzen . . . . .   | 47        |
| 4.4.3    | Beansche Stromverteilung in einer bikristallinen Probe . . . . .                          | 58        |
| 4.5      | Probenvorbereitung . . . . .  | 59        |
| <b>5</b> | <b>Kritische Ströme in Kleinwinkelkorngrenzen</b>   | <b>60</b> |
| 5.1      | Fluss- und Stromverteilung in Kleinwinkelkorngrenzen . . . . .                            | 61        |
| 5.1.1    | Experimentelle Strom- und Flussverteilung . . . . .                                       | 61        |
| 5.1.2    | Kritischer Zustand in Kleinwinkelkorngrenzen . . . . .                                    | 65        |
| 5.2      | Elektrische Feldverteilung . . . . .  | 68        |
| 5.3      | Der Einfluss von Messparametern . . . . .   | 74        |
| 5.3.1    | Der Einfluss der Flussdichte . . . . .  | 74        |
| 5.3.2    | Die Probengeometrie . . . . .   | 76        |
| 5.4      | Abhängigkeit der intergranularen Stromdichte vom Korngrenzwinkel . . . . .                | 79        |
| <b>6</b> | <b>Temperaturabhängige Phänomene</b>  | <b>83</b> |
| 6.1      | Flussverteilungen bei Temperaturen von 50 K . . . . .                                     | 84        |
| 6.2      | Temperatur- und feldabhängige Stromdichte . . . . .                                       | 87        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>7</b> | <b>Wachstumsinduzierte Verbesserung der Korngrenzkopplung</b>            | <b>92</b>  |
| 7.1      | Modell der Parallelschaltung von Korngrenzen . . . . .                   | 93         |
| 7.2      | Texturierte Ni-CGO Substrate . . . . .                                   | 94         |
| 7.3      | Fluss- und Stromverteilung in Y-123 auf bikristallinen Ni-CGO Substraten | 96         |
| 7.4      | Vergleich der Ergebnisse mit dem Modell . . . . .                        | 100        |
| 7.5      | Diskussion des Modells . . . . .   | 104        |
| <b>8</b> | <b>Iso- und heterovalente Dotierung von Y-123</b>                        | <b>107</b> |
| 8.1      | Heterovalente Substitution von $Y^{3+}$ in Y-123 . . . . .               | 108        |
| 8.1.1    | Kalziumdotierung von Y-123 Dünnschichten . . . . .                       | 108        |
| 8.1.2    | Kalziumverteilung in den (20%Ca)Y-123 Bikristallen . . . . .             | 111        |
| 8.2      | Potentialverteilung in Kleinwinkelkorngrenzen . . . . .                  | 115        |
| 8.2.1    | Elektronenholographische Abbildung von Potentialen . . . . .             | 116        |
| 8.2.2    | Potentialverteilung an Korngrenzversetzungen . . . . .                   | 118        |
| 8.2.3    | Ladungsträgerdichte an Korngrenzversetzungen . . . . .                   | 120        |
| 8.2.4    | Modell der kontinuierlichen Bandverbiegung . . . . .                     | 124        |
| 8.2.5    | Diskussion des Modells . . . . .   | 129        |
| 8.3      | Isovalente Substitution von $Y^{3+}$ . . . . .                           | 132        |
| <b>9</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>135</b> |
|          | <b>Abkürzungsverzeichnis</b>   | <b>139</b> |
|          | <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>141</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>145</b> |

# 1

## Einleitung

Mit der Entdeckung des verlustfreien Stromtransports unterhalb einer materialspezifischen Sprungtemperatur  $T_c$  am Beispiel des Quecksilbers ( $T_c = 4.2$  K) durch *H. K. Onnes* [1] im Jahre 1911 wurde erstmals vom Phänomen der Supraleitung berichtet. In den folgenden Jahren konnten supraleitende Eigenschaften in vielen Metallen und Übergangsmetallen sowie in binären metallischen Systemen nachgewiesen werden [2].

Auch wenn mit den binären Verbindungen gegenüber den elementaren Supraleitern deutlich höhere Sprungtemperaturen zu realisieren sind, so schien die Möglichkeit von Sprungtemperaturen oberhalb 22 K lange Zeit fraglich. Durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung (HTSL) in dem keramischen System La-Sr-Cu-O ( $T_c = 35$  K) im Jahre 1986 durch *J. G. Müller* und *K. A. Bednorz* [3] konnte diese Frage schließlich positiv beantwortet werden. Gleichzeitig löste sie eine massive Suche nach neuen Materialien mit immer höheren Sprungtemperaturen aus, die bereits wenige Jahre später mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c = 92$  K),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $T_c = 110$  K) und  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  ( $T_c = 133$  K) in Sprungtemperaturen weit über dem Siedepunkt von flüssigem Stickstoff ( $T_S = 77$  K) gipfelte [4] und so eine gegenüber dem flüssigen Helium einfache und kostengünstige Kühlung möglich machte.

Grundsätzlich zeichnen sich supraleitende Materialien vor allen Dingen durch zwei besondere Eigenschaften aus: Einerseits besitzen sie hervorragende diamagnetische Eigenschaften, die je nach Materialklasse und äußeren Bedingungen zur teilweisen oder

vollständigen Abschirmung von externen Magnetfeldern führen können, andererseits ist der verlustfreie Stromtransport von großem technologischen Interesse. Während heutzutage bei magnetischen Anwendungen, wie z.B. in supraleitenden Magneten, in erster Linie Tieftemperatursupraleiter zur Anwendung kommen, eignen sich texturierte Dünnschichtproben aus HTSL Materialien besonders für Hochstromanwendungen. So wird beispielsweise die Entwicklung von langen supraleitenden Bändern auf flexiblen, metallischen Substraten mit großem technischen Aufwand vorangetrieben [5, 6, 7, 8, 9].

Aufgrund materialspezifischer Parameter, wie beispielsweise der niedrigen Ladungsträgerkonzentration und der elektronischen Struktur, treten bei der Klasse der keramischen Hochtemperatursupraleiter, auch Kupratsupraleiter oder oxidische Supraleiter genannt, einige wichtige Unterschiede im Vergleich zu den konventionellen Supraleitern auf. Das wohl größte Problem stellen hierbei Korngrenzen dar, die sich je nach Herstellungsmethode kaum vermeiden lassen. Im Gegensatz zu den Tieftemperatursupraleitern findet man in den HTSL mit zunehmendem Fehlorientierungswinkel zweier benachbarter Körner eine exponentielle Abnahme der maximalen kritischen Stromdichte  $j_c$ , die verlustfrei über eine Korngrenze transportiert werden kann [10]. Seit der Entdeckung der Kupratsupraleiter sind viele Studien zum Verständnis der Korngrenzeigenschaften durchgeführt worden. Hierbei sind vor allen Dingen detaillierte Untersuchungen zur Abhängigkeit der Transporteigenschaften vom Korngrenzwinkel [11] sowie hochauflösende Strukturuntersuchungen [12, 13] zu nennen. Die Charakterisierung der Transporteigenschaften kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Das Studium von Großwinkelkorngrenzen, welches für die Entwicklung von elektronischen Bauteilen höchst interessant ist, erfolgt wegen der stark reduzierten Korngrenzstromdichte im Allgemeinen über eine direkte Transportstrommessung, die einen über die Breite der Probe gemittelten Wert für  $j_c$  liefert [10, 14, 15, 16]. Bei den Kleinwinkelkorngrenzen eignen sich aufgrund der besseren Korngrenzkopplung besonders ortsaufgelöste Methoden, wie z.B. magneto-optische Abbildungstechniken [17], die neben der mittleren kritischen Stromdichte auch Aussagen über die lokale Stromverteilung zulassen [18, 17]. Durch das Zusammenbringen komplementärer Messverfahren konnte die Unterdrückung der supraleitenden Eigenschaften mit verschiedenen Faktoren in Verbindung gebracht werden. Hierbei sind vor allem Sauerstoffunordnung, Spannungsfelder und die Ladung der Grenzfläche als beeinflussende Größen zu nennen [13, 19]. Das komplexe Zusammenspiel vieler Parameter führt dazu, dass bis heute die mikroskopischen Mechanismen, die zur Unterdrückung der supraleitenden Phase im Bereich der Korngrenze führen, nur unvollständig verstanden sind.

Im Gegensatz zu bisherigen Studien ist es das Ziel dieser Arbeit, die ortsaufgelöste magneto-optische Charakterisierung von supraleitenden Kleinwinkelkorngrenzen erst-

---

mals über einen großen Winkelbereich ( $3^\circ < \theta < 16^\circ$ ) an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Bikristallproben anzuwenden und so eine systematische Studie des kritischen Zustandes als Funktion vom Korngrenzwinkel in Dünnschichtproben durchzuführen. Hierbei wird im ersten Teil der Arbeit ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss äußerer Parameter, wie z.B. das externe Magnetfeld oder die Temperatur, bei der Ausbildung des kritischen Zustandes gelegt. Darauf aufbauend befasst sich der zweite Teil mit der Frage, inwieweit eine gezielte Manipulation der Proben sich positiv auf die Korngrenzeigenschaften auswirken kann. Dabei werden zwei unterschiedliche Routen verfolgt: Im ersten Fall ist es das Ziel, über eine Variation der Substratarchitektur die Mikrostruktur der Korngrenze zu beeinflussen. Als komplementärer Ansatz wird über die chemische Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  durch iso- bzw. heterovalente Ionen eine direkte Beeinflussung der elektronischen Struktur der Korngrenze vorgenommen.

Um ein besseres Verständnis für die beteiligten mikroskopischen Mechanismen beim Stromtransport über Korngrenzen zu entwickeln, kommen in Ergänzung zur magneto-optischen Charakterisierung der Filme weitere experimentelle Techniken wie die Röntgendiffraktometrie, die Transmissionselektronenmikroskopie und die Elektronenholographie zum Einsatz. Hierbei ist insbesondere die Elektronenholographie hervorzuheben, die als hochauflösende Methode zur Abbildung von elektrostatischen Potentialverteilungen hervorragend geeignet ist, um die Ladungsverteilung im Bereich von Korngrenzen orts aufgelöst zu studieren. Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse werden im Rahmen von bestehenden oder weiterentwickelten Modellen diskutiert und kritisch mit Literaturdaten verglichen.

Durch die erfolgreiche Kombination der magneto-optischen Abbildung zur Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften bikristalliner Proben mit Methoden zur mikrostrukturellen und elektrischen Analyse versucht diese Arbeit, eine Lücke im Verständnis des Stromtransports über supraleitende Kleinwinkelkorngrenzen zu schließen.

# 2

## Grundlagen zur Supraleitung

### 2.1 Die supraleitende Phase

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Hochtemperatursupraleitung, soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, dargestellt. Nach einem kurzen Überblick über elektronische Phasenbildung in den Hochtemperatursupraleitern, wird zunächst ein kurzer Abriss zur theoretischen Beschreibung des supraleitenden Zustandes im Rahmen der London bzw. Ginzburg-Landau Theorie gegeben. Anschließend werden die magnetischen Eigenschaften von Typ II Supraleitern mit besonderem Augenmerk auf die Beschreibung von Flusslinien und deren Verankerung behandelt. Das Kapitel schließt mit der zweidimensionalen Darstellung der Stromverteilung in dünnen Schichten im Rahmen des Bean-Modells.

#### 2.1.1 Mikroskopische Mechanismen

Versucht man die elektronischen Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter unter der Annahme nahezu wechselwirkungsfreier Elektronen mit Hilfe quantenmechanischer Störungstheorie zu beschreiben, so zeigt sich, dass im Gegensatz zu den metallischen Leitern auf diesem Wege nicht einmal die normalleitenden Eigenschaften korrekt dargestellt werden können. Ursache ist hierfür die starke Coulombsche Abstoßung der Elektronen

untereinander, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Bandstruktur dieser Materialien ausübt. Durch die Konkurrenz und das Zusammenwirken verschiedener Wechselwirkungen, wie der Coulombschen, der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung und der Elektron–Phonon Kopplung, entsteht ein Gleichgewicht, das leicht zu beeinflussen ist und die jeweiligen elektronischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt. Bereits kleine Änderungen in äußeren Parametern können hierbei einen elektronischen Phasenübergang induzieren [20]. Die hohe Korrelation der Elektronen untereinander erschwert es somit eine mikroskopische quantenmechanische Beschreibung der Hochtemperatursupraleitung zu finden. Auch über den Paarungsmechanismus der Ladungsträger ist man sich weiterhin im Unklaren. Es wird in diesem Zusammenhang sowohl eine phononische Kopplung als auch ein durch die Austauschwechselwirkung hervorgerufener Paarungsmechanismus diskutiert [21, 22, 23].

Trotz dem Mangel an einer einheitlichen mikroskopischen Beschreibung existieren verschiedenste phänomenologische Theorien, die in der Lage sind, viele der experimentell beobachteten Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter korrekt zu beschreiben. Zwei dieser Ansätze, die London- und die Ginzburg-Landau Theorie, sollen im Folgenden näher vorgestellt werden. Die Frage nach dem mikroskopischen Einfluss der elektronischen Wechselwirkung in den Hochtemperatursupraleitern wird zu einem späteren Zeitpunkt am Beispiel der hier untersuchten Kupratsupraleiter und deren Korngrenzen noch einmal aufgegriffen.

### 2.1.2 Die Londonschen Gleichungen

Die wohl bemerkenswerteste Eigenschaft aller supraleitender Materialien ist der unmessbar kleine Verlust beim Stromtransport. Hierdurch grenzt sich die Klasse der Supraleiter klar von den Normalleitern ab, da bei den zuletzt genannten durch Streuung der Elektronen an Kristalldefekten und Phononen in tiefliegende Anregungszustände ein elektrischer Widerstand auftritt.

Im Gegensatz zu den Normalleitern bildet sich in der supraleitenden Phase eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen aus. Dadurch entsteht ein kondensierter Zustand, bei dem die stromtragenden Ladungsträger, Elektronen- bzw. Cooper-Paare, eine einheitliche Phasenlage und einen Spin von Null ( $\vec{s}_{1/2} + \vec{s}_{-1/2} = 0$ ) besitzen. Beim Übergang in die kondensierte Phase entwickelt sich eine Energielücke im Anregungsspektrum der Elektronen, wodurch die Bildung tiefliegender Streuzustände unterdrückt wird und damit die Grundlage für den verlustfreien Stromtransport geschaffen ist.

Auch von einer technischen Warte aus betrachtet ist der maximale, verlustfreie

Strom  $I_c$ , der durch einen Supraleiter mit bekannter Querschnittsfläche transportiert werden kann, von großem Interesse. In diesem Zusammenhang zeigt sich jedoch, dass der Strom im thermodynamischen Gleichgewicht nur auf eine dünne Oberflächenschicht konzentriert ist. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Brechung der Eichsymmetrie die Phasenkohärenz des supraleitenden Kondensats bei einer nicht verschwindenden magnetischen Flussdichte im Probeninnern verbietet. Dadurch ist die Ausbildung von Volumenströmen, die nach dem Ampèreschen Gesetz magnetische Felder im Volumen des Supraleiters erfordern, unterdrückt. Gleichzeitig werden externe magnetische Felder, einem idealen Diamagneten entsprechend, durch die Bildung von Induktionsströmen aus der Probe herausgedrängt. Die Verdrängung von Magnetfeldern durch supraleitende Magnetisierungsströme bezeichnet man auch als Meissner-Ochsenfeld Effekt [24].

Die phänomenologische London Theorie [25] vereint die beiden hier beschriebenen Hauptmerkmale der Supraleitung, verlustfreier Stromtransport und idealer Diamagnetismus, in zwei Materialgleichungen. Die erste London Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_s = \frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \mathbf{E} \quad (2.1a)$$

mit

$$\lambda^2 = \frac{m_{sl}^*}{4\mu_0 e^2 n_{sl}}, \quad (2.1b)$$

beschreibt die ideale Leitfähigkeit des Supraleiters. Hierbei ist  $\mathbf{j}_s$  die supraleitende Stromdichte,  $m_{sl}^*$  die effektive Masse und  $n_{sl}$  die Anzahldichte der supraleitenden Ladungsträger.

Dem idealen Diamagnetismus trägt die zweite London Gleichung

$$\text{rot } \mathbf{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \mathbf{B} \quad (2.2)$$

Rechnung. Mit der Maxwell Gleichung

$$\frac{1}{\mu_0} \text{rot } \mathbf{B} = \mathbf{j} + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}, \quad (2.3)$$

für die im statischen Fall  $\partial_t \mathbf{E} = 0$  gilt, ergibt sich für den Verlauf des äußeren magnetischen Feldes  $\mathbf{B}_a$  in das Innere der Probe

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B} \quad (2.4)$$

mit der Lösung

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_a e^{-x/\lambda}. \quad (2.5)$$

Hierbei beschreibt die magnetische Zerfallskonstante oder Londonsche Eindringtiefe  $\lambda$  die Längenskala, auf der die magnetische Flussdichte im Innern eines Supraleiters abgebaut werden kann.

### 2.1.3 Die Ginzburg-Landau Theorie

Während die London Theorie auf einer phänomenologischen Beschreibung des supraleitenden Zustandes basiert, stellt die Ginzburg-Landau Theorie eine thermodynamische Beschreibung des Phasenübergangs bei der Sprungtemperatur  $T_c$  dar [26]. Es handelt sich hierbei um einen Phasenübergang zweiter Ordnung, der im Rahmen der Landau Theorie für Phasenübergänge durch die Potenzreihenentwicklung des Ordnungsparameters nahe der Sprungtemperatur beschrieben werden kann. Die makroskopische Wellenfunktion der supraleitenden Ladungsträger  $\Psi(\mathbf{r})$  nimmt dabei den Platz des Ordnungsparameters ein, und es gilt  $|\Psi|^2 = n_{sl}$ , wobei  $n_{sl}$  die supraleitende Ladungsträgerdichte aus Gl. (2.1b) darstellt.

Für einen isotropen Ordnungsparameter ergibt sich die Differenz der freien Enthalpiendichte beim supraleitenden Phasenübergang zu

$$\begin{aligned} \Delta g &= g_{sl}(H, T) - g_{nl}(0, T) \\ &= \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m_{sl}^*}|(-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\Psi|^2 + \frac{1}{2\mu_0}(\text{rot}\mathbf{A})^2. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die Terme  $\alpha(T)|\Psi|^2$  und  $\beta/2|\Psi|^4$  stellen hierbei die bei der Paarbildung frei werdende Kondensationsenergie dar. Der dritte Term beschreibt die kinetische Energie der supraleitenden Ladungsträger mit der effektiven Masse  $m_{sl}^*$  und der Ladung  $2e$ . Die magnetische Feldenergie des Supraleiters ist im letzten Term zusammengefasst. Dabei ist die magnetische Flussdichte durch  $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$  gegeben.

Führt man entsprechend der Ginzburg-Landau Theorie eine Variation von Gl. (2.6) nach  $\Psi$  und  $\mathbf{A}$  durch, so ergibt sich mit der Randbedingung einer isolierenden Oberfläche mit einem Normalenvektor  $\hat{n}$ ,  $[(-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\Psi] \hat{n} = 0$ ,

$$0 = \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m_{sl}^*}|(-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\Psi|^2 \Psi \quad (2.7a)$$

und

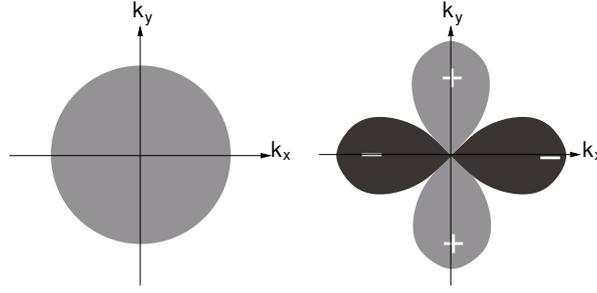
$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar e}{m_{sl}^*}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{4e^2}{m_{sl}^*}|\Psi|^2\mathbf{A}. \quad (2.7b)$$

Beschränkt man sich auf den einfachen Fall verschwindender Felder, so kann  $\Psi$  als eine reelle Funktion angenommen werden und es ergibt sich nach Einführung der normierten Wellenfunktion  $f = \Psi/\Psi_\infty$

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0, \quad (2.8)$$

wobei hier die zweite charakteristische Länge der Supraleitung, die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge

$$\xi = \frac{\hbar}{2\sqrt{2}e\mu_0 H_c \lambda} \quad (2.9)$$



**Abb. 2.1:** Schemazeichnung zur Ordnungparametersymmetrie. Isotrope s-Wellen Symmetrie (links) und d-Wellen symmetrischer Ordnungparameter (rechts).

eingeführt wurde. Sie beschreibt die Länge, auf welcher der Ordnungsparameter räumlich variieren kann.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Annahme eines isotropen Ordnungsparameters, man spricht dabei auch von einer s-Wellen Symmetrie des Ordnungsparameters, nur für herkömmliche Supraleiter gilt. Bei den Hochtemperatursupraleitern, insbesondere dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , findet man eine d-Wellen Symmetrie in  $\Psi$  und damit einen anisotropen Ordnungsparameter (vgl. Abb. 2.1). Dieser variiert nicht nur in seiner Amplitude, sondern besitzt einen zusätzlichen Vorzeichenwechsel zwischen der  $k_x$ - und der  $k_y$ -Richtung.

Die Form der Symmetrie des Ordnungsparameters besitzt einen direkten Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der beiden charakteristischen Längen. So findet man für die magnetische Eindringtiefe  $\lambda$ , unter Berücksichtigung der d-Wellen Symmetrie für optimal dotierte Systeme mit geringer Unordnung, folgenden Zusammenhang zwischen  $\lambda^2$  und der reduzierten Temperatur  $T$

$$\lambda(T)^2 \propto \lambda(0)^2 \left[ 1 - \frac{T}{T_c} \right]^{-1}, \quad (2.10a)$$

die bei zunehmender Unordnung in

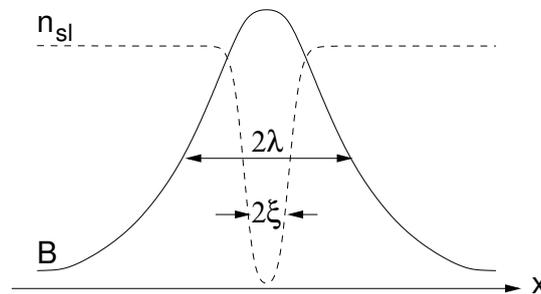
$$\lambda(T)^2 \propto \lambda(0)^2 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.10b)$$

übergeht [27,28]. Die Temperaturabhängigkeit von der Kohärenzlänge lässt sich für die d-Wellen Symmetrie näherungsweise durch

$$\xi(T)^2 \propto \xi(0)^2 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.11)$$

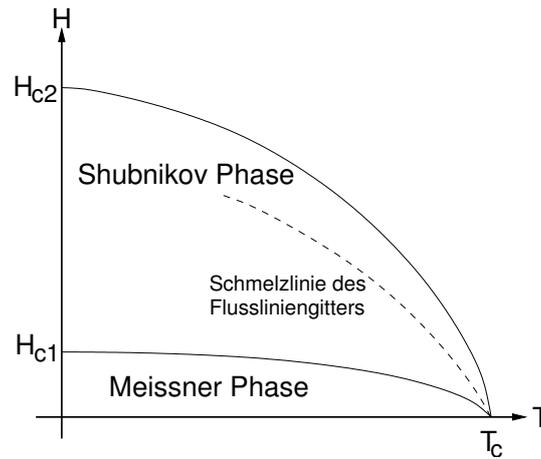
beschreiben [29].

Der Quotient  $\kappa = \lambda/\xi$  der beiden charakteristischen Längen bietet eine Möglichkeit zur weiteren Klassifizierung eines Supraleiters. Das im Rahmen der London Theorie beschriebene ideal diamagnetische Verhalten gilt nur für Typ I Supraleiter mit  $\kappa \leq 1/\sqrt{2}$ . Oberhalb dieser Grenze spricht man von Supraleitern zweiter Art, worunter die gesamte Klasse der Hochtemperatursupraleiter einzugliedern ist. Für diese Materialklasse gilt das ideal diamagnetische Verhalten nur bis zu einem ersten kritischen Feld  $H_{c1}$ . Der Stabilitätsbereich für ideal diamagnetisches Verhalten wird auch Meissner Phase genannt. Für magnetische Feldstärken  $H > H_{c1}$  ist es energetisch günstiger, magnetischen Fluss in Form von einzelnen Flussquanten in das supraleitende Volumen eindringen zu lassen und so zusätzliche Normalleiter–Supraleiter Grenzflächen in das System einzubauen. Jeder dieser Flussschläuche, auch Flusslinien oder Vortices genannt, trägt dabei ein Flussquant der Größe  $\Phi_0 = h/2e \approx 2.0679 \text{ Tm}^2$ . An den Normalleiter–Supraleiter Grenzflächen wird analog zur magnetischen Abschirmung in der Meissner Phase der magnetische Fluss auf der Länge der Londonschen Eindringtiefe durch zirkulierende Ringströme abgeschirmt. Der Ordnungsparameter bzw. die supraleitende Ladungsträgerdichte wird zum Kern der Flusslinie auf der Skala der Kohärenzlänge unterdrückt.



**Abb. 2.2:** Magnetische und elektrische Ausdehnung einer Flusslinie.

In Abb. 2.2 ist der Aufbau einer Flusslinie anhand der beiden charakteristischen Längen schematisch dargestellt. Man nennt den Bereich des supraleitenden Phasendiagramms mit  $H_{c1} < H < H_{c2}$  die Shubnikov Phase. Wird das äußere magnetische Feld über die Grenze von  $H_{c2}$  erhöht, so wird die makroskopische Phasenkohärenz zerstört, die Supraleitung bricht zusammen und das Material geht in die normalleitende Phase über. Die Unterdrückung der Supraleitung oberhalb eines kritischen Feldes  $H_c$  findet man im Übrigen auch bei den Typ I Supraleitern. Innerhalb der Shubnikov Phase findet man außerdem die sogenannte Schmelzlinie  $H_m(T)$ . Während die Flusslinien unterhalb von  $H_m(T)$  fest an ihre Gitterplätze gebunden sind und lediglich durch thermische Relaxation eine geringfügige Fluktuation zu beobachten ist, geht das Flussliniengitter bei  $H_m(T)$  in einen glassartigen oder flüssigen Zustand über [30].



**Abb. 2.3:** Magnetisches Phasendiagramm eines Typ II Supraleiters. Oberhalb der Schmelzlinie geht das Flussliniengitter in einen glassartigen oder flüssigen Zustand über.

In Abb. 2.3 ist das H-T-Phasendiagramm für einen Typ II Supraleiter schematisch dargestellt.

Eine weitere wichtige Größe, die aus der Ginzburg-Landau Theorie hervorgeht, ist die Paarbrechungsstromdichte  $j_0$ . Dies ist die maximale Stromdichte, die von einem Supraleiter getragen werden kann, bevor es durch die hohe kinetische Energie der supraleitenden Ladungsträger zur Aufhebung der Phasenkohärenz kommt. Zur Berechnung wird der gegen die kinetische Energie kleine Term der magnetischen Feldenergie aus Gl. (2.7) vernachlässigt und das Maximum des Suprastromes bestimmt [31]. Die Paarbrechungsstromdichte ergibt sich dabei zu

$$j_0 = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\Phi_0}{\pi\mu_0\xi\lambda^2}. \quad (2.12)$$

Für das in dieser Arbeit betrachtete Materialsystem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ergibt sich eine maximale kritische Stromdichte von  $j_0 \approx 3.2 \cdot 10^{12} \text{ A/m}^2$  bei einer Temperatur von ungefähr 4.2 K. Inwieweit dieser Wert in realen Proben erreicht werden kann, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels geklärt werden.

## 2.2 Die Shubnikov Phase

Wie sich zeigen wird ist die Shubnikov Phase für die Untersuchung von Hochtemperatursupraleitern von zentraler Bedeutung. Es soll daher an dieser Stelle noch einmal etwas genauer auf die Eigenschaften von Flusslinien und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für den supraleitenden Zustand eingegangen werden.

### 2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Flusslinien

Betrachtet man eine isolierte Flusslinie, so werden ihre magnetische Größe und der Kerndurchmesser durch die beiden charakteristischen Längen  $\lambda$  und  $\xi$  bestimmt. Wie auch bei der magnetischen Feldverdrängung in der Meissner Phase, wird der magnetische Fluss durch Ringströme auf ein Gebiet der Breite  $2\lambda$  lokalisiert (vgl. dazu Abb. 2.2). Die entsprechende Strom- und magnetische Flussdichteverteilung für eine Flusslinie parallel zur  $c$ -Achse lassen sich in diesem Zusammenhang nach Ref. [32] mit dem Ansatz

$$\Psi(r) = f(r)e^{i\phi}, \quad \text{mit } f(r) = \frac{r}{\sqrt{r^2 + 2\xi_{ab}^2}} \quad (2.13)$$

analytisch berechnen und man erhält:

$$j_\phi(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_{ab}^3} K_1 \left( \frac{\sqrt{r^2 + 2\xi_{ab}^2}}{\lambda_{ab}} \right), \quad (2.14a)$$

$$B_z(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_{ab}^2} K_0 \left( \frac{\sqrt{r^2 + 2\xi_{ab}^2}}{\lambda_{ab}} \right). \quad (2.14b)$$

Dabei sind  $\lambda_{ab}$  und  $\xi_{ab}$  die charakteristischen Längen in der (a,b)-Ebene und die  $K_n$  modifizierte Hankelfunktionen  $n$ -ter Ordnung.

Im Flussliniengitter stellt sich der Abstand der Flusslinien über das Gleichgewicht zwischen der externen magnetischen Kraftdichte und der lokalen Abstoßung benachbarter Flusslinien zu

$$a = \sqrt{\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B_z}} \quad (2.15)$$

ein. Im Volumen des Supraleiters überlappen die Kerne der Flusslinien für äußere Felder  $H_{c1} < H \ll H_{c2}$  nicht und die Wechselwirkungsenergie benachbarter Flusslinien beschränkt sich auf einen magnetischen Term [2]

$$E_{ww}(a) = \frac{\Phi_0^2}{2\pi\lambda_{ab}^2\mu_0} K_0 \left( \frac{a}{\lambda_{ab}} \right). \quad (2.16)$$

### 2.2.2 Flusslinienverankerung und Volumenströme

Betrachtet man einmal die Anordnung der Flusslinien im thermodynamischen Gleichgewicht, so findet man im Falle eines isotropen Ordnungsparameters ein gleichmäßiges Dreiecksgitter. Für das orthorhombische  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , das einen d-Wellen Ordnungsparameter besitzt, wird jedoch ein verzerrtes Dreiecksgitter beobachtet [33]. Nichtsdestotrotz bildet sich im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Abstoßung benachbarter Flusslinien immer eine homogene Flusslinienverteilung aus. Eine Summation

der mikroskopischen Ringströme zeigt, dass es im Volumen zu einer destruktiven Interferenz der Ströme kommt und wiederum nur eine dünne Oberflächenschicht einen makroskopischen Strom transportiert.

Eine Betrachtung des Ampèreschen Gesetzes ( $\text{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$ ) zeigt, dass nicht alleine die Anwesenheit von magnetischem Fluss die Grundlage für Volumenströme darstellt, sondern vielmehr Gradienten in der Flussverteilung nötig sind. Die Gradienten werden im Allgemeinen durch die Verankerung der Flusslinien an Wachstumsdefekten wie beispielsweise Schraubenversetzungen, Stapelfehlern und Antiphasengrenzen [34, 35, 36, 37] stabilisiert.

Ein zweiter wichtiger Punkt ist das Auftreten einer Lorentzkraft ( $\mathbf{f}_L = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$ ), die senkrecht zur Stromrichtung auf die Flusslinien wirkt. Durch die Bewegung der Flusslinien wird gemäß dem Induktionsgesetz ( $\text{rot} \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ ) bereits in der Shubnikov Phase ein elektrischer Widerstand erzeugt, der nur durch die Verankerung der Flusslinien unterdrückt werden kann.

Als Verankerungszentren für Flusslinien dienen grundsätzlich alle lokalen Inhomogenitäten, welche die Energie einer Flusslinie absenken. Die Verankerungskraft  $f_{\text{pin}}$  einer solchen Inhomogenität berechnet sich dabei aus dem räumlichen Gradienten der Linienenergie

$$f_{\text{pin}} \propto -\frac{\partial}{\partial r} \epsilon_L \quad (2.17a)$$

mit

$$\epsilon_L = \int \alpha(|\Psi|^2 - |\Psi_0|^2) + \beta(|\Psi|^4 - |\Psi_0|^4) + \frac{1}{2m_{\text{sl}}^*} |\hat{\mathbf{p}}\Psi|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2 dA. \quad (2.17b)$$

Hierbei stellt  $\hat{\mathbf{p}}$  den Impulsoperator dar.

Die in Gl. (2.17) auftretenden Terme lassen sich entsprechend ihrer Variationslänge in zwei Klassen einteilen. Während die ersten beiden Terme, die die Kondensationsenergie beschreiben, auf der Länge der Kohärenzlänge  $\xi$  variieren, finden die Änderungen der im dritten Term zusammengefassten kinetische Energie der Flusslinien sowie der magnetischen Energie (letzter Term) auf der Länge der Eindringtiefe  $\lambda$  statt. Da in Hochtemperatursupraleitern  $\lambda \gg \xi$  gilt (vgl. dazu Tab. 4.1), sind die Beiträge der magnetischen Energie zur Flusslinienverankerung im Allgemeinen deutlich kleiner als die der Flusslinienkernverankerung.

In einer mikroskopischen Theorie zur Flusslinienverankerung, die sich auf die Betrachtung der Wechselwirkung der Flusslinienkerne beschränkt, werden die auftretenden Haftkräfte auf die folgenden fundamentalen Mechanismen zurückgeführt: Einerseits führen Kristalldefekte und Spannungsfelder zu einer lokalen Unterdrückung

der Sprungtemperatur, die ein Haftpotential  $\epsilon_{\delta T_c} \propto \delta T_c / T_c$  bewirken. Andererseits beeinflusst eine Änderung der mittleren freien Weglänge  $l$  die lokale Kohärenzlänge, was zu einem Potentialterm  $\epsilon_{\delta l} \propto \xi_{ab} / l$  führt [38].

Eine ausführliche mikroskopische Beschreibung der Flusslinienverankerung in Hochtemperatursupraleitern würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Hierzu sei auf Ref. [30] verwiesen. Wie in Abschnitt 4.3 besprochen wird, ist die bei der Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Dünnschichten induzierte Defektdichte an Schraubenversetzungen, Antiphasengrenzen und Stapelfehlern so hoch, dass bei moderaten Flussdichten eine effektive Verankerung der Flusslinien gewährleistet werden kann. Die Verankerung von Flusslinien in Korngrenzen wird in Abschnitt 4.4.2 noch einmal gesondert aufgegriffen.

Abschließend sei noch auf einen letzten Punkt im Zusammenhang mit der Flusslinienverankerung hingewiesen. Nicht nur die auftretende Lorentzkraft kann zu einer Entankerung der Flusslinien führen, vielmehr ist bei endlichen Temperaturen auch eine thermische Entankerung möglich. Hierbei bewegen sich die Flusslinien mit einer gewissen Sprungwahrscheinlichkeit dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegen. Durch diesen Relaxationsprozess entstehen bereits unterhalb des kritischen Zustandes elektrische Felder  $\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}$  im Supraleiter.

## 2.3 Kritische Ströme in Dünnschichten

Nach der Einführung in die phänomenologische Theorie der Supraleitung soll im weiteren Verlauf mit der Beschreibung der Stromverteilung in einer dünnen Schicht der Schwerpunkt auf die in dieser Arbeit untersuchte Probengeometrie – lange dünne Stege aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Dünnschichten – gelegt werden.

### 2.3.1 Der kritische Zustand

Im Gegensatz zu der in Gl. (2.12) dargestellten Paarbrechungsstromdichte wird der kritische Zustand in einem realen Typ II Supraleiter bereits für Stromdichten  $j_c < j_0$  erreicht. Durch den Einbau von Verankerungszentren in den Supraleiter wird das Eindringen von Flusslinien behindert, und es kann sich ein makroskopischer Flussdichtegradient aufbauen, der, wie bereits dargestellt, zur Entwicklung von Volumenströmen führt. Gleichzeitig tritt eine Lorentzkraftdichte

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (2.18)$$

auf, die eine treibende Kraft auf die Flusslinien ausübt. Ein verlustfreier Stromtransport ist daher nur möglich, solange die Verankerungskraft größer ist als die treibende

Lorentzkraft. Der kritische Zustand, und damit auch die kritische Stromdichte  $\mathbf{j}_c$ , wird daher als Kräftegleichgewicht zwischen Verankerungskraftdichte und Lorentzkraftdichte

$$\mathbf{f}_{\text{pin}} + \mathbf{f}_L = 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{j} = \mathbf{j}_c \quad (2.19)$$

definiert.

Für den hier betrachteten Fall dünner Schichten mit einer Schichtdicke  $d < \lambda$  und einem externen Magnetfeld  $\mathbf{H}_a \parallel \hat{\mathbf{e}}_z$  kann die  $z$ -Komponente der Stromdichte  $j_z$  gegenüber den Komponenten  $j_x$  und  $j_y$  vernachlässigt werden.

### 2.3.2 Bean Modell für einen dünnen Steg

An dieser Stelle soll nun die theoretische Fluss- und Stromverteilung in einem langen, dünnen Steg vorgestellt werden. Der Steg sei hierzu in  $x$ -Richtung unendlich weit ausgedehnt und besitze eine Breite  $w$  und eine Dicke  $d < \lambda$ . Die Oberflächennormale sei parallel zur  $z$ -Achse. Daraus ergibt sich eine eindimensionale Stromdichte der Form

$$\mathbf{j} = j_x(y)\hat{\mathbf{e}}_x. \quad (2.20)$$

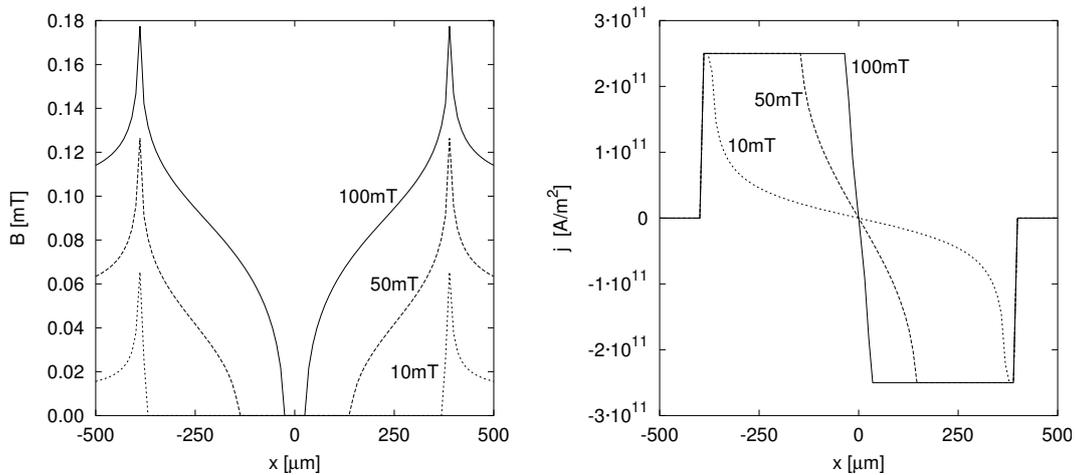
Im Rahmen des Bean Modells [39] werden folgende Annahmen gemacht: Die kritische Stromdichte, die sich im Feld durchdrungenen Bereich einstellt nimmt immer ihren maximalen Wert  $j_c$  an und ist unabhängig von der Höhe des externen Feldes  $H_a$ . Desweiteren dringt der magnetische Fluss bereits bei einem äußeren Feld  $H_a \geq 0$  in die Probe ein, d.h.  $H_{c1} = 0$ . Insbesondere die zweite Annahme ist wegen der geometriebedingten Feldüberhöhung an den Probenkanten gut erfüllt.

Basierend auf diesen Grundannahmen lässt sich im Grenzfall einer verschwindenden Probendicke ( $d \rightarrow 0$ ) eine analytische Lösung für die Fluss- und Stromverteilung in der hier vorgestellten Geometrie finden [40]. Dabei ist die  $z$ -Komponente der Flussdichte durch

$$B_z(y) = \begin{cases} \frac{j_c \mu_0}{\pi} \operatorname{artanh} \left[ \frac{|y|c}{(y^2 - Q^2)^{1/2}} \right] & |y| > w/2 \\ \frac{j_c \mu_0}{\pi} \operatorname{artanh} \left[ \frac{(y^2 - Q^2)^{1/2}}{|y|c} \right] & Q \leq |y| \leq w/2 \\ 0 & |y| < Q \end{cases} \quad (2.21a)$$

und die Stromdichte durch

$$j_x(y) = \begin{cases} j_c \frac{y}{|y|} & Q \leq |y| \leq w/2 \\ \frac{2j_c}{\pi} \operatorname{artanh} \left[ \frac{yc}{(Q^2 - y^2)^{1/2}} \right] & |y| < Q \end{cases} \quad (2.21b)$$



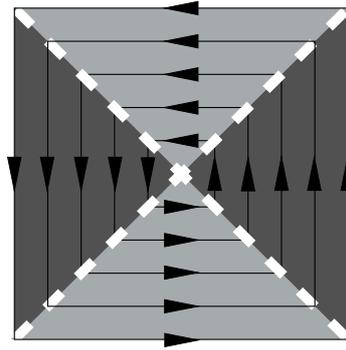
**Abb. 2.4:** Flussdichte- und Stromverteilung in einem dünnen Steg im Rahmen des Bean Modells. Die Stegbreite ist  $w = 780 \mu\text{m}$ , die Dicke  $d = 300 \text{ nm}$  und die kritische Stromdichte  $j_c = 2.9 \text{ A/m}^2$ .

gegeben. Als Abkürzung wurde dabei  $c = 2 \left[ \left( \frac{w}{2} \right)^2 - Q^2 \right]^{1/2} w^{-1}$  eingeführt. Die Eindringtiefe des magnetischen Flusses, bzw. der Bereich, in dem sich eine konstante Stromdichte ausbildet, kann über

$$P = \frac{w}{2} \left[ 1 - \cosh^{-1} \left( \frac{B_a \pi}{\mu_0 j_c d} \right) \right] \quad (2.22)$$

berechnet werden. In Abb. 2.4 ist die nach Gl. (2.21) berechnete Strom- und Flussdichteverteilung für verschiedene äußere Felder dargestellt. Im Flussdichteprofil erkennt man deutlich eine geometrisch bedingte Feldüberhöhung an der Probenkante, die unabhängig vom äußeren Feld bestehen bleibt. Die Stromdichte nimmt, wie bereits besprochen, einen konstanten Wert an. Im feldfreien Bereich der Probe sorgen Meissner Ströme für die Abschirmung des Feldes in das Innere der Probe.

Betrachtet man an Stelle des langen Steges eine quadratische Probe, so lässt sich die Fluss- und Stromdichteverteilung nicht mehr ohne weiteres analytisch beschreiben. Nach Brandt [41] existiert lediglich für den volleingedrunenen Zustand, d.h. in der gesamten Probe fließt der kritische Strom, eine analytische Lösung für die zweidimensionale Stromverteilung. In diesem Fall stellt sich eine wie in Abb. 2.5 schematisch als Stromlinienprofil dargestellte Stromverteilung ein. Hierbei fällt besonders die weiß eingezeichnete Kreuzstruktur auf, die sich durch das scharfe Abknicken der Stromrichtung an den Probendiagonalen bildet. Man nennt diese Linien Diskontinuitäts- oder kurz  $d$ -Linien. Es sind in diesem Zusammenhang zwei Arten von  $d$ -Linien zu unterscheiden: Die  $d^+$ -Linien trennen Bereiche, auch Stromdomänen genannt, zwischen denen sich die Stromrichtung, nicht aber der Betrag ändert. Diskontinuitätslinien zwischen Domänen



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung der zweidimensionalen Stromverteilung als Stromlinienprofil in einer quadratischen Probe nach dem Bean Modell. Die unterschiedlichen Stromdomänen sind in Grau eingefärbt, die Diskontinuitätslinien in Weiß.

mit unterschiedlichem Betrag der Stromdichte nennt man  $d^-$ -Linien. In den im experimentellen Teil dieser Arbeit abgebildeten gemessenen Fluss- und Stromdichteverteilungen bildet sich je nach Probengeometrie eine komplexe  $d$ -Linienstruktur aus.

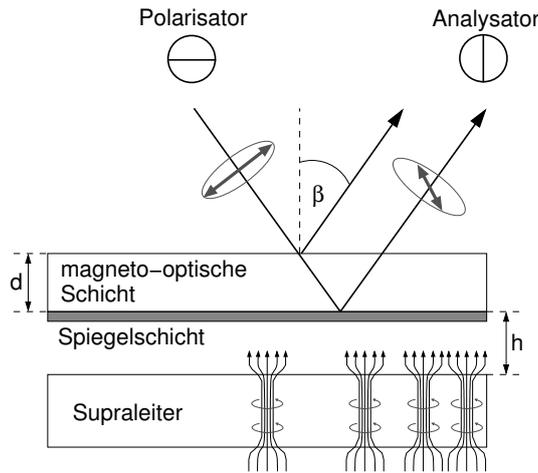
# 3

## Magneto-optische Bestimmung der Stromdichte in Supraleitern

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen der magneto-optischen Abbildungstechnik und der experimentelle Aufbau für die Abbildung von magnetischen Flussverteilungen vorgestellt. Anschließend wird eine modellunabhängige Methode zur Berechnung der experimentellen Stromdichten sowie ein Verfahren zur theoretischen Simulation von Strom- und Flussverteilungen behandelt. Das Kapitel endet mit der Vorstellung eines Verfahrens zur Bestimmung dynamischer Größen mittels zeitaufgelöster Magneto-Optik.

### 3.1 Magneto-optischer Faraday Effekt

Der magneto-optische Faraday Effekt bietet eine einfache Möglichkeit zur Abbildung von magnetischen Flussverteilungen in supraleitenden Dünnschichten. Durch die hohe Ortsauflösung kann das Flusseindringen in supraleitende Schichten sowie die Auswirkung von Korngrenzen und Korngrenznetzwerken auf die Flussverteilung visualisiert werden. Über Differenzbildtechniken lassen sich ebenfalls dynamische Prozesse auf einer Millisekundenskala studieren.



**Abb. 3.1:** Messprinzip zur magneto-optischen Abbildung von Flussdichteverteilungen. Zur besseren Übersicht sind einfallender und reflektierter Lichtstrahl gegeneinander verkippt.

### 3.1.1 Theorie zum magneto-optischen Faraday Effekt

Der magneto-optische (MO) Faraday Effekt, auch longitudinale Doppelbrechung genannt, beschreibt die Drehung der Polarisations Ebene von linear polarisiertem Licht durch ein zur Ausbreitungsrichtung paralleles Magnetfeld  $H$  in einem magneto-optisch aktiven Medium. In der MO Schicht wird durch das Magnetfeld eine Anisotropie in den Brechungsindizes  $n_r$  und  $n_l$  für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht erzeugt. Da sich linear polarisiertes Licht als Überlagerung zwei entgegengesetzt polarisierter, zirkularer Wellen darstellen lässt, kommt es durch die so erzeugte Phasenverschiebung der Teilwellen zu einer Drehung der Polarisations Ebene des linear polarisierten Lichts. Die Faraday Rotation  $\alpha$  lässt sich in Abhängigkeit von der Differenz  $\Delta n$  der Brechungsindizes durch

$$\alpha = \frac{\omega l}{2} \Delta n \quad (3.1a)$$

mit

$$\Delta n = n_l(\omega, H) - n_r(\omega, H) \quad (3.1b)$$

beschreiben. Hierbei ist  $\omega$  die Kreisfrequenz des eingestrahnten Lichts und  $l$  die Länge des Lichtweges im magneto-optischen Medium.

Der schematische Aufbau zur magneto-optischen Abbildung von Flussdichteverteilungen in supraleitenden Dünnschichten ist in Abb. 3.1 dargestellt. Zunächst wird die zur Abbildung verwendete MO Schicht der Dicke  $d$  auf einer Seite verspiegelt und dann mit der Reflektorschicht nach unten in direkten Kontakt mit dem Supraleiter gebracht. Anschließend wird diese Anordnung unter senkrechtem Einfall ( $\beta = 0$ ) mit linear polarisiertem Licht beleuchtet. In der Abbildung wurde zur besseren Übersicht  $\beta \neq 0$  gewählt.

Da Polarisator und Analysator senkrecht zueinander stehen, erscheint die Probe ohne anliegendes Magnetfeld schwarz, da das reflektierte Licht den Analysator nicht passieren kann.

Wird nun ein zur Filmoberfläche senkrechtes Magnetfeld angelegt, dreht sich die Polarisationssebene der einfallenden Lichtwelle entsprechend der lokalen Feldstärke. Ist das anliegende Feld so gewählt, dass sich der Supraleiter in der Meissner-Phase befindet, das Außenfeld also vollständig abschirmt, erscheint die Probe als dunkler und der Außenraum als heller Bereich. In der Shubnikov-Phase lässt sich dagegen das Eindringen des magnetischen Flusses in das Innere der Probe als Hell-Dunkel-Kontrast beobachten.

Quantitativ erhält man für die Lichtintensität  $I$  nach Durchlaufen des Analysators

$$I(\alpha) = I_1 + \tilde{I}_0 e^{-2\gamma d} \cos^2(\alpha + \varphi_0), \quad (3.2)$$

wobei  $I_1$  die Hintergrundintensität durch Streulicht und Depolarisationseffekte,  $\tilde{I}_0$  die Ausgangsintensität hinter dem Polarisator,  $d$  die magneto-optisch aktive Schichtdicke und  $\gamma$  den Absorptionskoeffizienten beschreiben. Der Winkel zwischen Polarisator und Analysator ist durch  $\varphi_0$  bestimmt. Der durch Faraday Rotation zusätzlich induzierte Drehwinkel ist  $\alpha$ . Verwendet man bei der Messung gekreuzte Polarisationsfilter ( $\varphi_0 = 90^\circ$ ), so lässt sich Gl. (3.2) zu

$$I(\alpha) = I_1 + I_0 \sin^2 \alpha \quad (3.3)$$

zusammenfassen. Damit ist die gemessene Lichtintensität ein direktes Maß für die Faraday Rotation  $\alpha$ . Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, kann diese wiederum auf die lokale magnetische Feldstärke  $H$  zurückgeführt werden, so dass ein funktionaler Zusammenhang zwischen Lichtintensität  $I$  und lokaler Feldstärke  $H$  hergestellt werden kann.

### 3.1.2 Die magneto-optisch aktive Schicht

Es gibt grundsätzlich verschiedene magneto-optische Materialien, die sich für die Abbildung von Flussverteilungen in Supraleitern eignen. Hierbei sind in erster Linie Europiumselenid (EuSe) und Eisengranate der Form  $\{\text{Me}^{3+}\}_3[\text{Fe}^{3+}]_2(\text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}^{2-}$  zu nennen. Dabei steht  $\text{Me}^{3+}$  für ein dreiwertiges Metallion.

Während man EuSe direkt auf den Supraleiter aufdampft, werden die Eisengranate im Allgemeinen als Dünnschichten auf einem durchsichtigen Trägersubstrat abgeschieden und für die Messung auf den Supraleiter gelegt. In der technischen Handhabung haben die Eisengranatfilme dadurch den Vorteil, dass ein MO Sensor für verschiedenste

**Tab. 3.1:** Charakteristische Größen der verwendeten Eisengranat MO Sensoren mit planarer Magnetisierung nach Ref. [17].

| magn. Auflösung  | Sättigungsfeld         | Verdet Konstante                                   |
|------------------|------------------------|--|
| $10 \mu\text{T}$ | $100 - 300 \text{ mT}$ | $\leq 0.04^\circ \text{ mT}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ |

Messungen wiederverwendet werden kann. Nachteilig wirkt sich dagegen der größere Abstand zur Oberfläche des Supraleiters aus, der auch durch Anpressen kaum unter  $1 \mu\text{m}$  verringert werden kann. Aus diesem Grund werden mit aufgedampften EuSe Schichten, die wegen ihrer Temperaturabhängigkeit der Faraday Rotation jedoch nur für Messtemperaturen unterhalb von  $20 \text{ K}$  geeignet sind, höhere Ortsauflösungen erreicht.

Da in dieser Arbeit wegen ihrer leichten Handhabung und besseren Temperaturstabilität ausschließlich Eisengranatfilme als MO Sensoren verwendet wurden, beschränkt sich die folgende Beschreibung auf dieses System. Einen Überblick über die Verwendung von EuSe Schichten zur magneto-optischen Abbildung findet sich in Ref. [42].

Wie bereits angeführt, handelt es sich bei den Eisengranaten um Verbindungen des Typs  $\{\text{Me}^{3+}\}_3[\text{Fe}^{3+}]_2(\text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}^{2-}$ , wobei  $\{\text{Me}^{3+}\}$  für ein dreiwertiges Metallion steht. Verwendet man diamagnetische Metallionen, wie z.B.  $\text{Lu}^{3+}$  oder  $\text{Y}^{3+}$ , zeigen die Eisengranate ein ferrimagnetisches Verhalten. Die spontane Magnetisierung entsteht als Resultierende der unterschiedlich magnetisierten  $[\text{Fe}^{3+}]_2$  und  $(\text{Fe}^{3+})_3$  Untergitter. Hierbei kann bei geeigneter Dotierung eine rein planare Orientierung der spontanen Magnetisierung erreicht werden. Um möglichst geringe Defektdichten und damit eine gute Qualität der MO Schichten zu gewährleisten, werden diese mittels Flüssigphasenepitaxie auf  $500 \mu\text{m}$  dicken Gadoliniumgranat ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) Substraten abgeschieden. Da die untersuchten Supraleiter sichtbares Licht stark absorbieren, wird auf die MO Schicht eine wenige hundert Nanometer dicke Titan Schicht aufgedampft, um eine genügend hohe Reflektivität zu gewährleisten. Die Dicke der magneto-optisch aktiven Schicht beträgt etwa  $2 - 8 \mu\text{m}$ . Zur Messung wird dieses Schichtsystem, auch Indikator oder MO Sensor genannt, mit der Spiegelschicht nach unten auf die Probe gelegt. Das durch die Schichtdicke und den Abstand zwischen MO Schicht und Probe gegebene magnetische Auflösungsvermögen eines derartigen Sensors liegt bei  $3 - 5 \mu\text{m}$ . In Tab. 3.1 sind einige charakteristische Größen der planar magnetisierten Eisengranatsensoren zusammengefasst.

Benutzt man zur magneto-optischen Abbildung einen Eisengranatsensor, dessen spontane Magnetisierung ohne äußeres Feld in der Filmebene ausgerichtet ist [43], so lässt sich die Drehung der Polarisationssebene  $\alpha$  folgendermaßen beschreiben: In einem zur Filmoberfläche senkrechten Feld  $H_z$  dreht sich die Magnetisierung  $M_s$  um

einen Winkel

$$\phi = \arctan \frac{H_z}{H_k} \quad (3.4)$$

aus der Ebene heraus. Dabei steht  $H_k$  für das Anisotropiefeld der MO Schicht. Die Zunahme der senkrechten Komponente der Magnetisierung  $M_{s,z} = M_s \sin \phi$  ist hierbei direkt proportional zur Faraday Rotation

$$\alpha(H_z) = cM_{s,z} = cM_s \sin \phi = cM_s \sin \left[ \arctan \left( \frac{H_z}{H_k} \right) \right], \quad (3.5)$$

wobei  $c$  eine Proportionalitätskonstante ähnlich der Verdet Konstante darstellt. Um eine Sättigung der Magnetisierung in der MO Schicht zu vermeiden, sollte das Anisotropiefeld  $H_k$  größer als die maximal auftretenden Feldstärken sein. Typische Werte für  $\mu_0 H_k$  sind 100 – 300 mT. Nach Gl. (3.3) lässt sich somit die Lichtintensität über die Faraday Rotation mit der lokalen Feldstärke zu

$$I(H_z) = I_1 + I_0 \sin^2 \left( cM_s \sin \left[ \arctan \left( \frac{H_z}{H_k} \right) \right] \right) \quad (3.6)$$

verknüpfen.

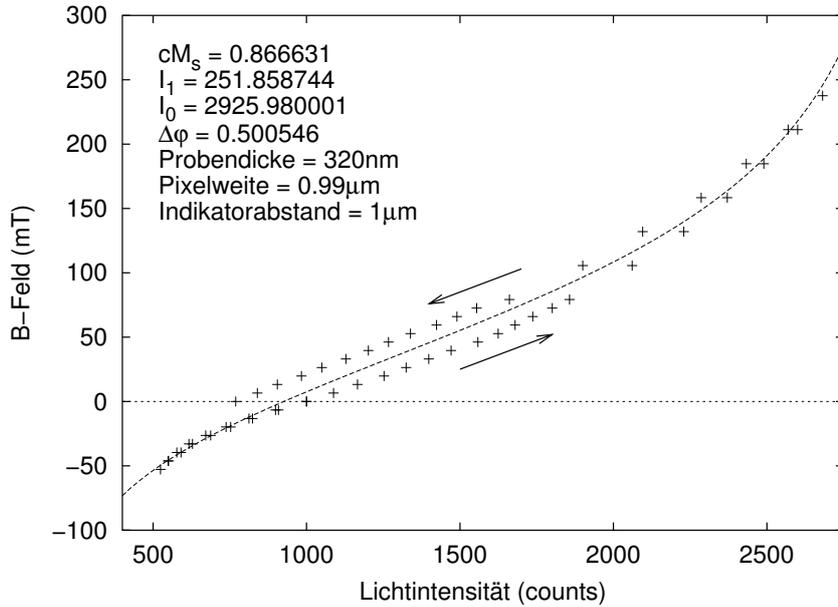
Ein Problem bei der Messung der Lichtintensitätsverteilung stellen die magnetischen Streufelder der Abschirmströme dar. Die Stromkomponente parallel zur Filmoberfläche  $B_{\text{streu},x}$  koppelt an die Magnetisierung  $M_s$  an und kann die Faraday Rotation dadurch maßgeblich unterdrücken [44]. Für eine exakte Beschreibung dieser Situation muss in Gl. (3.5)  $H_k$  durch  $H_k + H_x$  ersetzt werden. Da die magnetischen Streufelder mit der lateralen Ausdehnung der Proben skalieren, bildet Gl. (3.5) jedoch eine gute Näherung für kleine Proben und  $H_x \ll H_k$ .

### 3.1.3 Kalibrierung der Lichtintensität

Zur orts aufgelösten Beschreibung der Flussdichte muss zunächst aus diskreten Messpunkten eine Eichfunktion bestimmt werden. Die Kalibrierung erfolgt durch Anpassung der durch Gl. (3.6) gegebenen lokalen Flussdichte

$$B_z(I) = B_k \tan \left[ \arcsin \left( \frac{1}{cM_s} \arcsin \left( \sqrt{\frac{I - I_1}{I_0}} \right) + \Delta\varphi \right) \right]. \quad (3.7)$$

an einen experimentellen Satz von  $(B_z, I)$  Wertepaaren. Die hierfür notwendigen Eichpunkte werden bei einer Messtemperatur von etwa 7 – 8 K im sogenannten Indikatorsaussenraum, d.h. mit einem möglichst großen lateralen Abstand zur supraleitenden Probe, aufgenommen. In diesem Bereich des Indikators geht man davon aus, dass die mit  $r^{-1}$  abfallenden Streufelder des Supraleiters bereits so stark abgefallen sind, dass



**Abb. 3.2:** Kalibrierung der lokalen Flussdichte durch Anpassung der Eichfunktion  $B_z(I)$  an die Messdaten. Der Ast für ansteigendes bzw. abfallendes äußeres Feld ist durch Pfeile markiert.

das lokale Feld dem aussen anliegenden Feld entspricht. Ein vollständiger Satz von Eichparametern ( $cM_s$ ,  $I_1$ ,  $I_0$ ,  $\Delta\varphi$ ) liefert so die Grundlage zur lokalen Bestimmung der Flussdichteverteilung. In Abb. 3.2 ist die Anpassung von Gl. (3.7) an die Messdaten exemplarisch dargestellt. Die Hysterese in den Messpunkten für aufsteigendes und abfallendes Magnetfeld ist durch die bereits angesprochenen Streufelder des Supraleiters bedingt. Der daraus resultierende Eichfehler wird durch Mittelwertbildung minimiert.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine Anpassung der Messdaten durch von Gl. (3.7) abweichende, nicht physikalische Eichfunktionen ebenfalls möglich ist. So kamen in dieser Arbeit in einigen wenigen Fällen auch Polynome dritten Grades für die Eichung zum Einsatz. Diese nicht physikalische Eichfunktion hat den Vorteil, dass sie weniger störanfällig auf einer geringe Anzahl von Eichpunkten reagiert, als dies bei der herkömmlichen Eichfunktion zu beobachten ist. In diesem Fall kommt den bei der Anpassung ermittelten Eichparametern keine physikalische Bedeutung zu.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der insbesondere bei der Kalibrierung von Bikristallmessungen in einem abfallenden äußeren Feld beachtet werden muss, ist die korrekte Wiedergabe von negativen Feldern. Wie bereits mehrfach angedeutet, erzeugen die in der supraleitenden Probe fließenden Magnetisierungsströme ein magnetisches Streufeld, das bei einer vollständig magnetisierten Probe und äußeren Feldstärken, die bis auf we-

nige Millitesla reduziert wurden, in Bereichen wie den Probenkanten oder Korngrenzen zu einer lokalen Umkehr der Flussrichtung führen kann.

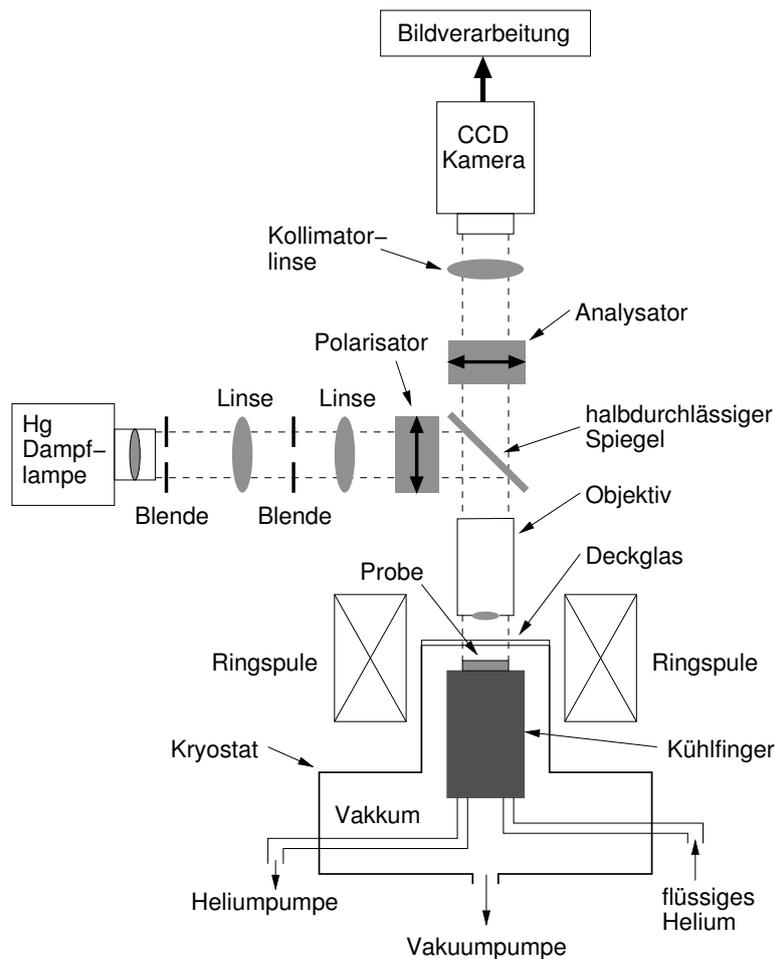
Für die experimentelle Erfassung von negativen Flussdichten ist eine Abweichung von der gekreuzten Polarisator–Analysator Stellung unabdingbar, da es beim Nulldurchgang der Faraday Rotation zu einer Kontrastumkehr der Intensitätsverteilung kommt. Die tatsächliche Abweichung von der gekreuzten Stellung wird so justiert, dass auch für maximale negative Flussdichten keine Kontrastumkehr auftritt. Desweiteren ist es wichtig, bei der Eichung auch  $(B_z, I)$  Wertepaare mit  $B_z < 0$  aufzunehmen, da nur so eine gute Anpassung der Eichfunktion für den negativen Bereich möglich ist.

Ein weiteres Problem bei der Kalibrierung stellt die gaußförmig Intensitätsverteilung der Lichtintensität am Probenort dar. Durch eine endliche Ausdehnung der verwendeten Lichtquelle ergibt sich eine ortsabhängige Intensitätsverteilung  $I_0 \rightarrow I_0(x, y)$ . In erster Näherung kann dieser Effekt durch den Abzug eines Nullfeld-Hintergrundbildes kompensiert werden. Da es jedoch zusätzlich zu einer Magnetfeld abhängigen Verkipfung bzw. Verformung der Gaußverteilung kommen kann, sollte die Korrektur durch den Abzug eines Hintergrundbildes bei der äußeren Feldstärke, bei der auch die Messung durchgeführt wird, erfolgen. Hierzu wurden in dieser Arbeit feldabhängige Hintergrundbilder bei etwa 100 K aufgenommen.

### 3.1.4 Experimenteller Aufbau

Das verwendete Polarisationsmikroskop zur magneto-optischen Abbildung von Flussdichteverteilungen wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit *V. Born* [45] aufgebaut und durch fortwährende Weiterentwicklung an die aktuellen Messbedingungen angepasst. Um eine möglichst große Flexibilität bei der Kontrolle aller Messparameter zu ermöglichen, wurde das Mikroskop im Gegensatz zu kommerziellen Lösungen auf einer optischen Bank aus Einzelkomponenten aufgebaut. Eine Skizze der experimentellen Anordnung ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Als Kryostat wird ein Heliumdurchflusskryostat der Firma *CryoVac* verwendet. Zur thermischen Isolierung wird der Innenraum des Kryostaten mit einer Turbopumpe auf etwa  $10^{-6}$  mbar evakuiert. Durch den Kühlfinger, auf dem die Probe mit Thermoleitfett aufgeklebt ist, wird mit einer Heliumpumpe flüssiges Helium gepumpt. Mit entsprechenden Thermoschildern kann die Probe dadurch auf bis zu  $T_{\text{exp}} \leq 5$  K abgekühlt werden. Die Messungen in dieser Arbeit wurden jedoch bei Temperaturen von 7 – 8 K durchgeführt, wodurch der Aufwand zur thermischen Abschirmung deutlich verringert wurde. Die Indikatoren wurden mechanisch auf der Probe fixiert. Es lassen sich dabei Indikator–Proben Abstände von etwa 1  $\mu\text{m}$  realisieren.



**Abb. 3.3:** Aufbau des magneto-optischen Polarisationslichtmikroskopes.

Bei den optischen Komponenten werden ausschließlich Suprasilgläser verwendet, um Faraday- und Depolarisationseffekte in den Gläsern zu minimieren. Die Objektive sind spannungsfrei und besitzen einen möglichst großen Arbeitsabstand, damit der durch das Deckglas des Kryostaten vorgegebene Minimalabstand von einigen Millimetern überbrückt werden kann. Es sind Objektive mit einer nominellen Vergrößerung von 1.25-, 2.5-, 5.0-, 10.0- und 20.0-fach verfügbar. Die hier dargestellten Messungen wurden mit dem 5-fach Objektiv durchgeführt, bei dem im verwendeten Mikroskop eine Pixelweite von  $0.99\ \mu\text{m}$  erreicht wird.

Als Beleuchtungsquelle dient eine leistungsstabilisierte Quecksilberdampfampe mit einem integrierten Kollimator und 200 Watt Ausgangsleistung. Die hohen Lichtintensitäten sind notwendig, damit kürzere Belichtungszeiten realisiert werden können. Eine homogene Ausleuchtung der Probe wird durch Verwendung von zwei Doppellinsen und zwei Lochblenden, erreicht. Durch das zusätzliche Linsensystem wird ein Köhlerscher Strahlengang realisiert. Alle hierbei verwendeten Linsen sind zur Verminderung von Re-

flexen durch  $\lambda/4$ -Schichten vergütet. Die Homogenität und die Magnetfeldstabilität der Ausleuchtungsverteilung kann so im Gegensatz zu kommerziellen Mikroskopen deutlich verbessert werden.

Bei Polarisator und Analysator handelt es sich um Glan Taylor Prismen, die einen großen Polarisationsgrad bei hoher Transmission gewährleisten. Ein halbdurchlässiger Spiegel dient als Strahlteiler zwischen Beleuchtungs- und Abbildungsstrahlengang.

Auf der Abbildungsseite wird die Bildebene durch den Einsatz einer Tubuslinse aus dem Unendlichen auf den Abstand zur Kamera justiert. Sowohl die CCD Kamera als auch die Beleuchtungsquelle wurden mit Hinblick auf eine Verringerung der Belichtungszeiten ausgesucht. Der verwendete CCD Chip der Kamera bietet eine Auflösung von  $1280 \times 1024$  Bildpunkten bei einer Grauwerttiefe von 12 bit. Es sind eine maximale Bildrate von 8 Hz und Belichtungszeiten von 100 ns – 1 ms möglich. Typische verwendete Belichtungszeiten sind 50 – 150  $\mu$ s. Zur Minimierung des Hintergrundrauschens wird der CCD Chip bei einer Temperatur von  $-11^\circ\text{C}$  betrieben.

Die Steuerung der Kamera erfolgt über die Herstellersoftware *DaVis* von *LaVision*, in die auch die Ansteuerung weiterer Geräte, wie z.B. der Stromquelle zur Magnetfelderzeugung, integriert werden kann.

Das Magnetfeld wird über eine maßangefertigte Kupferspule mit einem Eichfaktor von 13.2 mT/A erzeugt. Die verwendete Stromquelle bietet eine in 0.1 A Schritten justierbare Stromabgabe von maximal 62 A bei 160 V. Der übliche Arbeitsbereich der Spule, der sich in erster Linie aus dem Sättigungsfeld der MO Sensorschichten und der Hitzeentwicklung in den Kupferwindungen ergibt, liegt bei Feldern bis 200 mT.

## 3.2 Modellunabhängige Bestimmung der lokalen kritischen Stromdichte

Es gibt grundsätzlich zwei Herangehensweisen an die Berechnung der kritischen Stromdichte  $\mathbf{j}$  aus der lokalen magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}$ . Das Ampèresche Gesetz

$$\mu_0 \mathbf{j} = \text{rot } \mathbf{B} \quad (3.8a)$$

mit der Einzelkomponentendarstellung

$$\mu_0 j_x = \frac{\partial}{\partial y} B_z - \frac{\partial}{\partial z} B_y \quad \text{und} \quad \mu_0 j_y = \frac{\partial}{\partial z} B_x - \frac{\partial}{\partial x} B_z \quad (3.8b)$$

stellt einen einfachen Zusammenhang zwischen der magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}$  und der Stromdichte  $\mathbf{j}$  dar. Hierbei ist jedoch die Kenntnis aller drei Komponenten ( $B_x, B_y, B_z$ )

der magnetischen Flussdichte erforderlich. Da das magneto-optische Messverfahren in der hier vorgestellten Form jedoch nur sensitiv auf die  $z$ -Komponente  $B_z$  des magnetischen Flusses ist, kann in Gl. (3.8) lediglich der Gradient von  $B_z$  experimentell bestimmt werden. Es zeigt sich jedoch, dass gerade in Dünnschichtproben der planare Gradient  $\partial_z B_{(x,y)}$  um einen Faktor  $W/d$  größer ist als der Gradient der Senkrechtkomponente des Magnetfeldes  $\partial_{(x,y)} B_z$ . Dadurch hat die Krümmung der Feldlinien einen maßgeblichen Einfluss auf die Stromverteilung in supraleitenden Dünnschichten [46]. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung der lokalen Stromdichte mit Hilfe des Ampèreschen Gesetzes nicht möglich. Als Alternative bietet sich die numerische Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes

$$B_z(\mathbf{r}) = \mu_0 H_{\text{ex}} + \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{j_x(\mathbf{r}')(y - y') - j_y(\mathbf{r}')(x - x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3 r' \quad (3.9)$$

an, das eine integrale Beziehung zwischen der planaren Stromdichte und der Normalkomponente des magnetischen Flusses darstellt.

### 3.2.1 Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes

Für die eindeutige Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes, d.h. die Berechnung zweier Stromkomponenten  $j_x$  und  $j_y$  aus nur einer Messgröße  $B_z$ , bedarf es der Randbedingung

$$\text{div } \mathbf{j} = 0. \quad (3.10)$$

In Magnetisierungsexperimenten, in denen sich die Ströme als geschlossene Ringströme ausbilden, ist diese Nebenbedingung immer direkt erfüllt. Es treten keine Quellen und Senken des Stromes auf. Doch auch für Transportexperimente ist Gl. (3.10) erfüllt.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Tatsache, dass die Senkrechtkomponente des kritischen Stromes  $j_z$  mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden kann. Gerade in Dünnschichten mit einem großen Verhältnis aus Probenbreite zu Probendicke ist  $j_z$  jedoch vernachlässigbar klein gegen die  $j_x$  und  $j_y$  Komponenten.

In Analogie zu Ref. [41] bietet sich für die Durchführung der Inversion die Einführung eines lokalen, skalaren Strompotentials  $g(x, y)$  an, für das

$$j_x = \frac{\partial}{\partial y} g(x, y) \quad \text{und} \quad j_y = \frac{\partial}{\partial x} g(x, y) \quad (3.11)$$

gilt. Mit Hilfe des Biot-Savartschen Gesetzes lässt sich zwischen den beiden Größen  $B_z(x, y)$  und  $g(x, y)$  der funktionale Zusammenhang

$$B_z(\mathbf{r}) - \mu_0 H_{\text{ex}} = \mu_0 \int_V K_g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (3.12)$$

herstellen. Hierbei ist der Integralkern durch

$$K_g = \frac{1}{4\pi} \frac{2z^2 - (x - x')^2 - (y - y')^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.13)$$

gegeben. Unter Verwendung der zweidimensionalen Fouriertransformation erhält man für  $B_z(x, y)$  und  $g(x, y)$

$$\begin{aligned} \tilde{B}_z(k_x, k_y) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy B_z(x, y) e^{i(k_x x + k_y y)} \\ \tilde{g}(k_x, k_y) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy g(x, y) e^{i(k_x x + k_y y)}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Nach dem Faltungssatz geht Gl. (3.12) im Fourierraum in eine einfache Multiplikation der Form

$$\tilde{B}_z(k_x, k_y, h, d) = \mu_0 \tilde{K}_g(k_x, k_y, h, d) \tilde{g}(k_x, k_y) \quad (3.15)$$

über, wobei  $\tilde{B}_z(k_x, k_y)$  und  $\tilde{g}(k_x, k_y)$  die zweidimensionalen Fouriertransformierten von  $B_z(x, y)$  und  $g(x, y)$  aus Gl. (3.14) sind.

Unter der Annahme einer in  $z$ -Richtung konstanten Stromdichte lässt sich die  $z'$ -Integration durchführen und man erhält die Fouriertransformierte des Integralkerns zu

$$\tilde{K}_g = e^{-kh} \sinh\left(\frac{kd}{2}\right) \left(\frac{k_y}{k} + \frac{k_x^2}{k_y k}\right) \quad (3.16)$$

$$\text{mit } k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}.$$

Rücktransformation von

$$\tilde{g}(k_x, k_y, h, d) = \frac{1}{\mu_0} \frac{\tilde{B}_z(k_x, k_y, h, d)}{K_g(k_x, k_y, h, d)} \quad (3.17)$$

liefert schließlich das zur Bestimmung von  $j_x$  und  $j_y$  nötige Strompotential  $g(x, y, h, d)$  [47].

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sowohl die Messhöhe  $h$  als auch die Probendicke  $d$  direkt in das Strompotential und damit auch in die einzelnen Stromkomponenten eingehen. Weiterhin ist zu beachten, dass es durch die Anwendung der Fouriertransformation und des Faltungssatzes zu einer periodischen Fortsetzung der magnetischen Flussdichteverteilung kommt. Damit die Berechnung der Stromdichte nicht durch benachbarte Superzellen beeinflusst wird, sollte der gemessene  $B_z(x, y)$  Datensatz einen genügend großen Außenraum, idealerweise von der Größe der halben lateralen Probenausdehnung, enthalten. Um das experimentelle Messfenster dadurch nicht unnötig zu verkleinern, wird der Datensatz vor der Inversion künstlich von  $1280 \times 1024$  auf  $1400 \times 1400$  Bildpunkte erweitert und an den Bildrändern linear auf Null extrapoliert. In einigen Fällen kann die periodische Fortsetzung des Bildausschnitts jedoch auch

von Vorteil für die Stromberechnung sein. Bei der Abbildung von stegförmigen Proben, die über den Bildausschnitt hinaus reichen, kann so die Verletzung von Gl. (3.10) verhindert werden. In diesem Fall werden lediglich die zur langen Probenkante parallelen Bildränder auf Null extrapoliert.

### 3.2.2 Rauschunterdrückung und Auflösungsvermögen

In Abschnitt 3.1.2 wurde bereits auf die magnetische Auflösung des magneto-optischen Mikroskops von etwa  $3 - 5 \mu\text{m}$  hingewiesen, die in erster Linie durch die Dicke der MO Schicht bestimmt wird. Diese Auflösung der gemessenen magnetischen Flussdichteverteilungen verschlechtert sich bei der Inversion der Daten in Stromdichten auf etwa  $7 \mu\text{m}$ .

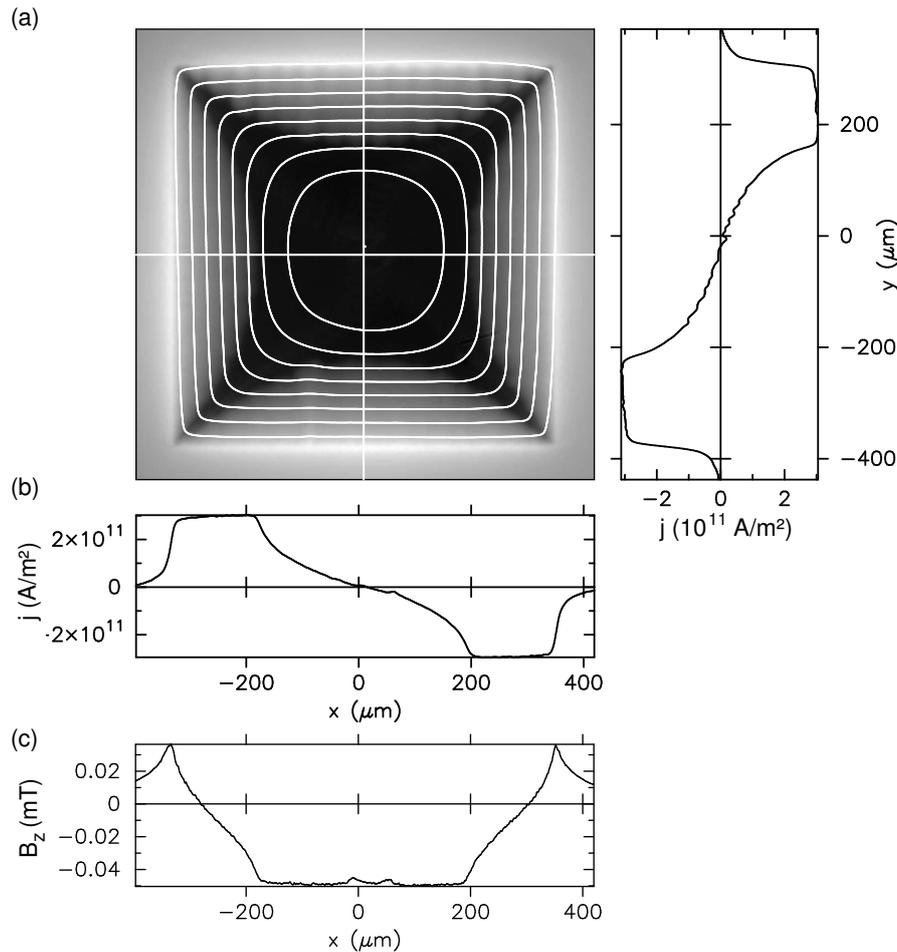
Der Rauschanteil in den Messdaten wird bei der Division durch  $\tilde{K}_g$  in Gl. (3.17) überproportional verstärkt und führt so zu einer massiven Beeinflussung der berechneten Stromdichten. Zur Unterdrückung dieses Rauschanteils wird das hochfrequente Rauschen durch die Multiplikation mit einem Hanning Fenster der Form

$$W(k) = \begin{cases} 0.5 \left[ 1 + \cos \left( \frac{\pi k}{k_{\max}} \right) \right] & \text{für } k < k_{\max}, \\ 0 & \text{für } k > k_{\max}. \end{cases} \quad (3.18)$$

im Frequenzraum unterdrückt. Um eine zuverlässige Rauschunterdrückung zu erreichen, wurde eine Abschneide-Wellenzahl  $k_{\max}$  eingeführt, mit der sich die Auflösung der berechneten Stromdichteverteilung bei einer Pixelweite  $p = 0.99 \mu\text{m}$  zu  $6.9 \mu\text{m}$  ergibt.

Abschließend ist in Abb. 3.4 die Flussdichteverteilung einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Schicht im Magnetisierungsexperiment dargestellt. Die Abbildung zeigt die Flussdichteverteilung als Graustufenbild, wobei Weiß hohe Flussdichten darstellt. Dieser Darstellung überlagert wurde die Stromdichteverteilung in Form einer Höhenliniendarstellung. Strom- und Flussdichteprofile wurden entlang der in weiß markierten Achsen ausgelesen.

Man erkennt sehr deutlich ein von den Probenkanten ausgehendes kissenförmiges Eindringen der magnetischen Flussdichte in das Innere der quadratischen Struktur. Vergleicht man die in Abb. 3.4 (b,c) dargestellten Profile mit den in Abb. 2.4 berechneten, so zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Daten. Desweiteren ist die Ausbildung der in Kap. 2.3.2 angesprochene  $d$ -Linienstruktur in Form eines schwarzen  $X$  zu beobachten.



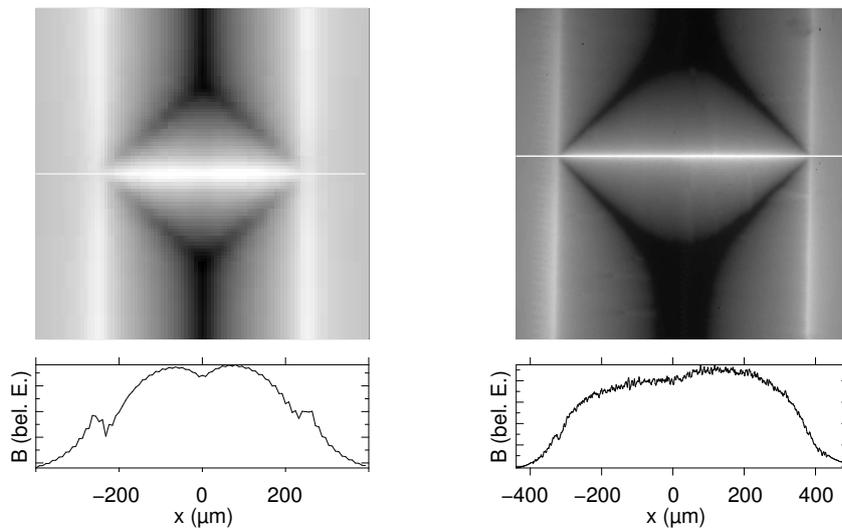
**Abb. 3.4:** (a) Magneto-optisch gemessene Flussdichteverteilung mit überlagerten Stromlinien für eine 235 nm dicke Y-123 Schicht in einem Außenfeld  $B_a = 54.4$  mT. Weiß entspricht hohen Flussdichten. (b) Strom- und (c) Flussdichteprofil entlang der in (a) eingezeichneten Achsen.

### 3.3 Simulation magnetischer Flussverteilungen

Um ein besseres Verständnis für die gemessenen Flussdichteverteilungen zu entwickeln, wurden in dieser Arbeit, ausgehend von vorgegebenen Stromdichteverteilungen, zweidimensionale Flussverteilungen simuliert. Besonders bei der Untersuchung von bikristallinen Proben erweist sich der Vergleich zwischen der gemessenen lokalen Flussdichte entlang der Korngrenze und den simulierten Daten als sehr hilfreich.

Wie in Abschnitt 3.2.1 ausführlich dargestellt, lässt sich die Berechnung der beiden Stromkomponenten durch  $\mathbf{j} = \text{rot}(\hat{z}g(x, y))$  auf das lokale Strompotential  $g(x, y)$  zurückführen. Für Bikristallproben kann die skalare Funktion  $g(x, y)$  über das Minimum zweier Abstandsfunktionen

$$g(x, y) = \min\{\text{dist}(x, y); \text{dist}_{\text{KG}}(x, y)\} \quad (3.19)$$



**Abb. 3.5:** Vergleich einer simulierten Flussdichteverteilung (links) mit einer mittels Magneto-Optik an einer  $6^\circ[001]$  Kippkorngrenze gemessenen (rechts). Das Profil wurde jeweils entlang der Korngrenze ausgelesen. Die Simulation wurde nur mit einer Auflösung von  $500 \times 500$  Pixeln durchgeführt. Dargestellt ist jeweils ein Ausschnitt des gesamten Bildes.

mit

$$\begin{aligned} \text{dist}(x, y) &= j_c \min\{|x - \Gamma_x(x, y)|, |y - \Gamma_y(x, y)|\}, \\ \text{dist}_{\text{KG}}(x, y) &= j_{\parallel} |y - \Gamma_x(x, y)| + j_{\perp}(x) |x - \Gamma_y(x, y)| \end{aligned} \quad (3.20)$$

definiert werden [48]. Hierbei beschreiben die Funktionen  $\Gamma_x$  und  $\Gamma_y$  die Probenränder,  $j_c$  die intragranulare- sowie  $j_{\perp}(x)$  die intergranulare kritische Stromdichte. Um eine möglichst gute Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten zu erzielen, wird die intergranulare kritische Stromdichte als ortsabhängige Funktion definiert. Die in der Korngrenzdomäne parallel zur Grenzfläche fließende Stromkomponente  $j_{\parallel}$  ergibt sich aus der Stromerhaltung zu  $j_{\parallel} = \sqrt{j_c^2 - j_{\perp}^2}$ .

Es sei darauf verwiesen, dass mit dem hier vorgestellten Modell nur volleingedrungene Zustände simuliert werden können. Abb. 3.5 zeigt den Vergleich einer simulierten Flussdichteverteilung mit einer mittels Magneto-Optik gemessenen an einer rechteckigen Probe. Die Abbildung enthält einen nach oben und unten begrenzten Ausschnitt des gesamten Messsteiges. Im Vergleich zu der in Abb. 3.4 dargestellten Flussdichteverteilung einer homogenen Probe bildet sich hier durch die Korngrenze als zusätzliches Hindernis für den Stromtransport eine komplexe Flussverteilung und  $d$ -Linienstruktur aus.

Es zeigt sich, dass bei geeigneter Wahl der intergranularen Stromdichte  $j_{\perp}(x)$  die Form der Flussdichteverteilung entlang der Korngrenzebene durch die simulierten Daten

korrekt wiedergegeben wird. Für eine weitergehende Betrachtung der Simulationsergebnisse sei auf Kap. 5 verwiesen.

### 3.4 Zeitaufgelöste Messungen

In Kap. 2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass es aufgrund thermisch aktivierter Prozesse zu einer Relaxation der Magnetisierungsstromverteilung kommt. Die lokale Umverteilung der Flussdichte wird durch eine mikroskopische Bewegung der sonst verankerten Flusslinien hervorgerufen. Durch diese Flusslinienbewegung baut sich ein elektrisches Feld  $\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}$  auf, welches über die Beziehung  $p = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$  mit der dissipierten Leistungsdichte  $p$  verknüpft ist.

Die zeitaufgelöste magneto-optische Abbildung bietet in diesem Zusammenhang auf einer Mikrosekundenskala einen Zugang zu den ablaufenden Relaxationsprozessen. Über Differenzbildtechniken können sowohl der zeitliche Zerfall der magnetischen Flussdichte  $\Delta B_z$  als auch der Stromdichte  $\Delta \mathbf{j}$  bestimmt werden. Diese beiden Größen bilden die Grundlage zur Berechnung der lokalen elektrischen Feldverteilung.

Es soll an dieser Stelle nur ein kurzer Einblick in die Berechnung von elektrischen Feldern gegeben werden. Eine ausführliche Darstellung zur magneto-optischen Abbildung von elektrischen Feldverteilungen aus MO Daten findet sich in Ref. [45].

Ausgehend von der Maxwell Gleichung

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E} \quad (3.21)$$

und dem Ampèreschen Gesetz

$$\mu_0 \mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{B} \quad (3.22)$$

erhält man als Bestimmungsgleichung für das elektrische Feld

$$\mu_0 \partial_t \mathbf{j} = -\nabla \left( \frac{n}{\epsilon_0 \epsilon} \right) + \Delta \mathbf{E}. \quad (3.23)$$

Es zeigt sich, dass das elektrische Feld nicht nur durch den zeitlichen Zerfall der Stromdichte und damit auch der magnetischen Flussdichte bestimmt wird, sondern Gradienten in der Ladungsträgerdichte  $n$  ebenfalls eine Rolle spielen können. Wie in Ref. [45] gezeigt wird, relaxiert der durch die Ladungsdichte bestimmte Anteil des elektrischen Feldes in Magnetisierungsexperimenten jedoch auf einer Zeitskala von etwa  $10^{-15}$  s. In einer darauf aufbauenden Näherungslösung für kleine Ladungsträgerdichten erhält man

für das elektrische Feld  $\mathbf{E}$

$$E_x(x, y, z) = \mu_0 \partial_t j_x(x, y) \left( \frac{z^2}{2} - \frac{d^2}{8} \right) \text{Rec}(x) - \int_{-W}^z \partial_x \partial_t B_z(x, y, z') d^2 z' \quad (3.24a)$$

$$E_y(x, y, z) = \mu_0 \partial_t j_y(x, y) \left( \frac{z^2}{2} - \frac{d^2}{8} \right) \text{Rec}(x) - \int_{-W}^z \partial_y \partial_t B_z(x, y, z') d^2 z' \quad (3.24b)$$

$$E_z(x, y, z) = 0, \quad (3.24c)$$

wobei die Funktion  $\text{Rec}(x, y)$  durch

$$\text{Rec}(x, y) = \begin{cases} 1, & |z| < d/2, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.24d)$$

gegeben ist. Damit wurde die Berechnung der elektrischen Feldverteilung auf die zwei Größen  $\partial_t j_{x,y}$  und  $\partial_t B_z$ , die durch zeitaufgelöste Magneto-Optik zugänglich werden, zurückgeführt.

# 4

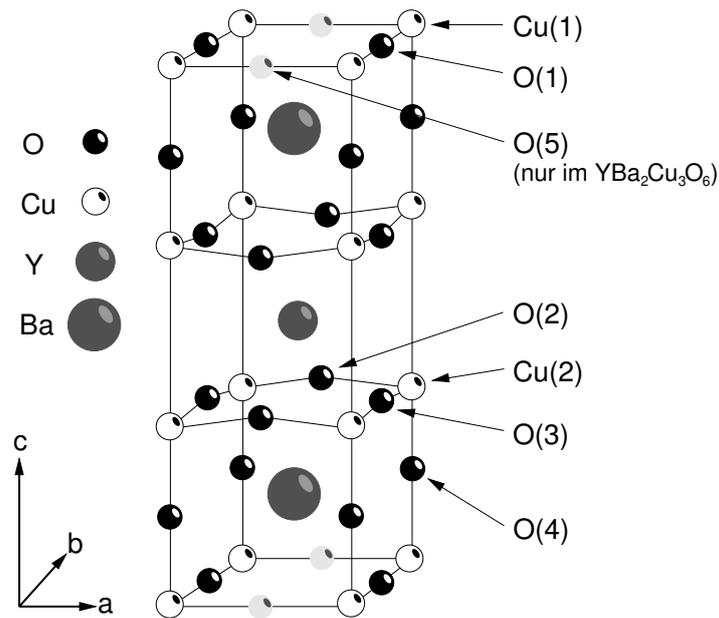
## Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Dünnschichten

Dieses Kapitel befasst sich mit den Eigenschaften von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und isostrukturellen Materialien der Klasse der Seltenerdverbindungen  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{SE}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}$ ). Hierbei liegen die Schwerpunkte neben typischen Materialparametern, wie z.B. der Gitterstruktur und Kenngrößen der Supraleitung, bei der Dünnschichtherstellung. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Struktur von Korngrenzen in dünnen Filmen behandelt, wobei auch die Auswirkung von Korngrenzen auf die elektrischen Eigenschaften der Filme behandelt werden.

### 4.1 Das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ System

Die oxidischen Kupratsupraleiter wie beispielsweise Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O und Hg-Ba-Ca-Cu-O sind die bis heute am intensivst studierten Materialklassen auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleitung [4]. Im Bereich der Transportstromanwendungen ist die Entwicklung von supraleitenden Kabeln auf  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Bi-2223) Basis bereits weiter vorangeschritten. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese Lücke durch die konsequente Weiterentwicklung supraleitender  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Bandleiter in den nächsten Jahren geschlossen wird.

Bei der Untersuchung und Manipulation von Transporteigenschaften in Klein-



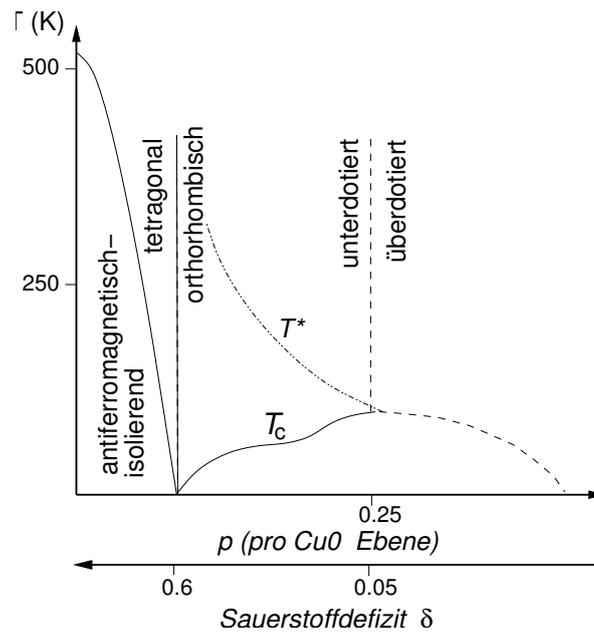
**Abb. 4.1:** Aufbau der  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Einheitszelle. In der tetragonalen Phase sind die O(1) und O(5) Plätze gleichverteilt besetzt, wohingegen in der orthorhombischen der Sauerstoff auf die O(1) Plätze verteilt wird.

winkelkorngrenzen konzentriert sich diese Arbeit auf das Y-123 Materialsystem. Für weitergehende Studien wurden allerdings auch isostrukturelle Materialien, wie das  $YbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Yb-123), das  $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Er-123) und das  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ((20%Ca)Y-123), untersucht. Die Materialeigenschaften werden aus Gründen der Übersichtlichkeit am Beispiel des Y-123 diskutiert. Auf etwaige Unterschiede zwischen den verschiedenen SE-123 Materialien wird im anschließenden Abschnitt eingegangen.

Nur kurze Zeit nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung im System La-Ba-Cu-O [3] wurde mit Y-123 [49] erstmals ein Material entdeckt, das mit einer Sprungtemperatur von  $T_c^{\text{bulk}} = 92\text{ K}$  oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff ( $T_s = 77\text{ K}$ ) supraleitend wird [4].

Die Einheitszelle des  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ist eine Modifikation der  $BaTiO_3$  Perovskitstruktur, die durch drei aufeinander liegende Perovskitzellen mit zwei fehlenden Sauerstoffatomen beschrieben werden kann. Hierbei handelt es sich um eine  $YCuO_3$  Zelle, die von zwei  $BaCuO_3$  Zellen umgeben wird. Getrennt werden diese Subeinheitszellen durch zwei  $CuO_2$  Ebenen, die eine ausgezeichnete Rolle beim Stromtransport einnehmen. Durch jeweils zwei  $CuO$  Ketten wird die Einheitszelle nach oben und unten begrenzt. Zum besseren Verständnis ist der Aufbau der Einheitszelle in Abb. 4.1 dargestellt.

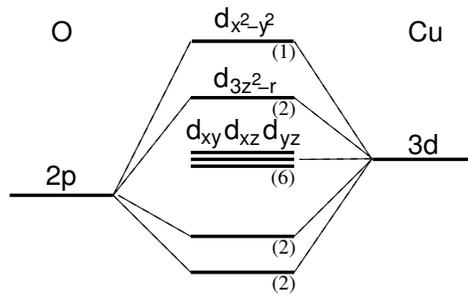
Bei der Betrachtung der Gitterstruktur des  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  kommt dem Parameter  $\delta$  eine zentrale Rolle zu. Der antiferromagnetisch geordnete Isolator  $YBa_2Cu_3O_6$  ( $\delta = 1$ )



**Abb. 4.2:** Phasendiagramm von Y-123 in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung  $\delta$  bzw. der Ladungsträgerkonzentration  $p$  pro  $\text{CuO}_2$  Ebene.

besitzt eine tetragonale Einheitszelle ( $a = b = 3.86 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.82 \text{ \AA}$  [50]). Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt tritt bei  $\delta = 0.6$  ein struktureller Phasenübergang von tetragonal nach orthorhombisch auf [51]. Dabei kommt es zu einer Kontraktion der Einheitszelle in Richtung der  $c$ -Achse sowie einer Verzerrung innerhalb der  $a$ - $b$ -Ebene ( $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.64 \text{ \AA}$  [52]). Gleichzeitig geht die Verbindung von der antiferromagnetisch isolierenden Phase in die supraleitende über (vgl. Abb. 4.2). Durch weitere Oxidation kann der Sauerstoffgehalt bis auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  ( $\delta = 0.05$ ) erhöht werden. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Oxidation lediglich der Sauerstoffgehalt in den  $\text{CuO}$  Ketten, nicht aber in den  $\text{CuO}_2$  Ebenen beeinflusst wird. Der Sauerstoffgehalt, der zu einem Maximum in der Sprungtemperatur führt, wird auch als optimaler Dotierungsgrad bezeichnet. Im Falle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ist dies 6.95.

Wie bereits in Kap. 2 angesprochen hängen besonders die elektronischen Eigenschaften hochkorrelierter Elektronensysteme stark von der Konkurrenz und dem Zusammenspiel der unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte ab. Insbesondere das Gleichgewicht aus Coulombscher Abstoßung, antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung und Elektron-Phonon Kopplung bestimmt, inwieweit sich die isolierende Phase einstellt oder es zur Ausbildung eines supraleitenden Kondensats kommt. Neben diesen beiden elektronischen Phasen existieren im Phasendiagramm jedoch weitere, teilweise unverstandene Zustände. So weisen Tunnelspektroskopieuntersuchungen bereits unterhalb einer Temperatur  $T^* > T_c$  auf gepaarte Elektronen hin [53, 54]. Es ist in diesem



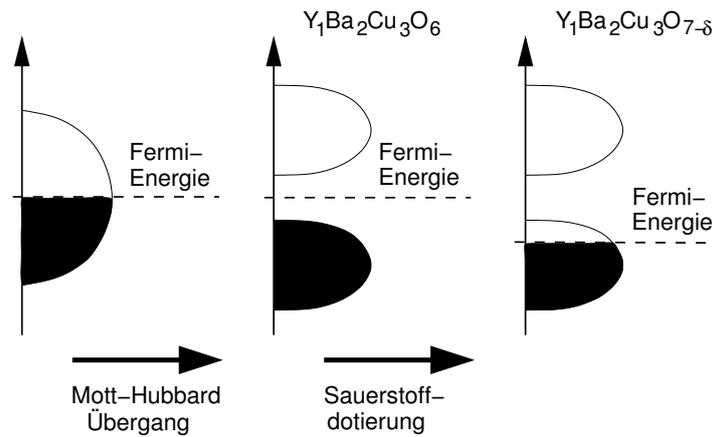
**Abb. 4.3:** Elektronische Niveaus der  $\text{CuO}_2$  Ebenen, die den Ladungstransport parallel zu den Ebenen bestimmen [59].

Zusammenhang bisher ungeklärt, ob es sich dabei um einen Vorläuferphase zur supraleitenden Phase handelt [54], bei dem die Cooper Paare lediglich noch kein Kondensat bilden, oder eine vollständig neue elektronische Phase, die sogenannte Streifenphase, zu beobachten ist [20, 55, 56, 57, 58].

Mit zunehmendem Oxidationsgrad nehmen sowohl die orthorhombische Verzerrung als auch die Sprungtemperatur stetig zu. Die maximale Sprungtemperatur beträgt im Falle von Y-123  $T_c^{\text{bulk}} = 92$  K. Induziert wird der strukturelle Phasenübergang durch eine Umordnung der Sauerstoffatome in den CuO Ketten. Während in der tetragonalen Phase die Sauerstoffplätze O(1) und O(5) entlang der a- und b-Achse gleichverteilt besetzt sind, befinden sich die Sauerstoffatome in der orthorhombischen Phase überwiegend auf den O(1) Plätzen (vgl. Abb. 4.1).

Nachfolgend soll die Betrachtung der elektronischen Struktur auf die beim Ladungstransport beteiligten Atomorbitale ausgeweitet werden. Hierbei sind insbesondere die in Abb. 4.3 dargestellten  $\text{Cu}^{2+}(3d)^9$  und  $\text{O}^{2-}(2p)^6$  Orbitale von Interesse. Es zeigt sich, dass aufgrund der starken Elektronenabstoßung das halbbesetzte  $d_{x^2-y^2}$  Valenzband in ein oberes und ein unteres Hubbard-Band aufspaltet [59, 60, 61]. Im Falle des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ist das untere Hubbard-Band mit Elektronen voll besetzt, wohingegen das obere Hubbard-Band leer ist (vgl. Abb. 4.4). Dadurch erklären sich auf einfache Weise die isolierenden Eigenschaften von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , die man im Rahmen einer Beschreibung durch wechselwirkungsfreie Elektronen nicht erklären kann. Man spricht hier auch von einem Mott-Hubbard Isolator. Es zeigt sich an dieser Stelle somit erneut, dass es in hochkorrelierten Elektronensystemen von großer Wichtigkeit ist, alle beteiligten Wechselwirkungskräfte (Coulomb-, Elektron-Phonon- und Austauschwechselwirkung) zu betrachten [20, 59].

Die bereits angesprochene Sauerstoffdotierung  $\delta$  der CuO Ketten führt durch die starke Elektronegativität des Sauerstoffs zu einem Elektronentransfer von den  $\text{CuO}_2$  Ebenen zu den CuO Ketten. Damit ist es möglich, über die Sauerstoffdotierung  $\delta$  die Lochkonzentration  $p$  innerhalb der  $\text{CuO}_2$  Ebenen und damit auch die supraleitenden



**Abb. 4.4:** Schemazeichnung zum Mott-Hubbard Übergang und zur Lochdotierung.

Eigenschaften des Materials zu kontrollieren. Der Dotierungsgrad  $p_{\text{opt.}}$ , der mit dem Maximum der Sprungtemperatur zusammenfällt, wird üblicherweise auch optimale Dotierung genannt. Experimentell kann die Ladungsträgerkonzentration  $p_{\text{opt.}}$  entweder über eine iodometrische Titration [62], bei der das Verhältnis aus  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{3+}$  bestimmt wird, oder aus den Bindungslängen [63] berechnet werden. Die Spanne der in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse reicht hierbei von 0.10 – 0.29 Löchern pro  $\text{CuO}_2$  Ebene [64, 65, 66, 67, 63]. Aufgrund der in Ref. [66] geführten Diskussion erscheint ein Wert deutlich größer als  $p_{\text{opt.}} = 0.2$  plausibel und es soll für alle weiteren Betrachtungen die Valenzsummenanalyse von *Samoylenkov et al.* [63], die einen Wert von  $p_{\text{opt.}} = 0.287$  ergibt, zu Grunde gelegt werden.

Eine weitere Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration in den überdotierten Bereich ist nicht ohne weiteres möglich und kann am ehesten durch eine heterovalente Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  realisiert werden. Für eine genauere Betrachtung dieses Aspektes sei auf Abschnitt 4.2 verwiesen. Für das untere Hubbard Band bedeutet der Elektronentransfer von den Ebenen zu den Ketten eine Dotierung mit Löchern (vgl. Abb. 4.4). Hierdurch geht das System für  $p > 0.057$  ( $\delta < 0.6$ ) in die supraleitende und orthorhombische Phase über (vgl. Abb. 4.2).

Bei den Materialparametern findet man im Y-123 System eine starke Anisotropie, die durch die Reduzierung der Supraleitung auf die Kupferoxidebenen hervorgerufen wird. In Tab. 4.4 sind die wichtigsten supraleitenden Kenngrößen für Y-123 aufgelistet.

**Tab. 4.1:** Supraleitende Kenngrößen bei  $T = 4.2$  K von optimal dotiertem  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [68, 69, 33, 70, 71].

|                     |             |               |             |
|---------------------|-------------|---------------|-------------|
| magn. Eindringtiefe | $\lambda_a$ | $\lambda_b$   | $\lambda_c$ |
|                     | 160 nm      | 103 nm        | 1100 nm     |
| Kohärenzlänge       | $\xi_{ab}$  | $\xi_a/\xi_b$ | $\xi_c$     |
|                     | 1.5 nm      | 0.67 nm       | 0.15 nm     |

## 4.2 Iso- bzw. heterovalente Substitution von $Y^{3+}$

Bei der Auswahl von Substituenten für  $Y^{3+}$  in Y-123 ist vor allen Dingen auf einen möglichst geringen Unterschied in den Ionenradien zu achten. Wählt man Ionen mit einem größeren Radius als beim  $Y^{3+}$  ( $r_{Y^{3+}} = 1.019 \text{ \AA}$ ), so läuft man Gefahr, dass eine teilweise Besetzung der  $Ba^{2+}$  Plätze ( $r_{Ba^{2+}} = 1.52 \text{ \AA}$ ) stattfindet. Im Falle der isovalenten seltenen Erden sind mit Ausnahme des Nd-123 sowohl alle teilsubstituierten als auch die reinen SE-123 Verbindungen stabil. Anders sieht die Situation bei der heterovalenten Substitution mit  $Ca^{2+}$  ( $r_{Ca^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$ ) aus. Hier hängt eine Besetzung der  $Ba^{2+}$  Plätze stark von der Kalziumkonzentration und einer geeigneten Wahl der Herstellungsparameter ab [72]. Desweiteren tritt oberhalb der Löslichkeitsgrenze von 30 at% sowohl eine verstärkte Fehlbesetzung als auch die Bildung von kalziumreichen Ausscheidungen auf. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich homogen dotierte Filme vom Typ  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (20 at%  $Ca^{2+}$ ) untersucht.

Aufgrund der angedeuteten Unterschiede zwischen iso- und heterovalenter Substitution wird an dieser Stelle zwischen der Teildotierung mit Kalzium und der vollständigen Substitution durch andere seltene Erden unterschieden.

### 4.2.1 Kalziumdotierung von Y-123

Wie bereits angedeutet, ist es durch einfache Sauerstoffbeladung von  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  nicht möglich, stark überdotierte Proben herzustellen. Eine weitere Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration ist jedoch insofern von großem Interesse, da im Gegensatz zur Abnahme der Sprungtemperatur (vgl. Abb. 4.2) im überdotierten Bereich eine weitere Zunahme der kritischen Stromdichte möglich ist [73, 74]. Zusätzlich erscheint eine Verringerung der Lochverarmung an ausgezeichneten Bereichen, wie beispielsweise den Korngrenzen, möglich.

Im Falle der Kalziumdotierung wird durch die geringere Valenz des Kalzium ein zusätzliches Loch in der Einheitszelle erzeugt. Grundsätzlich geht man davon aus, dass

die durch das  $Ca^{2+}$  zugeführten Löcher ausschließlich in die  $CuO_2$  Ebenen eingebracht werden. Damit kann die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration der  $CuO_2$  Ebenen in Abhängigkeit vom Kalziumgehalt  $x$  wie folgt beschrieben werden:

$$p_{CuO_2} = p_{opt.} + \frac{x}{2}. \quad (4.1)$$

Somit ergäbe sich für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  eine theoretische Erhöhung der Lochkonzentration um maximal 40% ( $p_{opt.} = 0.25$ ). Auch wenn die zusätzlichen Ladungsträger direkt an die  $CuO_2$  Ebenen abgegeben werden, so wirkt sich eine Dotierung mit Kalzium auch auf die  $CuO$  Ketten aus. Durch die Änderung der Sauerstoffvalenz in den  $CuO_2$  Ebenen verschiebt sich das Elektronegativitätsverhältnis zu Gunsten der  $CuO$  Ketten. Dadurch kann es zu einer maßgeblichen Umverteilung der Ladungsträger innerhalb der Einheitszelle oder auch zu einer Veränderung im Sauerstoffgehalt der Proben kommen. Die Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Kalziumkonzentration  $x$  wurde von *Fischer et al.* [72] an Pulverproben zu

$$\delta = \delta_0 - \frac{x}{2} \quad (4.2)$$

bestimmt. Somit wird also ein Teil der zusätzlich eingebrachten Ladungsträger durch Sauerstofffehlstellen kompensiert. In der Praxis zeigt sich, dass der Grad der Überdotierung bei der Dünnschichtherstellung äußerst sensibel auf eine Variation in den Herstellungsparametern reagiert und dadurch nur schwer zu kontrollieren ist. In der Literatur findet sich hierzu für 20 at%Ca dotierte Filme eine Überdotierung von ungefähr 12 – 20% und für 30 at%Ca von 30% [73, 75].

Entsprechend der tatsächlichen Ladungsträgerkonzentration wird eine deutliche Abnahme der Sprungtemperatur mit steigender Kalziumkonzentration beobachtet. Für einen Kalziumgehalt von 20 at% werden Sprungtemperaturen von 70-80 K gemessen [75, 76, 77, 78].

Die Zunahme der Lochkonzentration in den  $CuO_2$  Ebenen, die durch eine Variation der Bindungslängen hervorgerufen wird, spiegelt sich auf mesoskopischer Ebene in der Veränderung der Gitterparameter wider. Während man in der a- und c-Achse eine leichte Längenzunahme beobachtet, nimmt der b-Achsenparameter mit dem Kalziumgehalt ab [79, 80]. Zusätzlich nimmt der Cu-O-Cu Winkel der  $CuO_2$  Ebenen (im Englischen auch *buckling* genannt) im Vergleich zu undotiertem Y-123 ab [80]. Ein Überblick über die genauen kristallographischen Daten wird in Tab. 4.2 gegeben.

### 4.2.2 Die Familie der SE-123 Kuprate

Während es bei der Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  alleine durch die unterschiedliche Valenz der Ionen zu einer Zunahmen der Ladungsträgerkonzentration kommt, sind die

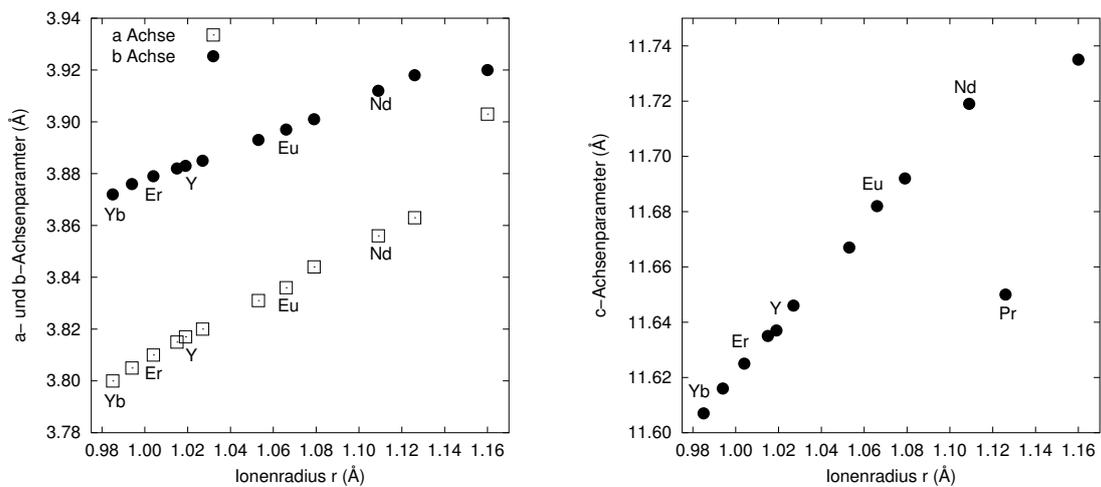
**Tab. 4.2:** Gitterparameter bei 10 K, Sprungtemperatur und Seltenerdionenradius der SE-123 Materialklasse. Die Daten wurden aus den Ref. [52, 81, 79] entnommen.

|                   |                   |      | Y-123  | Er-123 | Yb-123 | (Ca)Y-123 |
|-------------------|-------------------|------|--------|--------|--------|-----------|
| Gitterparameter   | $a$               | [nm] | 0.3817 | 0.3810 | 0.3800 | 0.3830    |
|                   | $b$               | [nm] | 0.3883 | 0.3879 | 0.3872 | 0.3879    |
|                   | $c$               | [nm] | 1.1637 | 1.1625 | 1.1607 | 1.1682    |
| orthorhomb. Verz. | $\frac{b-a}{a+b}$ | [%]  | 0.86   | 0.89   | 0.94   | 0.84      |
| Sprungtemperatur  | $T_c$             | [K]  | 90     | 90     | 90     | 70-80     |
| Ionenradius       | $r$               | [Å]  | 1.019  | 1.004  | 0.985  | 1.12      |

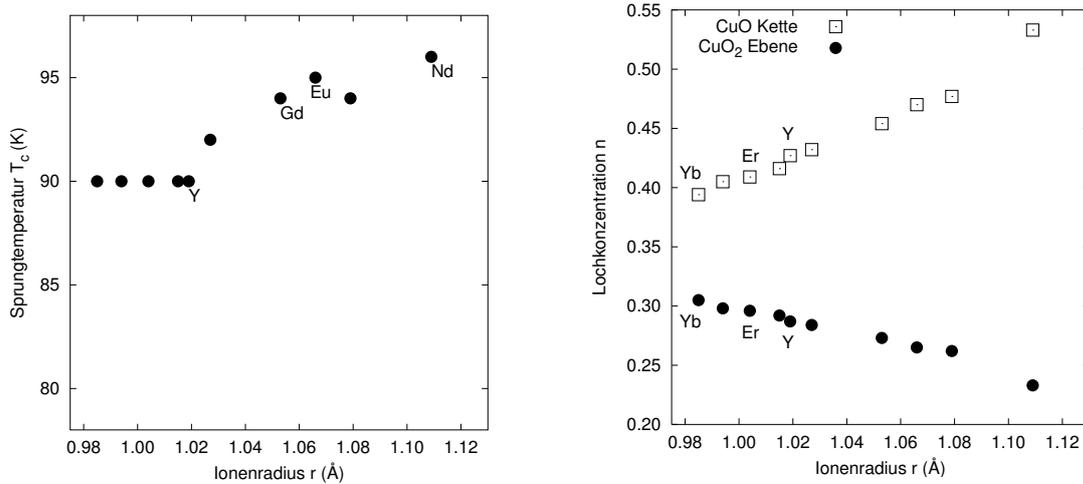
Veränderungen zwischen den SE-123 Kupraten (mit SE=Y, Yb und Er) nicht so einfach zu erfassen. Durch den isovalenten Charakter der seltenen Erden unterscheidet sich die Gesamtladungskonzentration der Einheitszelle im SE-123 nicht.

Die Unterschiede in den Gitterparametern und für große Ionen, wie Eu, Gd oder Nd, auch in der Sprungtemperatur (vgl. dazu Tab. 4.2 und Abb. 4.5, 4.6) deuten jedoch darauf hin, dass es auch in der elektronischen Struktur zu systematischen Veränderungen kommt.

In Abb. 4.5 ist die Entwicklung der Gitterparameter der SE-123 Einheitszelle als Funktion des Ionenradius dargestellt. Man erkennt deutlich eine lineare Zunahme aller drei Gitterparameter mit wachsendem Ionenradius des seltenerd Ions. Die unterschied-



**Abb. 4.5:** Die Entwicklung der Gitterparameter in der SE-123 Familie als Funktion des Ionenradius. Links a- und b-Achsenlänge und rechts c-Achsenlänge. Die Daten sind Ref. [52] entnommen.



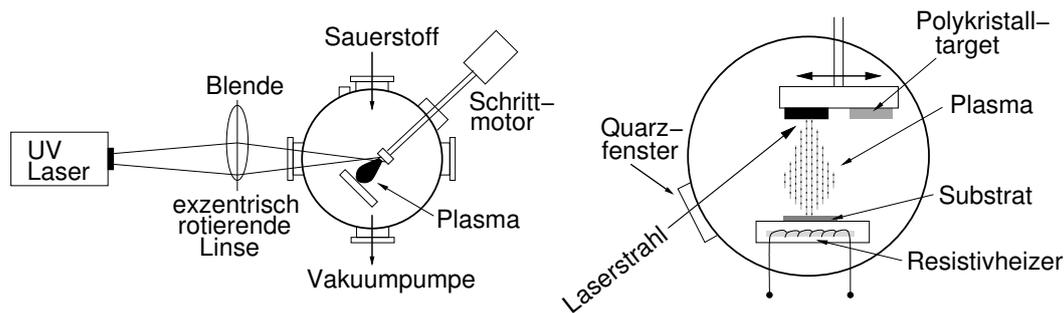
**Abb. 4.6:** Sprungtemperatur (links) und die mittels BVS berechnete Lochkonzentration der CuO<sub>2</sub> Ebenen und CuO Ketten (rechts) von SE-123. Die Daten wurden aus [63] entnommen.

liche Steigung der Kurven für die a- und b-Achsenlänge zeigt eine Abnahme der orthorhombischen Verzerrung an. Auch innerhalb der Einheitszelle kommt es zu deutlichen Veränderungen der Bindungslängen [52]. Während der Cu(1)-O(1) Abstand für die gesamte Gruppe der SE-123 Materialien nahezu konstant bleibt, nehmen die Cu(2)-O(2) und Cu(2)-O(3) Abstände mit wachsendem Ionenradius linear zu. Im Gegensatz hierzu nimmt die Cu(2)-O(2) Bindungslänge ab. Anhand dieser Längen lässt sich über eine Bindungswertanalyse (BVS: *bond-valence-sum*) die Ladungsverteilung innerhalb der Einheitszelle berechnen. *Samoylenkov et al.* [63] haben hieraus die Verteilung der Ladungsträger zwischen den CuO<sub>2</sub> Ebenen und den CuO Ketten für das SE-123 System berechnet (siehe Abb. 4.6). Es zeigt sich, dass mit steigendem Ionenradius eine deutliche Umverteilung der Ladungsträger von den Ebenen zu den Ketten stattfindet.

Als Folge dieser Analyse erscheint eine Erhöhung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration der CuO<sub>2</sub> Ebenen beim Übergang vom Y<sup>3+</sup> zu kleineren Ionen, wie beispielsweise Er<sup>3+</sup> und Yb<sup>3+</sup>, möglich. Aus diesem Grund ist der Vergleich der Transporteigenschaften von SE-123 Kleinwinkelkorngrenzen sehr interessant. Um eine maximale Erhöhung der Lochkonzentration der Ebenen zu erzielen, wurden in dieser Arbeit ausschließlich vollständig substituierte SE-123 Systeme untersucht.

### 4.3 Y-123 Dünnschichten

Um hohe Transportstromdichten in Y-123 Dünnschichten zu realisieren, ist aufgrund der Anisotropie im Y-123 ein streng c-Achsen orientiertes Schichtwachstum dringend erforder-



**Abb. 4.7:** Schemazeichnung der Ablationsapparatur. Vakuumpumpe mit Laseroptik (links) und vergrößerte Ansicht der Vakuumpumpe (rechts)

derlich. Dazu verwendet man einerseits einkristalline oder hoch texturierte Substrate, die als Epitaxievermittler agieren, andererseits muss das Abscheidungsverfahren eine gezielte Kontrolle der Wachstumsparameter zulassen.

Übliche Vakuumverfahren zur Abscheidung hoch texturierter Schichten aus Y-123 sind das thermische Verdampfen, Kathoden- oder Ionenstrahlzerstäubung sowie die gepulste Laserdeposition (PLD: *pulsed laser deposition*). In diesem Zusammenhang bietet Ref. [82] einen guten Überblick über die verschiedenen Vakuumdepositionsverfahren für supraleitende Dünnschichten. In den letzten Jahren wurden allerdings auch zunehmend chemische Depositionsverfahren, die ohne eine Vakuumanlage auskommen, wie beispielsweise die metallorganische Deposition [83] oder Sol-Gel Verfahren [84], entwickelt.

Wegen der großen Flexibilität in der Steuerung der Herstellungsparameter bei der gepulsten Laserdeposition wurden die in dieser Arbeit untersuchten Filme ausschließlich mittels PLD Technik hergestellt. Aus diesem Grund wird das Verfahren genauer vorgestellt. Hierzu ist der schematische Aufbau der Laserdepositionsanlage in Abb. 4.7 dargestellt.

Die Dünnschichtabscheidung mittels PLD erfolgt durch die Bestrahlung eines polykristallinen Targets mit einem fokussierten Laserstrahl. Im Allgemeinen werden hierzu Excimer Laser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) mit Energiedichten von etwa  $1.5\text{-}2.0 \text{ J/cm}^2$  verwendet. Der fokussierte Laserstrahl erzeugt eine oberflächennahe lokale Überhitzung des Targetmaterials über die Schmelztemperatur von Y-123 ( $T_m \approx 1400^\circ\text{C}$ ), die einen explosionsartigen Materialabtrag zur Folge hat. Zur Beschreibung des Ablationsvorgangs werden in der Literatur unter anderem folgende Prozesse diskutiert: (i) Schockwellenausbreitung durch schnelle Oberflächenverdampfung, (ii) explosionsartiger Materialabtrag durch verdampfungsinduzierte Oberflächenkühlung sowie (iii) die Ausbildung einer Knudsen Lage durch Stöße zwischen den abgetragenen Atomen [85].

Um einen stöchiometrischen Materialübertrag zu gewährleisten, wird der Laserstrahl zusätzlich zum Pulsbetrieb mittels einer exzentrisch rotierenden Linse, die sich vor der Vakuumkammer befindet, über das Target gerastert. Durch eine Targetrotation kann die bestrahlte Fläche noch einmal deutlich vergrößert und so die Bildung mikroskopischer Zapfen auf der Targetoberfläche und damit der Übertrag von sogenannten Droplets verhindert werden [86, 87].

Die sich im Plasma ausbildenden Partialdrücke der Einzelkomponenten sind beim PLD Verfahren um ein Vielfaches größer als es bei einem Gleichgewichtsprozess für die verwendeten Herstellungsparameter (Sauerstoffpartialdruck und Temperatur) zu erwarten wäre. Damit läuft das Schichtwachstum bei der gepulsten Laserdeposition weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ab.

Um ein wohldefiniertes Wachstum der Y-123 Schicht zu ermöglichen, wird das Substrat unter einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} \approx 0.6$  mbar resistiv auf Temperaturen von 700-800°C geheizt. Bei diesen Temperaturen wird ein *c*-Achsen orientiertes epitaktisches Wachstum auf ausgewählten Einkristallsubstraten erzielt. Unter den zuvor genannten Herstellungsbedingungen bildet sich hierbei zunächst die isolierende tetragonale Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  aus.

Übliche einkristalline Substratmaterialien, die sich durch eine geringe Gitterfehlpassung zu Y-123 als Epitaxievermittler für das Dünnschichtwachstum anbieten, sind  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{LaAlO}_3$ . Da auf diesen Kristallen ein wohlorientiertes Schichtwachstum ohne weitere Vorbehandlung möglich ist, haben sich diese Substrate für Forschungszwecke durchgesetzt. Für die kommerzielle Herstellung langer supraleitender Bänder verwendet man im Gegensatz dazu polykristalline Nickel- oder Edelstahlbänder. Da auf diesen Substraten ein epitaktisches Wachstum von Y-123 nicht möglich ist, muss zunächst ein texturiertes Pufferschichtsystem abgeschieden werden. In diesem Zusammenhang haben sich zwei Verfahren in den vergangenen Jahren etabliert.

Bei der Ionenstrahl unterstützten Sputterdeposition (IBAD: *ion beam assisted deposition*) [5, 6, 7] erzeugt ein assistierender Ionenstrahl eine Textur in einer Yttrium stabilisierten Zirkonoxid (YSZ) Schicht, die auf einem Stahlband abgeschieden werden kann. Hierbei werden heutzutage Halbwertsbreiten der planeren Textur von  $\varphi_{\text{FWHM}}^{\text{IBAD}} = 6^\circ$  erreicht.

Beim RABiTS Verfahren (RABiTS: *rolling assisted biaxially textured substrate*) [8, 9] wird ein Nickel<sup>1</sup> Band zunächst kalt verformt und anschließend bei Temperaturen um 1000°C ausgelagert. Während der Auslagerung rekristallisiert das Nickel Band und

---

<sup>1</sup> Bevorzugt werden hierbei Nickellegierungen eingesetzt, die gegenüber dem Nickel verbesserte strukturelle und magnetische Eigenschaften besitzen.

**Tab. 4.3:** Gitterfehlpassung gängiger Substratmaterialien zur Deposition von epitaktischen Y-123 Dünnschichten.

|                    | a       | b       | c/3     |
|--------------------|---------|---------|---------|
| SrTiO <sub>3</sub> | 2.14 %  | 0.49 %  | 0.29 %  |
| MgO                | -0.81 % | -2.42 % | -2.62 % |
| LaAlO <sub>3</sub> | 10.20 % | 8.41 %  | 8.19 %  |

es bildet sich eine scharfe Würfelftextur aus. Um eine Diffusion des Nickels in das Y-123 Material zu verhindern, sind auch bei diesem Verfahren Pufferschichten notwendig. RABiTS Substrate weisen eine ähnlich gute planare Textur wie IBAD Schichtsysteme auf ( $\varphi_{FWHM}^{RABiTS} = 7 - 9^\circ$ ). Trotz der inzwischen sehr guten Textur der Pufferschichten, wachsen die Y-123 Filme auf diesen technischen Substraten nicht einkristallin. Vielmehr wird die polykristline, aber texturierte Kornstruktur der Substrate an die Filme weitergegeben. Dadurch bildet sich ein Korngrenznetzwerk, das einen starken Einfluss auf die Transporteigenschaften der Y-123 Schichten hat. Die genauen Eigenschaften und Auswirkungen von Korngrenzen in Y-123 werden im nächsten Abschnitt behandelt. Die Entwicklung und Optimierung geeigneter Pufferschichten nimmt heute einen kompletten Zweig der Supraleitungsforschung ein.

Um möglichst einfache und definierte Ausgangsbedingungen zu erzielen, konzentriert sich diese Arbeit auf die Untersuchung von Y-123 Dünnschichten und Schichtsystemen auf Einkristallsubstraten. In Tab. 4.3 sind die Fehlpassungen der oben angesprochenen Substrate zur Y-123 Einheitszelle aufgelistet. Die durch die Gitterfehlpassung zwischen Substrat und deponiertem Material eingebrachten Spannungen nehmen mit zunehmender Dicke der aufwachsenden Schicht immer weiter zu und führen im Falle von Y-123 zu einem Übergang vom Frank-van der Merwe Schichtwachstum, bei dem die Filme Lage für Lage wachsen, zum Inselwachstum oder Stranski-Krastanov Modus [88, 89, 90]. Die im Stranski-Krastanov Modus gebildeten Wachstumsinseln haben in der Regel einen Durchmesser von 150-250 nm. Durch das inselförmige Wachstum bzw. das mit zunehmender Schichtdicke einsetzende Aneinanderstoßen benachbarter Inseln findet man in diesen Filmen in den sogenannten Verwachsungs- oder Koaleszenzbereichen eine sehr hohe Dichte verschiedenster Wachstumsdefekte, die zu einer deutlichen Verbesserung der Flusslinienverankerung im Vergleich zu defektarmen Einkristallproben führt. Hierbei sind in diesem Zusammenhang neben Schraubenversetzungen [34, 35], die eine Dichte von bis zu  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  erreichen können, vor allen Dingen Antiphasengrenzen [36, 37] und Stapelfehler zu nennen.

Während man für Y-123 Einkristalle kritische Ströme von einigen  $10^9 \text{ A/m}^2$  fin-

**Tab. 4.4:** Parameter zur Dünnschichtabscheidung mittels gepulster Laserdeposition auf SrTiO<sub>3</sub> Substraten.

|                              |                      | Y-123 | (Ca)Y-123 | Er-123 | Yb-123 |
|------------------------------|----------------------|-------|-----------|--------|--------|
| Energiedichte                | [J/cm <sup>2</sup> ] | 1.84  | 1.84      | 1.84   | 1.84   |
| O <sub>2</sub> -Partialdruck | [mbar]               | 0.6   | 0.6       | 0.6    | 0.5    |
| Target ↔ Substrat            | [mm]                 | 35    | 35        | 35     | 35     |
| Substrattemperatur           | [°C]                 | 730   | 730       | 730    | 715    |

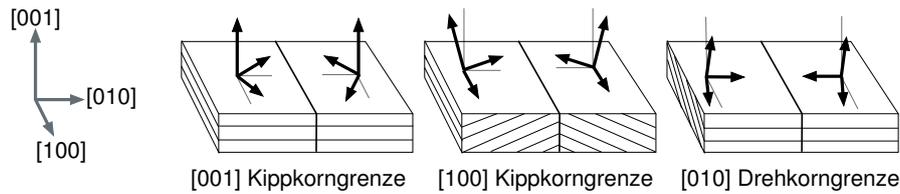
det, können in Dünnschichten Stromdichten von bis zu  $10^{12}$  A/m<sup>2</sup> erreicht werden [91]. Die Sprungtemperatur von 89 – 90 K unterscheidet sich dabei nur geringfügig von den Werten für Volumenproben ( $T_c^{\text{bulk}} = 92$  K).

Da sich bei dem geringen Sauerstoffpartialdruck, der zur Filmdeposition nötig ist, die tetragonale Phase des Y-123 als stabile Phase ausbildet, ist eine vollständige Oxidation der wachsenden Filme nicht gewährleistet. Daher müssen die Schichten nach der Deposition für etwa 30 Minuten bei einem hohen Sauerstoffdruck ( $p_{\text{O}_2}^{\text{Bel.}} = 750$  mbar) nachbeladen werden. Hierbei findet, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, der teragonal-orthorhombische Phasenübergang statt. Dieser Phasenübergang wird begleitet durch die Bildung von Zwillingsgrenzen.

Da die Depositionsparameter wie z.B. Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdruck einen empfindlichen Einfluß auf die strukturellen und supraleitenden Eigenschaften der Filme haben, wurden die Herstellungsparameter im Hinblick auf eine Verbesserung der Transporteigenschaften der Filme für alle untersuchten Systeme separat optimiert. Hierbei zeigte sich, dass die Parameter innerhalb der SE-123 Familie nur geringfügig voneinander abweichen. In Tab. 4.4 sind die in dieser Arbeit verwendeten Parameter für die Schichtabscheidung von SE-123 Dünnschichten mittels PLD aufgelistet.

## 4.4 Korngrenzen in Dünnschichten

Y-123 kann bei der Dünnschichtabscheidung nur auf Einkristallsubstraten vollkommen einkristallin aufwachsen. Im allgemeinen Fall, insbesondere bei der Herstellung von Y-123 Bandleitern auf technischen Substraten, hat man es immer mit texturierten Schichten zu tun. Der Grad der Textur wird hierbei durch die Qualität der Substrate bzw. Pufferschichten bestimmt. In jedem Fall bildet sich ein Netzwerk von Korngrenzen in der supraleitenden Schicht aus, welches der gesamten Probe ihre Eigenschaften aufprägt. Insbesondere wird der Stromtransport über Korngrenzen massiv unterdrückt.



**Abb. 4.8:** Kristallographie von symmetrischen Kipp- und Drehkorngrenzen.

Da das Verständnis der Mechanismen, die zu dieser Stromunterdrückung führen, das zentrale Thema dieser Arbeit ist, werden in diesem Abschnitt sowohl die strukturellen Merkmale von Korngrenzen als auch die Mechanismen, die zu einer Stromunterdrückung führen können, besprochen.

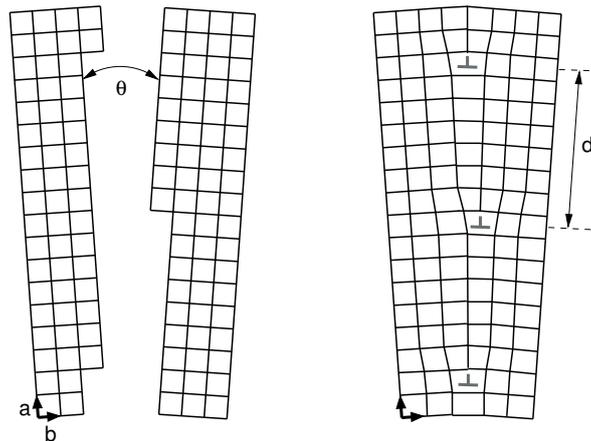
#### 4.4.1 Strukturelle Merkmale von Korngrenzen

Ganz allgemein lassen sich Korngrenzen durch fünf freie Parameter beschreiben. Zunächst sind drei Winkel ( $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ ) notwendig, um die gegenseitige Verkipfung der Körner gegeneinander zu beschreiben. Zwei weitere Winkel ( $\Theta_1, \Theta_2$ ) definieren die Lage der Korngrenzebene innerhalb des Kristallgitters [92]. In der Literatur finden die symmetrischen Korngrenzen, bei denen die Korngrenzebene symmetrisch bezüglich beider Körner orientiert ist, am meisten Beachtung. Weiterhin kann man zwischen zwei verschiedenen Verkippungsarten der Körner gegeneinander unterscheiden. Bei einer Rotation um eine senkrecht zur Korngrenzebene stehende Achse spricht man von einer Drehkorngrenze. Hierbei bildet sich ein Netzwerk von Schraubenversetzungen aus. Weitaus umfassender sind jedoch die Kippkorngrenzen untersucht worden, bei denen die Körner bezüglich einer in der Korngrenzebene liegenden Achse gegeneinander verdreht sind. Die Rotation der Körner ist in Abb. 4.8 schematisch dargestellt. Kippkorngrenzen entstehen durch den regelmäßigen Einbau von Stufenversetzungen in die Korngrenzebene. Dabei treten nur Versetzungen mit Versetzungslinien parallel zur Korngrenzebene auf.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zum Stromtransport in Korngrenzen wurden ausschließlich an symmetrischen [001] Kippkorngrenzen mit Kippwinkeln bis zu  $16^\circ$  durchgeführt. Der mikroskopische Aufbau einer solchen Korngrenze ist in Abb. 4.9 dargestellt. Der Abstand der Versetzungen  $d$  kann über die Frank Formel

$$d(\theta) = \frac{|\mathbf{b}|}{\sin \theta} \approx \frac{|\mathbf{b}|}{\theta} \quad (\text{Frank Formel}) \quad (4.3)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $\theta$  der Kippwinkel und  $\mathbf{b}$  der Burgersvektor, der für Y-123 gerade der a- bzw. b-Achsenlänge entspricht [19]. Im Falle einer  $4^\circ$  Kippkorngrenze in Y-123 führt Gl. (4.3) auf einen Versetzungsabstand von  $d = 5.4 - 5.6$  nm.



**Abb. 4.9:** Schematische Darstellung der Defektstruktur einer symmetrischen Kippkorngrenze.

Wie zu erkennen ist, bildet sich um die Versetzungskerne herum ein strukturell gestörter Bereich, in dem erhebliche Spannungsfelder auftreten können. Sowohl *Chisholm* und *Pennycook* [15] als auch *Gurevich* und *Pashitskii* [19] haben den Einfluss dieser Spannungsfelder in Bezug auf die supraleitenden Eigenschaften näher untersucht und konnten zeigen, dass in Abhängigkeit vom Korngrenzwinkel ein nicht zu vernachlässigender normalleitender oder gar isolierender Flächenanteil im Bereich der Korngrenze zu erwarten ist.

Bei Kippwinkeln kleiner als  $\theta \approx 15^\circ$  spricht man von den Kleinwinkelkorngrenzen. Hier sind die Versetzungskerne der einzelnen Stufenversetzungen noch klar voneinander getrennt. Dazwischen befinden sich ungestörte Gitterbereiche mit einer guten Kopplung der beiden Kristalle. Mit zunehmendem Verkippungsgrad werden die Versetzungen immer dichter aneinander geschoben und bei Winkeln größer als ungefähr  $15^\circ$  beginnen sich die Versetzungskerne schließlich zu überlappen. Hier beginnt der Bereich der Großwinkelkorngrenzen, die durch eine geschlossene, isolierende Grenzfläche charakterisiert werden. In diesem Bereich versagt die Beschreibung durch das von Shockley und Read geprägte Versetzungsmodell und man geht zu einer Beschreibung der Korngrenze durch strukturelle Einheiten über [13].

#### 4.4.2 Stromtransport über Korngrenzen

Anhand von Widerstands- und Kapazitätsmessungen an Großwinkelkorngrenzen konnte gezeigt werden, dass bei den Großwinkelkorngrenzen eine geschlossene isolierende Grenzfläche existiert, weswegen der Stromtransport nur durch Tunnelmechanismen erfolgen kann (vgl. *Hilgenkamp* und *Mannhart* [11] und die Referenzen darin). Im Gegensatz dazu sind bei den Kleinwinkelkorngrenzen die strukturell gestörten Gitterbereiche,

bei denen man in Analogie zu den Großwinkelkorngrenzen ebenfalls einen isolierenden Kern erwartet, durch Kanäle mit guter supraleitender Kopplung voneinander getrennt. Kleinwinkelkorngrenzen bieten so den Vorteil, dass mittels hochauflösender Methoden die Auswirkungen einzelner Versetzungen auf die supraleitenden Eigenschaften der Filme untersucht werden können. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung von Kleinwinkelkorngrenzen liegt, sollen hier die elektronischen Eigenschaften dieser Korngrenzen im Vordergrund stehen.

Bei der Charakterisierung einzelner Korngrenzen hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften findet man folgenden exponentiellen Zusammenhang zwischen der intergranularen kritischen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  und dem Fehlorientierungswinkel  $\theta$  [10, 14, 15, 16]:

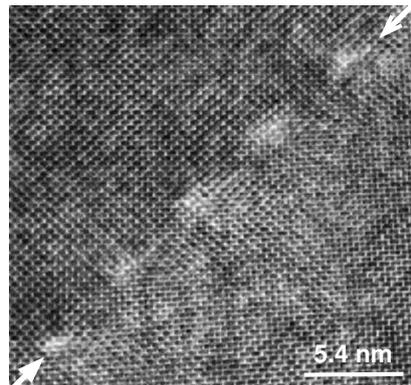
$$j_{\perp}^{\text{kg}}(\theta) \approx j_{\perp}^{\text{kg}}(0) \exp\left(-\frac{\theta - \theta_0}{\theta_c}\right). \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  der Korngrenzenstrom,  $\theta_0$  der sogenannte Schwellenwinkel und  $\theta_c$  der charakteristische Abklingwinkel. Der Schwellenwinkel beträgt etwa  $\theta_0 \approx 4 - 5^\circ$  [16, 93] und beschreibt die Tatsache, dass Korngrenzen mit Kippwinkeln kleiner als  $\theta_0$  keine bzw. nur eine sehr geringfügige Unterdrückung der Stromdichte zur Folge haben. Die Abklingkonstante wurde experimentell zu  $\theta_c \approx 3 - 4^\circ$  bestimmt [10, 14, 16].

Trotz dieser scheinbar einfachen Beziehung zwischen der kritischen Stromdichte und dem Korngrenzwinkel ist eine mikroskopische Beschreibung des Stromtransports in Korngrenzen äußerst schwierig, da es sich um ein komplexes Zusammenspiel verschiedenster Mechanismen handelt. Nachfolgend sollen die einzelnen Teilaspekte genauer vorgestellt werden.

## Strukturelle Mechanismen

Wie bereits bei der Beschreibung der Struktur von Kippkorngrenzen gezeigt, bildet sich in der Grenzfläche eine regelmäßige Anordnung von Stufenversetzungen aus (Abb. 4.9). Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann über einen Spannungskontrast gezeigt werden, dass sich um die Versetzungskerne herum ein stark gestörter Gitterbereich ausbildet. In Abb. 4.10 sieht man das TEM Bild einer symmetrischen  $4^\circ[001]$  Kippkorngrenze in Y-123. Hierbei sind die Versetzungen mit einem mittleren Abstand von  $d = 5.4 \text{ nm}$  gut zu erkennen. Nach einer theoretischen Arbeit von Gurevich und Pashitskii [19] genügt bereits eine Verzerrung der Einheitszelle von etwa 1%, um die Supraleitung vollständig zu unterdrücken. Es ist also zu vermuten, dass sich um den Kern der Versetzung herum ein isolierender Bereich ausbildet. Umgeben wird dieser Bereich von einem Gebiet, in dem das Gitter weniger stark verzerrt ist.



**Abb. 4.10:** TEM Aufnahme einer symmetrischen  $4^\circ[001]$  Kippkorngrenze in Y-123. Die Position der Korngrenze ist durch Pfeile markiert [94].

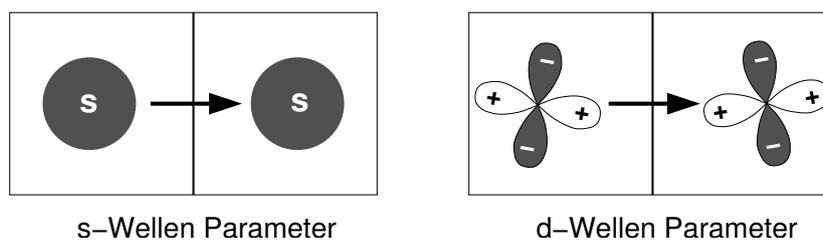
Es liegt daher nahe einen zweiten Bereich zu definieren, in dem reduzierte Supraleitung oder auch metallische Leitfähigkeit vorliegt.

### Abweichung von der idealen Stöchiometrie

TEM Untersuchungen sowie EELS Messungen (EELS: *Electron Energy Loss Spectroscopy*) haben gezeigt, dass eine Abweichung von der idealen Kationenstöchiometrie als Ursache für die Stromunterdrückung an der Korngrenze ausgeschlossen werden kann [95, 15, 14, 12]. Defekte oder Unordnung im Sauerstoffuntergitter haben dagegen einen deutlichen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften der Korngrenze [96]. Bei einer starken Abnahme der Sauerstoffkonzentration kann es z.B. lokal zu einem Übergang in die isolierende Phase kommen.

### Symmetrie des Ordnungsparameters

Die Kuprate werden durch einen Ordnungsparameter charakterisiert, der vornehmlich  $d_{x^2-y^2}$  Symmetrie aufweist (vgl. dazu Abb. 4.11). Hieraus ergibt sich, dass es beim Strom-



**Abb. 4.11:** Ordnungparameterkopplung an Korngrenzen.

transport über Korngrenzen zu einer Phasendifferenz im Ordnungsparameter und damit zu einer Unterdrückung der supraleitenden Eigenschaften kommt. Nach *Hilgenkamp* [97] handelt es sich jedoch um eine schwache Abhängigkeit vom Korngrenzwinkel  $\theta$ , die durch

$$j_{\text{kg}}^{(d_{x^2-y^2})}(\theta) = j_{\text{kg}}^{(s)}(\theta) \cos^2(2\theta) \quad (4.5)$$

beschrieben werden kann. Hierbei stellt  $j_{\text{kg}}^{(s)}$  die kritische Stromdichte bei s-Wellen Symmetrie dar. Für eine  $8^\circ$  Korngrenze führt dies lediglich zu einer Abnahme der Stromdichte um 7.6% und zählt damit nicht zu den bestimmenden Faktoren der Stromunterdrückung an Korngrenzen.

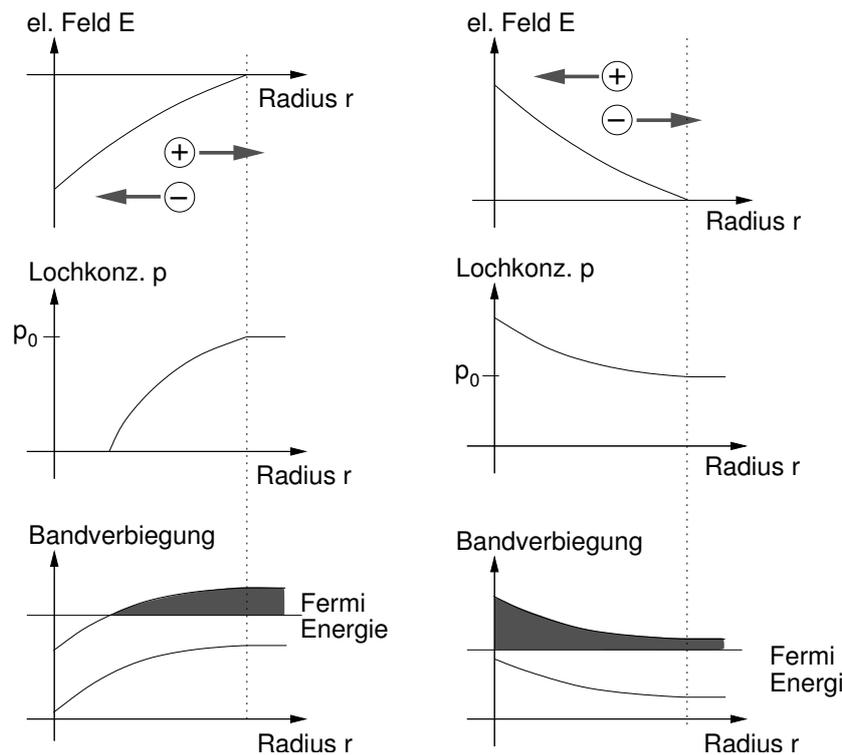
### Facettierung der Grenzfläche

Da die Korngrenzebene, getrieben durch das Inselwachstum bei der Dünnschichtabscheidung, keine planare, sondern vielmehr eine facettierte Grenzfläche bildet [98], muss die Ordnungsparameterunterdrückung und auch die Winkelabhängigkeit der Stromdichte aus Gl. (4.4) genaugenommen auf mikroskopischer Ebene betrachtet werden. In Abhängigkeit von der Facettenabweichung vom Korngrenzwinkel  $\Delta\phi$  verändert sich die Phasenbeziehung zwischen den Ordnungsparametern der aneinandergrenzenden Körner, es kann bei ausgezeichneten Großwinkelkorngrenzen sogar zu einer lokalen Umkehr der Stromrichtung kommen [97]. Da für eine solche Betrachtung allerdings die mikroskopische Struktur der Korngrenze bekannt sein muss und die Facettenlänge in Filmen auf  $\text{SrTiO}_3$  Substraten klein ist, wird in der Regel Gl. (4.5) als mesoskopische Näherung für die Beschreibung der Abhängigkeit der Stromdichte von der Phasenbeziehung des Ordnungsparameters verwendet.

### Grenzflächenladung und Bandverbiegung

Mit Hilfe von EELS Messungen, die Informationen über die Bindungsverhältnisse und Zusammensetzung der Probe auf einer atomaren Skala liefern, kann über eine Summenanalyse der Bindungswalenzen auf die lokale Ladungsträgerkonzentration geschlossen werden [12, 13, 99]. Es ist hierbei jedoch wichtig zu beachten, dass mit diesem Verfahren zwar die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden kann, jedoch keine direkte Aussagen über die Ursache für eine Variation in der Ladungsdichte möglich wird. Hierzu wäre die Kenntnis der beteiligten elektrostatischen Potentiale unabdingbar.

Für Großwinkelkorngrenzen konnte auf diese Weise eine Ladungsträgerverarmung im Bereich der Grenzfläche experimentell nachgewiesen werden [12, 13]. Auch für Kleinwinkelkorngrenzen muss man von einem ladungsträgerverarmten Bereich um den Versetzungskern herum ausgehen. In Analogie zu den Schottky Barrieren in dielektrischen



**Abb. 4.12:** Schematische Darstellung zum Bandverbiegungsmodell. Positives Korngrenzpoteential links und negatives rechts.

bzw. halbleitenden Materialien [92, 100] haben *Hilgenkamp* und *Mannhart* in diesem Zusammenhang ein kontinuierliches Bandverbiegungsmodell für Großwinkelkorngrenzen in den supraleitenden Kupraten vorgeschlagen [101]. Es ist offensichtlich, dass bei elektrostatischen Abschirmlängen ( $\lambda_{el} \leq 1$  nm) von der Größe des Ladungsabstandes kontinuierliche Bandverbiegungsmodelle an ihre Grenzen stoßen. Dennoch vermag eine derartige Beschreibung in erster Näherung sinnvolle Ergebnisse zu liefern. Das Bandverbiegungsmodell wird hier in der Schottky Näherung auf einzelne Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen übertragen.

In Abhängigkeit vom Vorzeichen des Korngrenzpoteentials bildet sich um die Versetzung ein elektrisches Feld, das die positiven Löcher entweder von der Versetzung weg oder in Richtung des Versetzungskerns verschiebt. Dadurch bildet sich eine Raumladungszone mit dem Radius  $w$  aus. Auf der gleichen Länge ist eine Bandverbiegung zu beobachten. In Abb. 4.12 ist das Bandverbiegungsmodell schematisch für positive und negative Korngrenzpoteentiale in radialer Symmetrie dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, erwartet man in dieser einfachen Darstellung für positive Korngrenzpoteentiale eine Lochverarmung, wohingegen ein negatives Potential zu einer Ladungsakkumulation führen sollte.

In der Literatur findet sich bisher keine direkte Messung von Korngrenzpotentialen. Die weit verbreitete Annahme eines positiven Potentials folgt in erster Linie aus der mittels EELS beobachteten Lochverarmung, die, wie hier dargestellt, am einfachsten für  $V_{\text{kg}} > 0$  zu beschreiben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Korngrenzpotentiale mittels Elektronenholographie direkt gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kap. 8 vorgestellt. An dieser Stelle soll die Annahme eines positiven Grenzflächenpotentials aus der Literatur übernommen werden [101].

Da die am Stromtransport beteiligten Ladungsträger in den Kupraten Löcher sind, erfolgt die theoretische Beschreibung in Analogie zu den p-Typ Halbleitern. Zur Berechnung des Grenzflächenpotentials  $eV$  geht man von Poisson Gleichung

$$e\nabla^2 V(\vec{x}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_s} p(\vec{x}) \quad (4.6)$$

aus. Dabei ist  $\epsilon_s$  die dielektrische Konstante und  $p$  die Lochkonzentration. Genaugenommen stellt die  $\epsilon_s$  eine von der Wellenzahl  $k$  abhängige Funktion dar, so dass für eine exakte Berechnung der Übergang in den reziproken Raum notwendig wäre. In einer Näherungslösung darf  $\epsilon_s$  jedoch als unabhängig von  $k$  betrachtet werden, so dass Gl. (4.6) im Realraum gelöst werden kann. Wegen der Rotationssymmetrie der Versetzung geht man zur weiteren Berechnung in Zylinderkoordinaten über. Damit erhält man

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right) = -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon_s} p(r). \quad (4.7)$$

Mit der Annahme einer deltaförmigen positiven Ladung des Versetzungskerns lässt sich die Ladungsträgerkonzentration als

$$p_{\text{kern}}(r) = N\delta(r) + p_0 \quad (4.8)$$

darstellen. Hierbei ist  $N$  die positive Überschussladung des Versetzungskerns und  $\delta(r)$  die Diracsche Deltafunktion. Mit Gl. (4.8) lässt sich Gl. (4.7) leicht in

$$\frac{\partial}{\partial r} V(r) = -E(r) = \frac{p_0 e}{2\epsilon_0\epsilon_s} r + \text{const} \quad (4.9)$$

umformen. Die Nebenbedingung  $E(w) = 0$  liefert für das elektrische Potential  $V(r)$  die Lösung

$$V(r) = \frac{p_0 e}{4\epsilon_0\epsilon_s} (w - r)^2 + \text{const}, \quad (4.10)$$

wobei  $w$  den Radius der Raumladungszone beschreibt. Aus dem Minimum des Potentials bei  $V(r = 0) = V_{\text{kern}}$  folgt die Breite  $w$  der Verarmungszone zu

$$w = \sqrt{\frac{4\epsilon_0\epsilon_s |V_{\text{kern}}|}{ep_0}}. \quad (4.11)$$

Eine Abschätzung der Breite  $w$  für Y-123 ist nicht ganz einfach, da sowohl für  $\epsilon_s$  als auch für  $V_{\text{kern}}$  keine gesicherten Daten vorliegen. Werte für  $\epsilon_s$  variieren in der Literatur von 5 bis 100 [102, 103] und die Austrittsarbeit für Y-123, die eine Obergrenze für das Grenzflächenpotential angibt, liegt bei 5 eV [104]. Nimmt man daher  $\epsilon_s = 10$  und  $V_{\text{kern}} = 2$  V, so erhält man mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $p_0 \approx 5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  einen Radius der Verarmungszone von  $w = 1.04$  nm.

In Gl. (4.11) wird deutlich, dass die Größe der ladungsverarmten Zone über die Lochkonzentration kontrolliert werden kann. Erhöht man also die Ladungsträgerdichte, wie in Kap. 4.2 vorgeschlagen, durch Kalziumdotierung oder Seltenerdsubstitution, so ist zu erwarten, dass die Bereiche mit unterdrückter Supraleitung verkleinert werden und eine bessere Kopplung der Körner über die Grenzfläche hinweg erreicht wird.

### Elektronische Phasenseparation

Es wurde im vorangehenden Abschnitt bereits darauf hingewiesen, dass die Verwendung eines kontinuierlichen Bandmodells zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen in Materialien in denen die elektrostatische Abschirmlänge in der gleichen Größenordnung wie der mittlere Abstand der Ladungsträger liegt, nur als eine Näherung betrachtet werden darf. Eine alternative Beschreibung stellt hierbei die elektronische Phasenseparation auf einer Nanoskala dar [20]. Es ist im vorangehenden Teil dieser Arbeit bereits mehrfach angesprochen worden, dass in den hochkorrelierten Elektronensystemen oftmals eine geringe äußere Kraft ausreicht, um einen Phasenübergang zu induzieren. Es stellt sich also die Frage, inwieweit zum Beispiel eine inhomogene Verteilung der Spannungsfelder zu einer Phasenseparation führen kann. Anhand experimenteller Studien konnten in den letzten Jahren verstärkt Hinweise dafür gefunden werden, dass die supraleitenden Kuprate von Natur aus inhomogen in ihren elektronischen Eigenschaften sind [55, 57, 58]. Besonders in sauerstoffdefizitären oder dotierten Proben konnten streifenartige Phasen, in denen magnetische Fluktuationen beobachtet werden, deutlich von der supraleitenden Phase unterschieden werden [105, 106, 107]. In der Literatur werden diese Streifenphasen auch kurz Streifen genannt. Es ist derzeit noch unklar ob diese Streifen fixiert oder frei beweglich sind und wie sich beispielsweise fest verankerte Streifen mit den supraleitenden Eigenschaften dieser Materialien vereinbaren lassen [108, 109]. Es wird jedoch vermutet, dass die Klärung dieser Fragen gleichzeitig neue Hinweise auf den bislang ungeklärten Paarungsmechanismus in den Hochtemperatursupraleitern bringen wird.

Aufgrund der beobachteten natürlichen Inhomogenität der Kuprate und der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, wurde die Vorstellung entwickelt, dass die

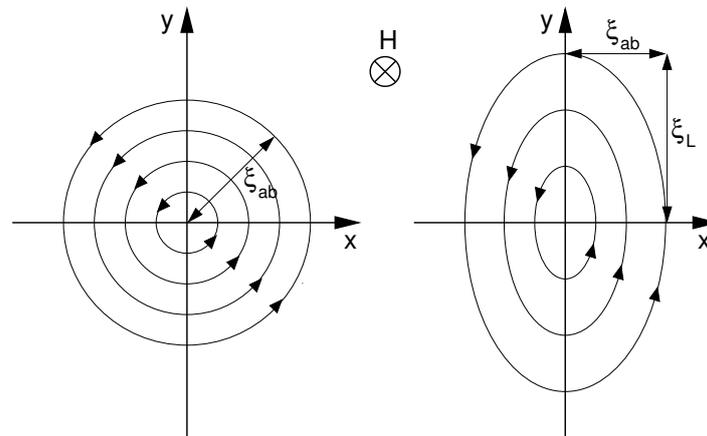
Entstehung von Streifenphasen bzw. ganz allgemein die Phasenseparation durch die Anwesenheit von Korngrenzen beeinflusst wird. Wenngleich bisher keine experimentellen Studien an bikristallinen oder granularen Proben hinsichtlich dieser Vermutung veröffentlicht wurden, so wäre es dennoch denkbar, dass sich im Bereich der Korngrenzen eine neue, isolierende Elektronenphase ausbildet oder, um im Bild der Streifenphasen zu bleiben, eine bevorzugte Verankerung der antiferromagnetischen Streifen auftritt. Das Modell kontinuierlicher Bänder ist in diesem Fall nicht mehr anwendbar und eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften dieser Korngrenzphase, die weiter reicht als von isolierenden Eigenschaften auszugehen, kaum möglich. Nichtsdestotrotz stellt auch in diesem Fall das Bandmodell weiterhin eine adäquate Näherung dar, da es lediglich von einem kontinuierlichen anstatt einem scharfen Übergang in die isolierende Phase ausgeht.

### Flusslinienverankerung in Korngrenzen

Nachdem im vorangehenden Abschnitt die Mechanismen der Stromunterdrückung in Kleinwinkelkorngrenzen ausführlich dargestellt worden sind, soll nun noch einmal die Frage der Flusslinienverankerung aus Abschnitt 2.2.2 aufgegriffen werden. Aufgrund der hier dargestellten strukturellen Besonderheiten von Korngrenzen treten sowohl in der Struktur als auch der Verankerung der Flusslinien einige Unterschiede auf.

Ein isolierter Vortex, der innerhalb des Korns verankert ist, besitzt eine kreisförmige Querschnittsfläche, die durch die isotropen supraleitenden Eigenschaften in der (a,b)-Ebene ( $\lambda_a \approx \lambda_b$ ,  $\xi_a \approx \xi_b \rightarrow j_{0,a} \approx j_{0,b}$ ) bestimmt wird. Isotrope Flusslinien, auch Abrikosov Flusslinien genannt, besitzen einen normalleitenden Flusslinienkern.

Im Gegensatz zum Korn sind die supraleitenden Eigenschaften an der Korngrenze anisotrop verteilt. Die intergranulare Stromdichte  $j_{\perp}^{kg}$  unterscheidet sich beispielsweise stark von der intragranularen  $j_c$ . Damit auch hier die Stromerhaltung für die mikroskopischen Ringströme einer Flusslinie gewährleistet werden kann, muss die Querschnittsfläche parallel zur Grenzfläche  $A_{\parallel}$  gegenüber der dazu senkrecht stehenden  $A_{\perp}$  gestreckt werden. Ein derart verformter Fluss Schlauch wird Abrikosov-Josephson Vortex genannt [110]. Auch hier findet man noch einen normalleitenden Flusslinienkern vor. Erst bei einer sehr hohen Anisotropie  $A_{\parallel}/A_{\perp}$  geht der normalleitende Kern verloren. Man spricht dann von einer reinen Josephson Flusslinie. In Abb. 4.13 ist die Stromverteilung für eine isotrope und eine verzerrte Flusslinie schematisch nach Gurevich [111] dargestellt. Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, verändert sich die kurze Halbachse  $\xi_{ab}$  des Abrikosov-Josephson Vortex im Vergleich zur isotropen Flusslinie nicht. Die



**Abb. 4.13:** Stromlinien von Abrikosov- (links) und Abrikosov-Josephson (rechts) Flusslinien nach Gurevich [111].

große Halbachse lässt sich dagegen in guter Näherung durch

$$\xi_L = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{j_0^{\parallel}}{j_0^{\perp}} \xi_{ab} \quad (4.12)$$

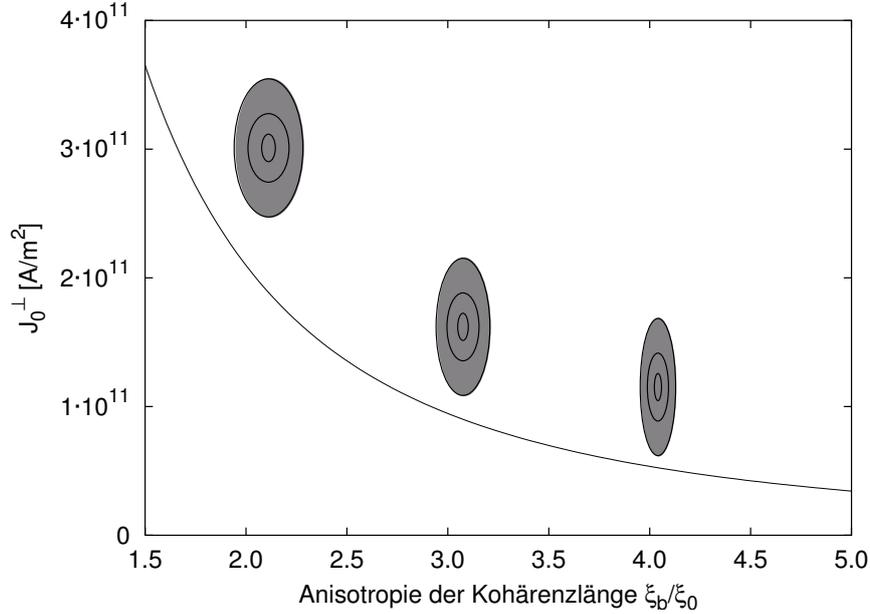
beschreiben [111, 110]. Hierbei ist  $j_0^{\parallel}$  die in Abschnitt 2.1.3 eingeführte Paarbrechungsstromdichte und  $j_0^{\perp}$  der maximale Josephson-Tunnelstrom über die Korngrenze, der hier als Paarbrechungsstromdichte der Korngrenze bezeichnet werden soll. Die Größe  $\xi_{ab}$  stellt die im selben Abschnitt eingeführte isotrope Kohärenzlänge in der (a,b)-Ebene dar. Der Grad der Flusslinienanisotropie  $A = \xi_L/\xi_{ab}$  wird in erster Linie durch den Korngrenzwinkel bestimmt.

Wie bereits im Abschnitt zur Shubnikov Phase angesprochen, berechnet sich die Verankerungskraft einer Flusslinie aus dem Gradienten der Linienenergie. Es ist leicht ersichtlich, dass im Falle der Abrikosov-Josephson (AJ) Flusslinie die Flusslinienkernverankerung parallel zur Korngrenze gegenüber der senkrechten Komponente entsprechend der Anisotropie in  $\xi_{ab}$  und  $\xi_L$  herabgesetzt ist. An dieser Stelle soll der durch Flusslinienkernverankerung bestimmte Anteil der intergranularen kritischen Stromdichte in Abhängigkeit von der Vortexanisotropie nach einem Modell von Gurevich und Cooley [110] berechnet werden. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Anzahldichte der Flusslinien kleiner als die Zahl der Verankerungszentren ist, so dass jeder Vortex wechselwirkungsfrei auf einer Korngrenzversetzung sitzt.

Die Linienenergie einer AJ-Flusslinie  $\epsilon_L$  ist durch die Josephson Energie

$$\epsilon_L = \frac{\hbar}{e} \int j_0^{\perp}(y') \sin^2 \left( \frac{\phi(y' - y)}{2} \right) dy' \quad (4.13)$$

gegeben, wobei  $\phi(y' - y)$  die Phase der Wellenfunktion der Cooperpaare darstellt. Für eine Korngrenzversetzung mit einem normalleitenden Kern mit Radius  $r$  und einer



**Abb. 4.14:** Durch Flusslinienkernverankerung induzierte intergranulare Stromdichte in Abhängigkeit der Flusslinienanisotropie.

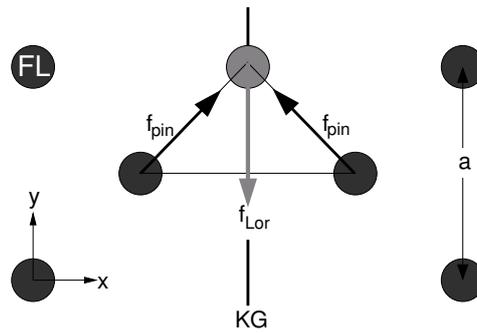
Kohärenzlänge  $\xi_L$  in Richtung der Grenzfläche berechnet sich die maximale Verankerungskraft zu

$$f_{\text{pin}}^{\text{kern}} = -\frac{\partial \epsilon_L}{\partial y} = \alpha \frac{\Phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2} \frac{r}{r^2 + \xi_L^2}. \quad (4.14)$$

Nach Einführung des Anisotropieparameters  $A = \xi_L/\xi_{\text{ab}}$  kann Gl. (4.14) in die Form

$$f_{\text{pin}}^{\text{kern}} = \alpha \frac{\Phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2} \frac{r}{\xi_{\text{ab}}^2} \frac{1}{A^2 + (r/\xi_{\text{ab}})^2} \quad (4.15)$$

überführt werden. Der Parameter  $\alpha = \delta j/j_{\perp}^{\text{kg}}$  beschreibt dabei den Grad der Stromunterdrückung durch die Inhomogenität und kann näherungsweise mit  $\alpha = 0.5$  beschrieben werden. In Abb. 4.14 ist der durch Verankerung der Flusslinienkerne an den Korngrenzversetzungen bestimmte Anteil der intergranularen kritischen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}} = f_{\text{pin}}^{\text{kern}}/\Phi_0$  als Funktion der Flusslinienanisotropie für die Kohärenzlänge  $\xi_{\text{ab}} = 1.5 \text{ nm}$  und einem Durchmesser der normalleitenden Versetzungskerne von  $r = 1.0 \text{ nm}$  dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme der Stromdichte mit wachsender Flusslinienanisotropie wie sie im Experiment mit zunehmendem Korngrenzwinkel auch beobachtet werden kann. In einem weitergehenden Modell, das die Verzerrung des Flusslinienkerns in direkten Zusammenhang mit dem Abstand der Stufenversetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen setzt, kann ein kritischer Winkel berechnet werden, ab dem eine benachbarte Versetzung die um den Flusslinienkern zirkulierenden Ströme maßgeblich unterdrückt [112]. Es ergibt sich dabei ein kritischer Winkel  $\theta_c = 5.4^\circ$ , der



**Abb. 4.15:** Schemazeichnung zur Flusslinienanordnung bei der Berechnung der magnetischen Wechselwirkungskraft.

sehr gut mit dem in Transportexperimenten beobachteten einsetzenden exponentiellen Abfall der intergranularen Stromdichte übereinstimmt.

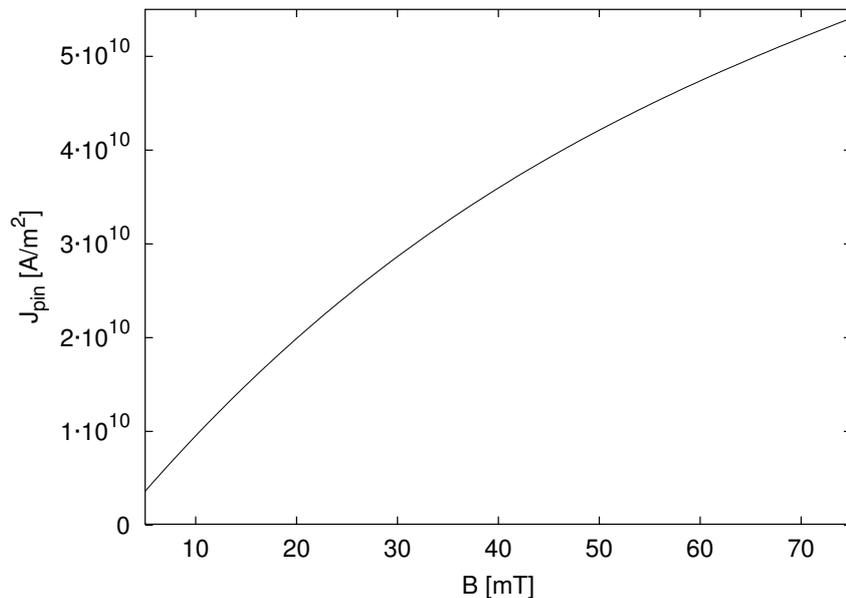
Zusätzlich zur Flusslinienkernverankerung kommt es in der Korngrenze zu einer magnetischen Stabilisierung durch die umgebenden Abrikosov Vortices. Aus der gerade vorgestellten Rechnung geht klar hervor, dass die Flussschläuche im Korn wesentlich stärker verankert sind als in der Korngrenze. Geht man daher von einem starren Abrikosov Flussliniengitter zu beiden Seiten der Grenzfläche aus und vernachlässigt die Verzerrung der Flusslinie in der Korngrenze, so kann in einem zweidimensionalen Modell die zusätzliche Verankerungskraft aus der magnetischen Wechselwirkungsenergie berechnet werden. In Abb. 4.15 ist die geometrische Anordnung der Flusslinien zur Berechnung der magnetischen Verankerungskraft dargestellt.

Aus einer Summation der Energiebeiträge aller Abrikosov Flusslinien kann somit das Haftkraftpotential angegeben und über dessen Gradienten die maximale Verankerungskraft berechnet werden [113, 114]. In allgemeiner Form gilt also mit  $E_{\text{ww}}$  aus Gl. (2.16) für eine Korngrenze parallel zur y-Achse

$$f_{\text{pin}} = \max \left[ \frac{\partial}{\partial y} \sum_n E_{\text{ww}}^n(a, y) \right]. \quad (4.16)$$

Der aus der Flusslinien–Flusslinien Wechselwirkung berechnete Anteil der intergranularen Stromdichte ist in Abb. 4.16 für eine Modellrechnung mit 10 nächsten Nachbarn dargestellt. Hierbei wurde gemäß einer Temperatur von ungefähr 4 K eine mittlere magnetische Eindringtiefe von  $\lambda_{\text{ab}} = 130$  nm angenommen. Die zu beobachtende Feldabhängigkeit wird über den Abstand  $a(B)$  der Flusslinien in das Ergebnis eingebracht.

Beim Vergleich der beiden hier vorgestellten Stromkomponenten zeigt sich, dass der durch Flusslinienkernverankerung bestimmte Anteil für kleine Vortexanisotropien, d.h.



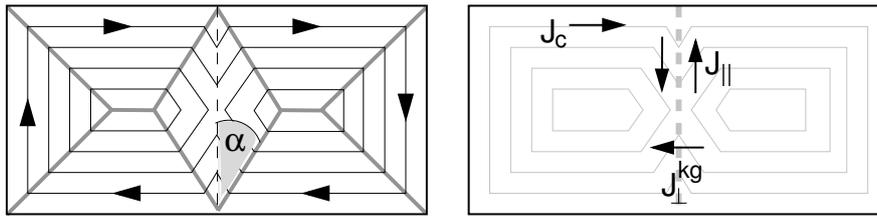
**Abb. 4.16:** Durch magnetische Wechselwirkung der Flusslinien induzierte intergranulare Stromdichte.

bei kleinen Korngrenzwinkeln, klar dominiert. Die Tatsache, dass bei einer stärkeren Verzerrung der Flusslinie die magnetische Haftkraft an Bedeutung gewinnt, ist in diesem Modell nur sehr begrenzt aussagekräftig, da die Flusslinienanisotropie bei der Berechnung der magnetischen Wechselwirkung vernachlässigt wurde und sicherlich ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Stabilisierung der Korngrenzflusslinien haben wird.

#### 4.4.3 Beansche Stromverteilung in einer bikristallinen Probe

Abschließend lässt sich die zweidimensionale Stromverteilung in einer bikristallinen Probe entsprechend dem in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten Bean Modell aus der intra- ( $j_c$ ) und intergranularen ( $j_{\perp}^{\text{kg}}$ ) kritischen Stromdichte konstruieren. In Abb. 4.17 ist die Magnetisierungsstromverteilung als Höhenlinienprofil dargestellt. Durch die reduzierte intergranulare kritische Stromdichte kommt es zu einem Abknicken der Stromlinien im Bereich der Korngrenzdomäne. Hierdurch stellt sich eine Stromkomponente parallel zur Korngrenzebene  $j_{\parallel}$  ein, die den Exzessstrom  $j_{\parallel} = j_c - j_{\perp}^{\text{kg}}$  als intragranularen Ringstrom umleitet. Im Vergleich zur einkristallinen Probe stellt sich hierdurch eine komplexe  $d$ -Linienstruktur an der Korngrenze ein, wobei der  $d$ -Linienwinkel  $\alpha$  über

$$\alpha = \frac{1}{2} \arccos \left( \frac{j_{\perp}^{\text{kg}}}{j_c} \right) \quad (4.17)$$

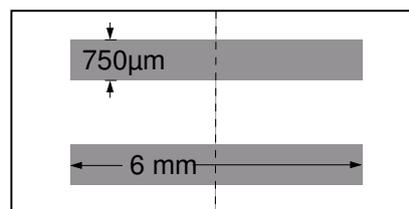


**Abb. 4.17:** Beansche Stromverteilung in einer bikristallinen Dünnschichtprobe.  $j_c$  ist die intragranulare kritische Stromdichte und  $j_{\perp}^{kg}$  die Korngrenzstromdichte.  $j_{\parallel}$  stellt die zur Korngrenze parallel ausgerichtete Stromkomponente dar. In der linken Abbildung sind die  $d$ -Linien als graue Linien angedeutet.

ein Maß für das Verhältnis aus intra- und intergranularer kritischer Stromdichte darstellt [18].

## 4.5 Probenvorbereitung

Um im Experiment bei einer gegebenen Vergrößerung einen geeigneten Bildausschnitt, d.h. einen genügend großen Außenraum für die Auswertung der Messdaten abzubilden, wurden die supraleitenden Dünnschichten für die magneto-optische Abbildung strukturiert. Hierzu wurden mittels optischer UV-Lithographie und nass-chemischem Ätzen  $750\ \mu\text{m}$



**Abb. 4.18:** Probengeometrie für die magneto-optische Abbildung.

breite und 6 mm lange Stege aus den Dünnschichten herauspräpariert. Es wurden jeweils zwei Stege pro Film strukturiert, damit eine Verfälschung der Messergebnisse durch Probeninhomogenitäten ausgeschlossen werden konnte. Bei den zur Lithographie verwendeten Masken handelt es sich um transparente Trägerfolien, die mit einem Satzbelichter bedruckt wurden. Die dabei verwendete Punktgröße beträgt etwa ein Mikrometer, so dass die Ränder der strukturierten Stege ebenfalls eine Rauigkeit von einem Mikrometer aufweisen.

Die Probendicke der Schichten wurde außerdem standardmäßig mit einem Profilometer bestimmt. Sie lag für alle Proben im Bereich von  $d = 250 - 300\ \text{nm}$ .

# 5

## Kritische Ströme in Kleinwinkelkorngrenzen

Die Untersuchung von supraleitenden Kleinwinkelkorngrenzen mittels magneto-optischer Abbildungsmethoden bietet den großen Vorteil einer orts aufgelösten Visualisierung der Fluss- und Stromverteilung in ausgedehnten Proben. Mit Blick auf eine technische Anwendung von supraleitenden Dünnschichten ist die Frage nach der makroskopischen Stromverteilung in breiten Stegen mit Korngrenzen von großem Interesse. Im Vergleich zu Transportmessungen an dünnen Stegen nimmt die Bedeutung der Flussverankerung in der Korngrenze hier deutlich zu. Es stellt sich daher auch die Frage, inwieweit der Mittelwert der Stromdichte in einer Messbrücke bei einer Transportmessung die supraleitenden Eigenschaften der Korngrenze adäquat wiedergibt. Aber auch im Falle der magneto-optischen Charakterisierung ist es erforderlich, geometrisch- sowie messführungsbedingte Einflüsse auf die sich einstellende Magnetisierungsstromverteilung zu untersuchen, bevor intrinsische Korngrenzeigenschaften studiert und manipuliert werden können.

In diesem Kapitel werden zunächst die Fluss- und Stromverteilungen für Kleinwinkelkorngrenzen im Magnetisierungsexperiment vorgestellt und mit simulierten Stromverteilungen verglichen. Dabei werden die Proben bei  $T = 8\text{ K}$  im Nullfeld gekühlt, bevor ein externes Magnetfeld zur Magnetisierung der Proben angelegt wird. Anschließend wird der Einfluss von Messparametern wie z.B. dem äußeren Feld oder der Probengeometrie diskutiert. Das so entwickelte Verständnis für die Interpretation von Fluss- und

Stromverteilungen in Bikristallproben ist eine notwendige Grundlage für den korrekten Vergleich verschiedener Systeme, wie er in den folgenden Kapiteln behandelt wird.

## 5.1 Fluss- und Stromverteilung in Kleinwinkelkorngrenzen

Um ein Verständnis für die in dieser Arbeit untersuchten Fluss- und Stromverteilungen in Bikristallproben zu entwickeln, sollen anhand einiger Beispielmessungen die wichtigsten Eigenschaften der sich einstellenden Magnetisierungsstromverteilung dargestellt und Unterschiede zu homogenen, einkristallinen Proben hervorgehoben werden.

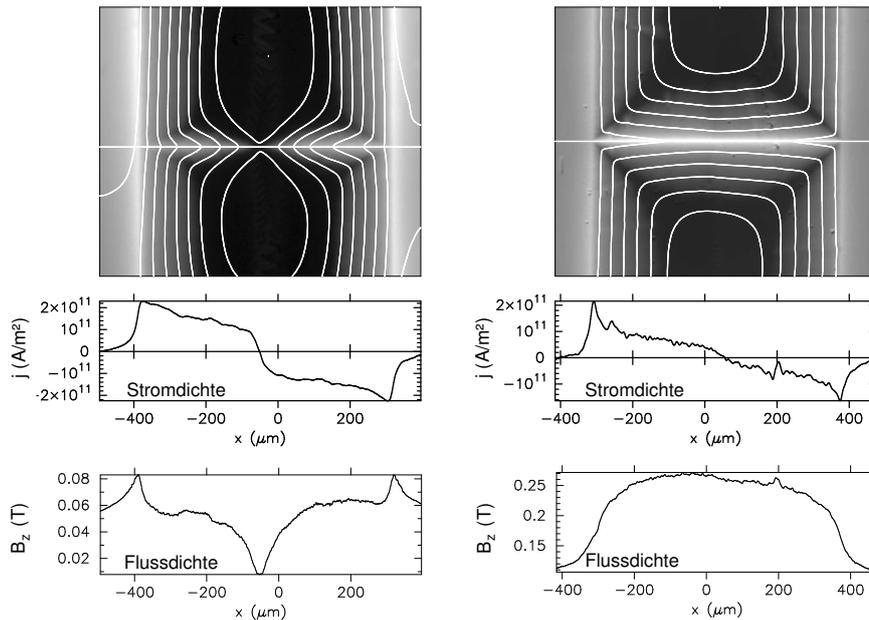
### 5.1.1 Experimentelle Strom- und Flussverteilung

Abb. 5.1 zeigt die magnetische Flussdichteverteilung von zwei bikristallinen Y-123 Dünnschichtproben mit unterschiedlichem Korngrenzwinkel. Der Flussverteilung überlagert ist die Stromverteilung als Höhenlinienprofil. Die Graustufenbilder stellen einen etwa 800  $\mu\text{m}$  langen Ausschnitt des tatsächlichen Messsteiges mit einer Länge von 6 mm dar (vgl. dazu Abb. 4.18).

Konzentriert man sich zunächst auf die Gemeinsamkeiten der beiden Bilder, so erkennt man deutlich das bevorzugte Flusseindringen entlang der horizontal verlaufenden Korngrenze in der Bildmitte. Zu erklären ist dies durch die in Kap. 4.4.2 besprochenen, reduzierten supraleitenden Eigenschaften an der Grenzfläche der benachbarten Körner. Die reduzierte magnetische Abschirmung ist gleichzeitig ein Zeichen für die im Vergleich zum Korn reduzierte intergranulare kritische Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$ .

Bei einer Analyse der Stromdichten für die in Abb. 5.1 (links) dargestellte Probe findet man für einen Kippwinkel  $\theta = 3^{\circ}$  eine intragranulare Stromdichte von  $2.9 \pm 0.1 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$ , die in der Korngrenze auf den Maximalwert von  $j_{\perp}^{\text{kg}} = 1.9 \pm 0.1 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$  reduziert ist. Durch die Unterdrückung der supraleitenden Eigenschaften kann also nur ein Bruchteil der intergranularen Stromdichte von  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c = 0.65$  über die Korngrenze transportiert werden.

Hieraus leiten sich zwei Konsequenzen ab: Einerseits knicken die Stromlinien, wie in Kap. 4.4.3 vorausgesagt, in der Korngrenzdomäne in Richtung der Probenmitte ab, um sich so auf eine größere Fläche der Korngrenze zu verteilen. Dabei entstehen zusätzliche  $d$ -Linien, die die Korngrenzdomäne im Bereich der Grenzfläche nach außen begrenzen. Andererseits wird der Exzessstrom der intragranularen Stromdichte parallel zur Korn-



**Abb. 5.1:** Fluss- und Stromdichteverteilung in bikristallinem Y-123 mit einer  $3^\circ$ [001] (links) bzw.  $4^\circ$ [001] (rechts) Kippkorngrenze. Die Außenfelder sind auf die Eindringtiefe des magnetischen Flusses innerhalb des Korns kalibriert und betragen  $46.2\text{ mT}$  bzw.  $96.4\text{ mT}$ . Die intragranulare kritische Stromdichte beträgt in beiden Fällen  $2.9 \pm 0.1 \cdot 10^{11}\text{ A/m}^2$ .

grenze umgeleitet und bildet einen, auf das jeweilige Korn bezogenen geschlossenen Ringstrom.

Im Gegensatz zu dem Kippwinkel von  $3^\circ$ , bei dem lediglich ein leicht verstärktes Flusseindringen entlang der Korngrenze zu beobachten ist, findet man bereits bei einem Winkel  $\theta = 4^\circ$  eine massive Unterdrückung der magnetischen Abschirmung entlang der Grenzfläche. In diesem Fall beträgt das inter- zu intragranulare Stromverhältnis nur noch  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c = 0.35 - 0.4$ .

Die in Abb. 5.1 sichtbare Stromüberhöhung an den Rändern der Korngrenze ist ein Messartefakt und wird durch das Aneinanderstoßen von vier Stromdomänen im Schnittpunkt zwischen Korngrenze und Probenkante in Verbindung mit der räumlichen begrenzten Auflösung verursacht.

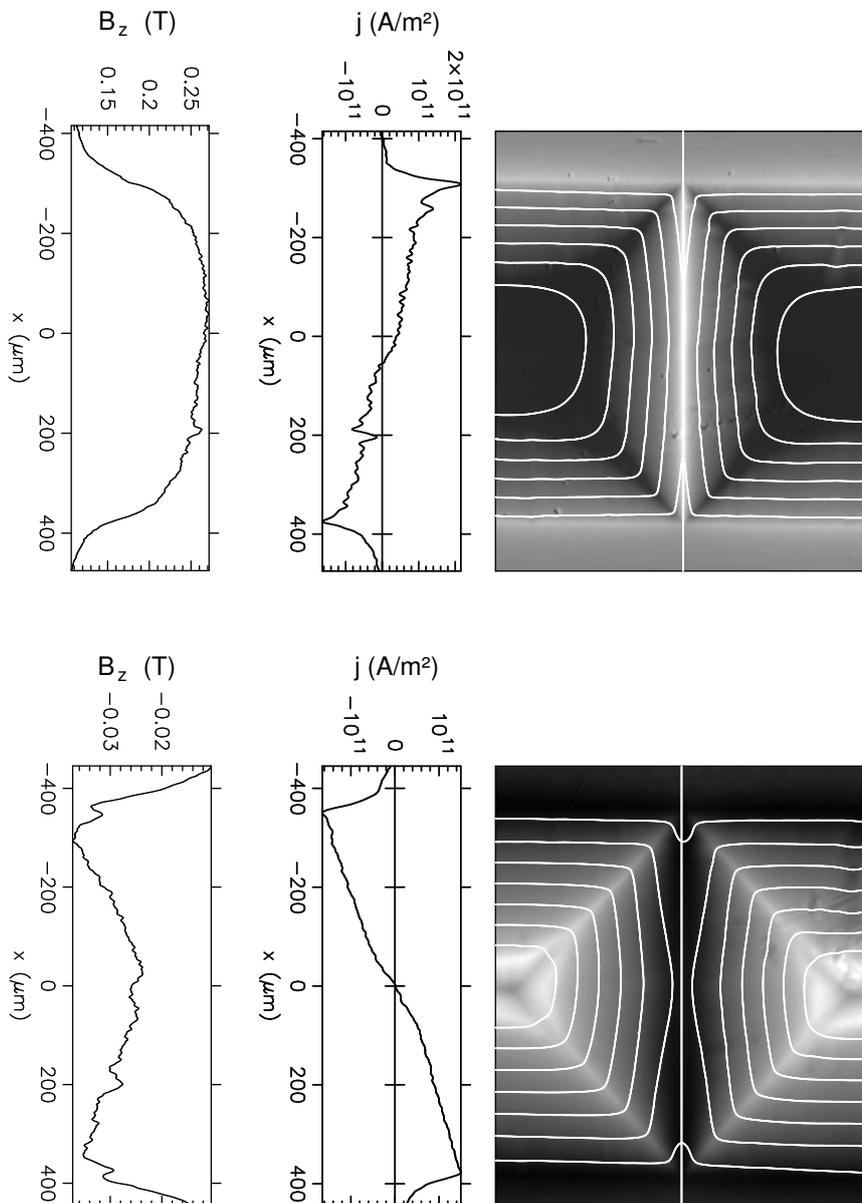
Der Vergleich zwischen dem Profil der Fluss- und Stromdichte entlang der Korngrenzebene mit dem in Abb. 2.4 berechneten theoretischen Verlauf für eine homogene Probe liefert ebenfalls wesentliche Unterschiede: Es stellt sich nicht mehr der für einkristalline Proben typische monotone Abfall der Flussdichte zum Zentrum der Probe hin ein. Vielmehr wird dieser Verlauf von einer zusätzlichen Komponente  $B_{\text{st}}$  überlagert, die zu einem überproportionalen Anstieg der Flussdichte in der Mitte der Korngrenze bzw.

für genügend große Korngrenzwinkel zu einem Maximum der Flussdichte führt. Weiterhin zeigt sich im Gegensatz zur konstanten intragranularen Stromdichte (Abb. 3.4) ein Abfall von  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  in das Innere der Probe. Hierbei wird verstärkt deutlich, dass die Stromdichte, wie in Abschnitt 3.2 bereits angesprochen, im Rahmen des Ampèreschen Gesetzes nicht mehr alleine aus den ortsabhängigen Gradienten in der z-Komponente der Flussdichte berechnet werden kann. Vielmehr sind in diesem Fall die Gradienten der planaren Komponente der Flussdichte die dominierenden Größen, die in Dünnpföhen im Allgemeinen um einen Faktor  $W/d$  größer sind als der Gradient der z-Komponente. Besonders deutlich wird dies bei der Betrachtung der Flussverteilung für die in Abb. 5.1 (rechts) dargestellte  $4^{\circ}$  Kippkorngrenze. In diesem Fall würden die Gradienten von  $B_z$  nicht einmal zu der richtigen Stromrichtung führen. Die Tatsache, dass bei der Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes diese Problematik nicht auftritt und die tatsächliche Stromverteilung berechnet werden kann, liegt darin begründet, dass es aufgrund der lokalen Störung der Stromverteilung durch die Korngrenze zu einer großräumigen und selbstkonsistenten Umverteilung des magnetischen Flusses innerhalb der Probe kommt. Diese über die gesamte Probe integrierte, makroskopische Flussverteilung legt wiederum die lokale Stromdichte eindeutig fest. Im Übrigen ist diese makroskopische Modifikation der Flussverteilung gleichzeitig die Grundlage dafür, dass mittels Magneto-Optik der Stromtransport über Korngrenzen, die lediglich eine laterale Ausdehnung von wenigen Nanometern haben, prinzipiell abgebildet werden kann.

Die Ursachen für das deutliche Abweichen von der Flussverteilung in homogenen Proben stellen einen zentralen Punkt bei der Ausbildung des kritischen Zustandes in Bikristallproben dar. Aus diesem Grund soll auf die verantwortlichen Mechanismen im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch einmal detailliert eingegangen werden. Zunächst wird im Rahmen der Einleitung jedoch die remanente Fluss- und Stromverteilung vorgestellt.

In Abb. 5.2 ist die überlagerte Darstellung von Flussdichte und Stromlinien für den teileingedrungenen (links) und remanenten (rechts) Zustand einer  $4^{\circ}[001]$  Y-123 Probe abgebildet. Man erkennt deutlich die Umkehrung der Stromrichtung in der Remanenz. Außerdem ist eine Kontrastumkehr zu erkennen, die anzeigt, dass in den Körnern im remanenten Zustand ein Flussdichtemaximum in der Probenmitte entsteht.

Bei der Betrachtung der Flussverteilung entlang der Korngrenze fällt zunächst sofort auf, dass hier, im Gegensatz zum Korn, negative Flussdichten auftreten. Dies ist wiederum durch das Streufeld  $B_{\text{st}}$  der parallel zur Korngrenze fließenden intragranularen Stromkomponente zu erklären. Aufgrund der Richtungsumkehr der supraleitenden Ströme im remanenten Zustand, werden hier Streufelder erzeugt, die gegenüber dem



**Abb. 5.2:** Vergleich von teileingedrungenener (links) und remanenter (rechts) Fluss- und Stromdichteverteilung in einem  $4^\circ[001]$  Y-123 Bikristall. Für den teileingedrungenen Zustand war  $B_a = 96.2 \text{ mT}$ . Für die remanente Messung wurde die Probe mit  $B_{\max} \approx 250 \text{ mT}$  aufmagnetisiert.

im Korn eingefrorenen Fluss ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzen und so bei verschwindendem Außenfeld ein negatives Feld in der Korngrenze erzeugen können.

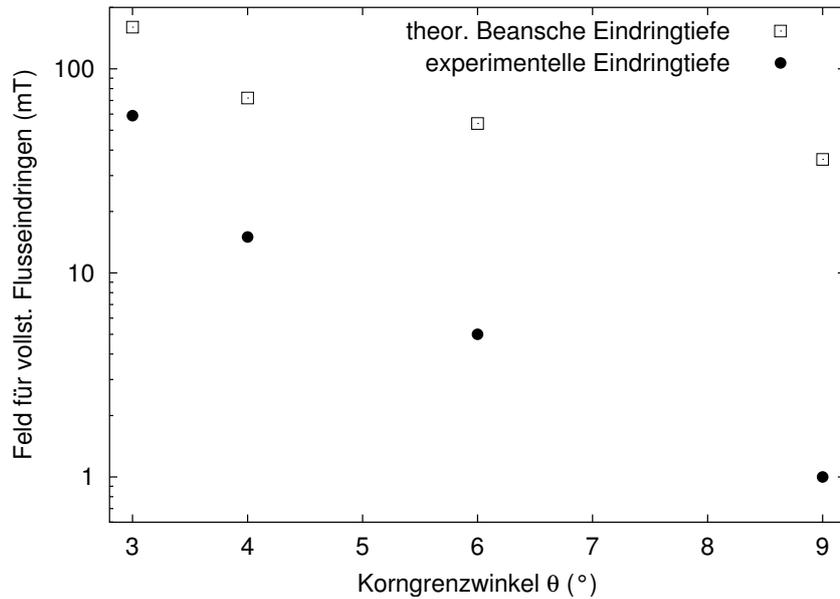
Der nahezu lineare Abfall der Stromdichte entlang der Korngrenzebene, der im teileingedrungenen Zustand einen sublinearen Verlauf aufweist, ist ein typisches Merkmal der remanenten Messung und erleichtert die Bestimmung der maximalen kritischen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  deutlich. Die sich bei den unterschiedlichen Messverfahren einstellenden kritischen Ströme von  $j_{\perp}^{\text{Teil}} = 1.0 \pm 0.1 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$  und  $j_{\perp}^{\text{Rem}} = 1.1 \pm 0.1 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$  unterscheiden sich dabei nicht signifikant voneinander.

### 5.1.2 Kritischer Zustand in Kleinwinkelkorngrenzen

In der vorangehenden qualitativen Darstellung der magneto-optisch gemessenen Flussdichteverteilung in bikristallinen Proben haben sich einige Unterschiede zu homogenen Proben gezeigt. Aus diesem Grunde soll die Ausbildung des kritischen Zustandes in diesem Kapitel detailliert untersucht werden.

Das kissenförmige Flusseindringen sowie die Flussüberhöhung an den Probenrändern zeigt deutlich, dass bereits in den einkristallinen Dünnschichten Streufelder eine wichtige Rolle spielen. In bikristallinen Proben wird dieser Einfluss durch das Abknicken der Stromlinien in der Korngrenzdomäne jedoch noch einmal drastisch verstärkt. Es entsteht hier zusätzlich zur intergranularen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  eine parallel zur Grenzfläche ausgerichtete Stromkomponente  $j_{\parallel}$ , deren Größe durch das Verhältnis  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  bestimmt wird. Die Streufelder dieser Stromkomponente erzeugen im gesamten Bereich der Korngrenze ein dem äußeren Feld paralleles Streufeld, das mit abnehmendem Verhältnis  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  massiv an Dominanz gewinnt.

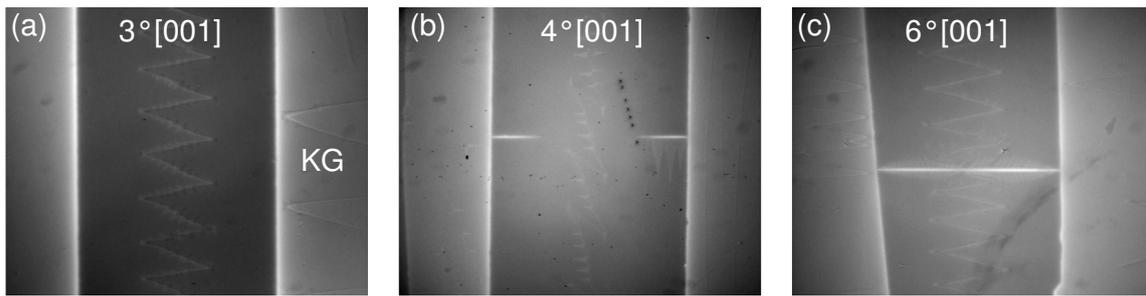
Aus dem in Gl. (4.4) dargestellten exponentiellen Abfall der intergranularen Stromdichte mit wachsendem Korngrenzwinkel lässt sich aufgrund der in der Probe geltenden Stromerhaltung für die Parallelkomponente  $j_{\parallel}$  ein entsprechender Anstieg vorhersagen. Die durch  $j_{\parallel}$  erzeugten magnetischen Streufelder, die zu beiden Seiten der Korngrenze generiert werden, sind immer parallel zum äußeren Feld  $B_a$  gerichtet und verstärken damit im teileingedrungenen Zustand die lokale Flussdichte in der Korngrenze. Aus experimentellen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die durch  $j_{\parallel}$  generierte Komponente der lokalen Flussdichte  $B_{\text{st}}$  ein Maximum in der Mitte des flusseingedrungenen Bereichs aufweist. Bei einer teilweise mit Fluss gefüllten Korngrenze entstehen also links und rechts von der Probenmitte jeweils lokale Flussdichtemaxima (Abb. 5.1 (links)), die mit zunehmender Eindringtiefe zum Zentrum der Grenzfläche wandern und dort miteinander verschmelzen (Abb. 5.1 (rechts)). Durch das Auftreten dieser zusätzlichen Streufeldkomponente  $B_{\text{st}}$  ist zur magnetischen Abschirmung ein Anstieg der Meissner



**Abb. 5.3:** Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer magnetischer Eindringtiefe für verschiedene Korngrenzwinkel.

Ströme im flussfreien Bereich der Korngrenze notwendig. Bei einem festen äußeren Feld  $B_a$  führt eine Erhöhung der Meissner Ströme über die lokale intergranulare kritische Stromdichte zu einem tieferen Eindringen des magnetischen Flusses in die Korngrenze als durch Gl. (2.22) im Rahmen des eindimensionalen Bean Modells vorausgesagt.

Abb. 5.3 stellt einen Vergleich zwischen dem aus Gl. (2.22) berechneten Feld und den gemessenen Werten für vollständiges Flusseindringen ( $B_{\text{voll}}^{\text{theo}}$  bzw.  $B_{\text{voll}}^{\text{exp}}$ ) als Funktion des Korngrenzwinkels dar. Die aus Gl. (2.22) berechneten Werte basieren hierbei auf dem eindimensionalen Bean Modell, bei dem die Korngrenze in diesem Zusammenhang als von den angrenzenden Körnern entkoppeltes und nicht beeinflusstes Gebiet angenommen wird. Die reduzierten supraleitenden Eigenschaften der Korngrenze werden dabei über eine dem Korngrenzwinkel entsprechende intergranulare Stromdichte berücksichtigt. Es ergibt sich daraus, dass lediglich ein Flusseindringen parallel zur Grenzfläche möglich ist. Der magnetische Fluss kann also nicht von der Korngrenze in die benachbarten Körner abfließen. Gleichzeitig treten auch keine von der Parallelkomponente der intragranularen Ströme  $j_{\parallel}$  hervorgerufenen Streufelder auf. Die experimentell ermittelten Daten resultieren dagegen aus einer zweidimensionalen Flussverteilung, bei der unter Umständen auch eine Flussbewegung senkrecht zur Korngrenze auftreten kann. Das steile Anwachsen der Differenz  $\Delta B = B_{\text{voll}}^{\text{theo}} - B_{\text{voll}}^{\text{exp}}$  ist ein Maß für die experimentell zu beobachtende Flussfokussierung entlang der Korngrenze, die für Kippwinkel  $\theta \geq 6^\circ$  bereits bei Außenfeldern von  $B_a \approx 5$  mT auftritt. Der Begriff der Flussfokussierung bei



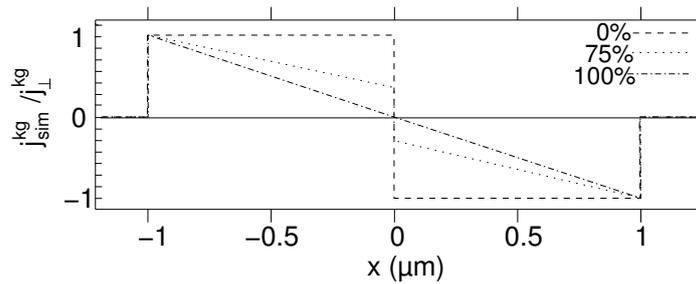
**Abb. 5.4:** Flussdichteverteilung in bikristallinen Y-123 Dünnschichten für unterschiedliche Korn-grenzwinkel bei einem Außenfeld  $B_a \approx 6 \text{ mT}$ . Zu beachten ist der mit wachsendem Kippwinkel überproportionale Anstieg der Eindringtiefe entlang der Korngrenze. (a)  $\theta = 3^\circ$ , (b)  $\theta = 4^\circ$  und (c)  $\theta = 6^\circ$ .

Magnetisierungsexperimenten mit supraleitenden, bikristallinen Dünnschichten wird durch die in Abb. 5.4 dargestellte Abhängigkeit der Eindringtiefe vom Korngrenzwinkel noch einmal veranschaulicht.

Für die in Abb. 5.2 exemplarisch abgebildete remanente Flussverteilung gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie hier für den Magnetisierungsfall diskutiert. Die Flussverteilung lässt sich ebenfalls durch die Überlagerung der Bean Flussverteilung mit der zusätzlichen lokalen Streufeldkomponente  $B_{st}$  beschreiben, die durch  $j_{\parallel}$  verursacht wird und im Bean Modell nicht berücksichtigt ist. Es bilden sich aufgrund der negativen Streufelder lediglich Flussdichteminima aus.

Betrachtet man das Profil der intergranularen Stromdichte (Abb. 5.1 und 5.2), das über das Biot-Savartsche Gesetz nicht lokal mit der Flussverteilung verknüpft ist, so findet man sowohl im teileingedrungenen als auch im remanenten Zustand eine deutliche Unterdrückung der Stromdichte zum Zentrum der Korngrenze.

Um Auswertungsartefakte für diese Stromunterdrückung auszuschließen, wurden entsprechend der in Abschnitt 3.3 vorgestellten, vollständig zweidimensionalen Simulationsmethode Flussverteilungen für verschiedene Stromdichtefunktionen  $j_{sim}^{kg}(x)$  berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Hierbei wurden, wie in Abb. 5.5 skizziert, neben einer konstanten Stromdichte entlang der Korngrenze ( $j_{sim}^{kg}(x) = j_{\perp}^{kg}$ ) Stromdichteprofile untersucht, die zur Probenmitte um 75% bzw. 100% abnehmen. Die intragranulare Stromdichte  $j_c$  wurde jeweils als konstant angenommen. Abb. 5.6 zeigt die simulierten Flussdichteprofile entlang der Korngrenze im Vergleich mit experimentellen Daten einer  $6^\circ[001]$  Kippkorngrenze in Y-123. Es zeigt sich eine außerordentlich gute Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Flussdichteverteilungen, so dass eine Stromunterdrückung bedingt durch Messartefakte ausgeschlossen werden kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass gerade im teileingedrungenen Bereich die



**Abb. 5.5:** Ortsabhängige Korngrenzstromverteilung bei der Simulation von Flussdichteverteilungen. Es wurde eine lineare Stromunterdrückung von 0%, 75% und 100% angenommen.

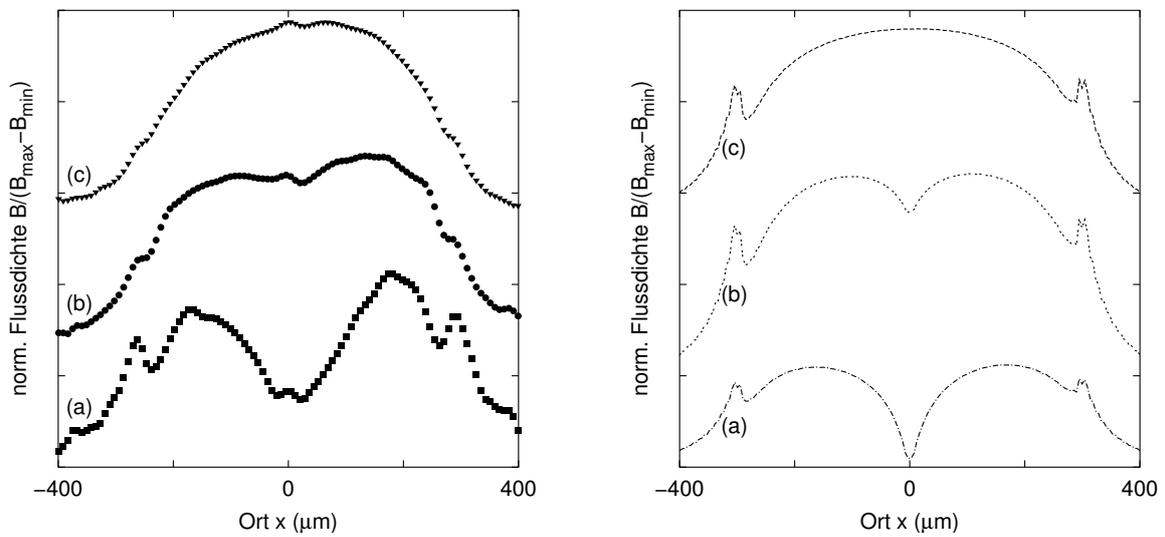
beobachtete Stromunterdrückung im Allgemeinen nicht linear und geringer ausfällt als in der Simulation angenommen. Dennoch lässt sich feststellen, dass die Veränderung in der Flussdichteverteilung entlang der Korngrenze in Verbindung mit der makroskopischen Umverteilung des magnetischen Flusses die veränderte Korngrenzstromverteilung erklärt.

Die hier gezeigten Resultate führen somit zu der Schlussfolgerung, dass die Ausbildung des kritischen Zustandes innerhalb von Korngrenzen stark von den intragranularen Strömen beeinflusst wird. Die Betrachtung der Stromprofile hat gezeigt, dass unter diesen Umständen die intergranulare Stromdichte in den Außenbereichen der Korngrenze ein Maximum einnimmt. Dieser Wert soll als maximale kritische Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  bezeichnet werden.

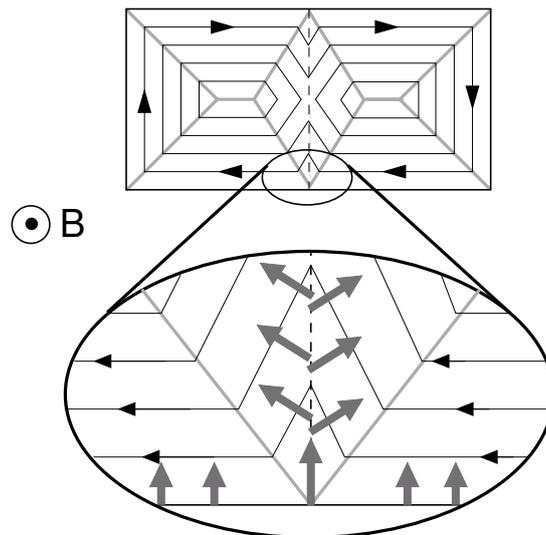
## 5.2 Elektrische Feldverteilung

Zur Vervollständigung der Untersuchung zum kritischen Zustand in Kleinwinkelkorngrenzen ist eine Betrachtung der elektrischen Feldverteilung in Korn und Korngrenze von großem Interesse. Stellt man einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldverteilung und der Flusslinienbewegung her, so ist eine dynamische Beschreibung des kritischen Zustandes möglich.

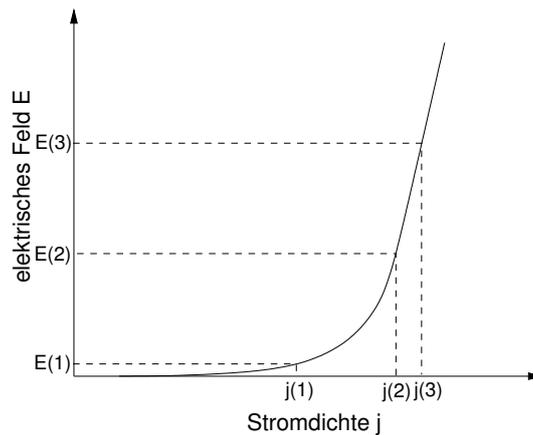
Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Flussverankerung in der Korngrenze deutlich schwächer als im Korn ausfällt, so dass der magnetische Fluss bevorzugt in die Korngrenze hinein und in der Remanenz wieder herauslaufen kann. Betrachtet man zusätzlich die für die Flusslinienbewegung verantwortliche Lorentzkraftdichte  $\mathbf{f} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$ , so zeigt sich, dass aufgrund der lokalen Stromrichtung innerhalb der Korngrenzdomäne der gesamte Fluss durch den Schnittpunkt zwischen Probenkante und Korngrenze in die Korngrenze eintreten muss (Abb. 5.7). Anders ausgedrückt heißt



**Abb. 5.6:** Vergleich der experimentellen Flussdichteprofile entlang der Korngrenze (links) mit simulierten Daten (rechts). Die experimentellen Flussverteilungen wurden an einer  $6^\circ$  Kippkorngrenze in Y-123 gemessen. Dabei betragen die angelegten Außenfelder  $B_a$  (a) 2.6 mT, (b) 6.6 mT und (c) 13.2 mT. Für die Simulationen wurde die in Abb. 5.5 dargestellte Stromunterdrückung entlang der Korngrenze von (a) 0%, (b) 75% bzw. (c) 100% zu Grunde gelegt. Zur besseren Übersicht sind die Kurven (b) und (c) versetzt dargestellt.



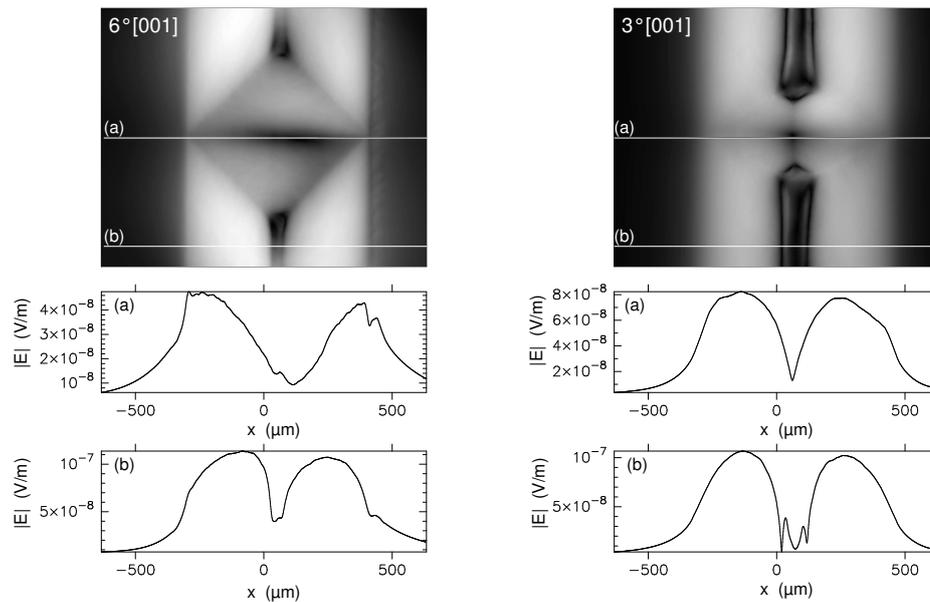
**Abb. 5.7:** Schemazeichnung zum Flusseindringen im Bereich der Korngrenze. Die schwarzen Pfeile markieren die Stromrichtung und die großen, grauen Pfeile die Bewegungsrichtung der Flusslinien.



**Abb. 5.8:** Schematische Darstellung einer  $E$ - $j$ -Kennlinie zur Bestimmung von  $j_c$  bei unterschiedlichen elektrischen Feldkriterien.

dies, dass kein magnetischer Fluss über die  $d$ -Linien transportiert werden kann. Dies hat weitreichende Konsequenzen für das auftretende elektrische Feld bzw. die Dissipation in der Korngrenze. In Analogie zu Flüssigkeiten, die bei konstantem äußeren Druck in einem engen Rohr schneller fließen als in einem breiten, tritt der magnetische Fluss an dem beschriebenen Schnittpunkt aus Korngrenze und  $d$ -Linien mit hoher Geschwindigkeit in die Korngrenze ein. Man könnte deshalb erwarten, dass sich in diesem Bereich ein hoch dissipativer Zustand ausbildet. Um diese Frage jedoch im Detail beantworten zu können, ist eine Betrachtung der lokalen Bilanz aus dem Zustrom und dem Abfluss an Flusslinien für ein gegebenes Volumenelement notwendig. Während der Zustrom an Flusslinien durch die zeitliche Änderung des äußeren Feldes, auch Ramprate genannt, bestimmt wird, ist für den Abstrom die Flusslinienverankerung und auch die Probengeometrie von zentraler Bedeutung. Bei sehr kleinen Rampraten kann sich in der Probe immer ein Gleichgewichtszustand in der Flusslinienverteilung einstellen. Berücksichtigt man außerdem die geringere Flussverankerung in der Korngrenze, so sind in diesem Bereich Minima im elektrischen Feld zu erwarten. Erhöht man nun aber die Ramprate, so lassen sich besonders in der Korngrenze Nichtgleichgewichtszustände realisieren, die im Frühstadium der Relaxation direkt mit einer erhöhten Dissipation verknüpft sind. Auch entlang der Korngrenze sind aus diesem Grund unterschiedliche elektrische Felder zu erwarten. Während der Fluss am Probenrand durch die  $d$ -Linienstruktur an der Korngrenze parallel zur Grenzfläche kanalisiert und durch die Verjüngung beschleunigt wird, ist in der Mitte der Korngrenze ein vermehrtes Abfließen des Flusses in die benachbarten Körner möglich. Dadurch strebt dieser Bereich schneller einem thermodynamischen Gleichgewicht entgegen und die elektrischen Felder werden abgebaut.

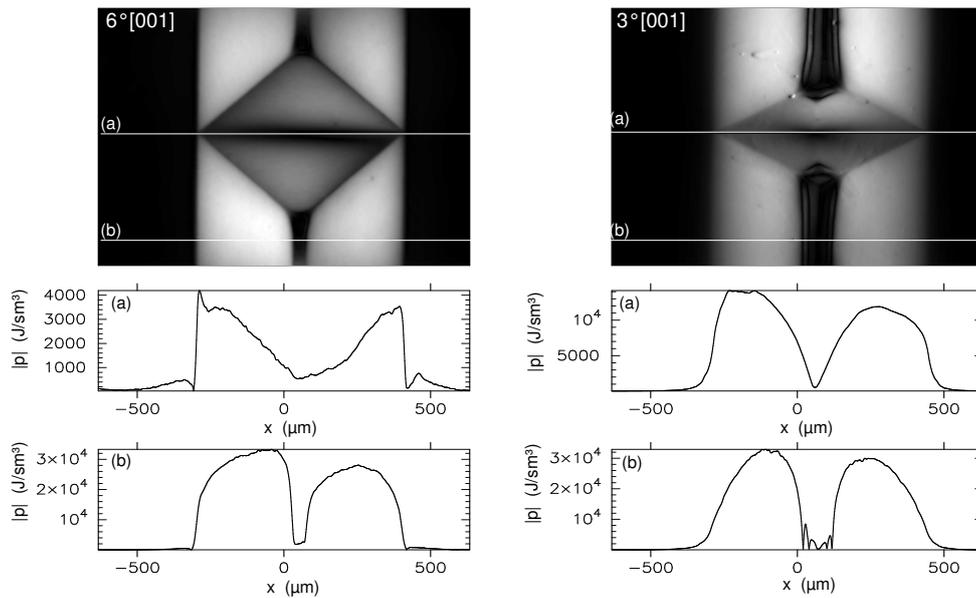
Im Gegensatz zu Transportmessungen, in denen der von außen angelegte Transport-



**Abb. 5.9:** Inter- (a) und intragranulare (b) elektrische Feldverteilung in bikristallinen Er-123 Dünnschichten mit einer  $6^\circ$  (links) bzw.  $3^\circ$  (rechts) Kippkorngrenze. Abgebildet ist die elektrische Feldverteilung im remanenten Zustand. Die zeitliche Auflösung beträgt 1 s, die Messung wurde etwa 0.7 s nach Ausschalten des magnetischen Feldes durchgeführt. Die elektrische Feldverteilung in Y-123 Proben unterscheidet sich nicht von den übrigen SE-123 Materialien.

strom den Strom über die Korngrenze vorgibt, fehlt in den Magnetisierungsmessungen diese äußere Zwangsbedingung, so dass keine Voraussetzung besteht, den durch die Ramprate des Magnetfeldes erzeugten dissipativen Zustand in seiner ursprünglichen Form nach dem Einstellen eines konstanten äußeren Feldes aufrecht zu erhalten. Vielmehr ist es durch thermisch aktivierte Relaxation möglich, dass das System in einen dissipationsärmeren Zustand übergeht. Der Wettbewerb aus der Minimierung der Dissipation und der Optimierung der Korngrenzkopplung führt dazu, dass sich entsprechend dem lokalen elektrischen Feld nicht notwendigerweise eine konstante Stromdichte entlang der Korngrenze einstellt. Vielmehr muss der lokale kritische Strom unter Berücksichtigung des höchst nicht linearen Zusammenhangs zwischen der Stromdichte und dem elektrischen Feld betrachtet werden. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 5.8 die Bestimmung der kritischen Stromdichte bei unterschiedlichen Niveaus des elektrischen Feldes, auch elektrisches Feldkriterium genannt, dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass sich besonders bei kleinen elektrischen Feldern eine Verdopplung des Feldkriteriums massiv auf die resultierende kritische Stromdichte auswirkt.

Hinsichtlich dieser Überlegungen wurden die inter- und intragranularen elektrischen Feldverteilungen für eine  $3^\circ$  und eine  $6^\circ$  Kippkorngrenze in einem abnehmendem äußeren Feld ( $B_{\text{ext},1} \approx 200 \text{ mT} \rightarrow B_{\text{ext},2} \approx 40 \text{ mT}$ ) und einer Ramprate  $\dot{B}_{\text{ext}}$  des Feldes von



**Abb. 5.10:** Verteilung der dissipierten Leistungsdichte  $|\mathbf{p}| = |\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}|$  für die in Abb. 5.9 dargestellten  $3^\circ$  und  $6^\circ$  Korngrenzen in Er-123. (a) zeigt die Verteilung der dissipierten Leistung entlang der Korngrenze. In (b) ist die intragranulare dissipierte Leistung abgebildet.

ungefähr 0.4 T/s untersucht. Dazu wurde die elektrische Feldverteilung etwa eine Sekunde nach dem Erreichen von  $B_{\text{ext},2}$  bestimmt. Es zeigt sich dabei, dass das elektrische Feld sowohl in der Korngrenze als auch im Korn ortsabhängig stark variiert. Im Rahmen der Untersuchungen von V. Born [45] hat sich gezeigt, dass sich bereits bei einer konstanten Stromdichte, wie sie im Korn beobachtet wird, ein lokal stark variierendes elektrisches Feld einstellt (Abb. 5.9 b). Dadurch besteht zunächst kein eindeutiger lokaler Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem elektrischen Feld. Die exakte Form der Feldverteilung stellt sich stattdessen geometriebedingt ein. Betrachtet man die Feldverteilung in der Korngrenze genauer, so findet man für einen Kippwinkel von  $6^\circ$  ein um einen Faktor  $E_{\text{korn}}/E_{\text{kg}} = 2 - 5$  geringeres elektrisches Feld als im Korn, das aufgrund der reduzierten Flussverankerung durch eine schneller ablaufende Relaxation in diesem Bereich der Probe zu erklären ist. Weiterhin tritt im Vergleich zum Korn ein deutlicher Unterschied in der Feldverteilung auf (Abb. 5.9 a). Man erkennt eine weitaus stärkere und schnellere Abnahme von  $E_{\text{kg}}$  zur Probenmitte<sup>1</sup>.

Ein Vergleich der intergranularen elektrischen Feldverteilungen der  $3^\circ$  und  $6^\circ$  Korngrenze führt, genau wie die Betrachtung des magnetischen Flusseindringens, auf eine deutlich bessere Kopplung der Körner im Falle der  $3^\circ$  Korngrenze. Das sich ausbil-

<sup>1</sup> Für eine Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der elektrischen Feldverteilung sei auf die Dissertation von V. Born [45] verwiesen

dende Feldprofil gleicht der intragranularen Feldverteilung über den gesamten Bereich der Korngrenze und weist lediglich eine geringe Reduktion von  $|E|$  auf. Bei der  $6^\circ$  Korngrenze dagegen treten die Unterschiede zwischen Korn und Korngrenze wegen der deutlich reduzierten intergranularen kritischen Stromdichte besonders deutlich hervor. Man findet hier entlang der Korngrenze eine Abnahme des elektrischen Feldes auf etwa ein Viertel des maximalen Wertes, der am Probenrand zu beobachten ist. In den Körnern ist die Bestimmung der Variationsbreite durch den abgerundeten Verlauf der elektrischen Feldverteilung etwas schwieriger. Man beobachtet hier allerdings eher eine Variation um einen Faktor zwei. Diese klaren Unterschiede zwischen  $E_{\text{korn}}(x, y)$  und  $E_{\text{kg}}(x, y)$  weisen darauf hin, dass sich die Feldverteilung nicht ausschließlich geometriebedingt einstellt, sondern auch Unterschiede in der mikroskopischen Bewegung der Flusslinien zu Tage treten. Betrachtet man die unterschiedliche Variationsbreite des intra- und intergranularen elektrischen Feldes und berücksichtigt dabei die nicht lineare  $j$ - $E$ -Kennlinie, so kann eine Verbindung zwischen der Abnahme der intergranularen Stromdichte zum Zentrum der Korngrenze und dem Verlauf des elektrischen Feldes hergestellt werden. Eine quantitative Analyse ist an dieser Stelle nicht möglich, da keine detaillierte Kenntnis über die  $j$ - $E$ -Kennlinie im Magnetisierungsexperiment besteht. Es ist jedoch bekannt, dass es sich um einen stark nichtlinearen Zusammenhang handelt, der für Transportmessungen näherungsweise durch

$$E(j) = E_c \left( \frac{j}{j_c} \right)^n \quad (5.1)$$

beschrieben wird [115]. Im Flusskriechfall liegt der Exponent  $n$  hierbei zwischen  $n = 10$  und  $n = 20$ . Auch ohne eine genaue Kenntnis der  $j$ - $E$ -Kennlinie erscheint die Annahme, dass im Magnetisierungsfall ebenfalls  $n > 1$  gilt gerechtfertigt. Unter dieser Voraussetzung führt insbesondere bei sehr kleinen elektrischen Feldern eine Variation von  $E_{\text{kg}}$  um einen Faktor vier zu einer starken Unterdrückung der kritischen Stromdichte  $j_c$  (vgl. Abb. 5.8).

Anhand der in Abb. 5.10 dargestellten dissipierten Leistungsdichte ( $|\mathbf{p}| = |\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}|$ ) für die Proben aus Abb. 5.9 zeigt sich, dass die dissipierte Leistung durch die geringere lokale intergranulare Stromdichte im Zentrum der Korngrenze und die in diesem Bereich ebenfalls reduzierten elektrischen Felder am geringsten ausfällt. Im mikroskopischen Bild der Flusslinien lässt sich die Verteilung der dissipierten Leistung wiederum auf die Fokussierung der Flusslinien im Schnittpunkt zwischen Korngrenze und Probenkante zurückführen. Beim Eintritt in die Korngrenze ist die Flussliniengeschwindigkeit erhöht und parallel zur Grenzfläche gerichtet. Im Gegensatz dazu kann der Fluss zum Zentrum der Korngrenze verstärkt in die beiden Korngrenzdomänen abgeleitet werden, so dass sich in diesem Bereich schneller ein relaxierter Zustand einstellen kann.

Zusammenfassend hat sich also gezeigt, dass der in Magnetisierungsexperimenten zu beobachtende kritische Zustand im Gegensatz zu Transportmessungen, bei denen sich die magnetische Fluss- und elektrische Feldverteilung unter der Zwangsbedingung des makroskopischen Transportstromes ausbildet, eine Momentaufnahme der mit der relaxierenden Flusslinienverteilung verbundenen Strom- und elektrischen Feldverteilung darstellt. Aufgrund von geometrischen Rahmenbedingungen, wie beispielsweise dem Schnittpunkt aus Probenkante und Korngrenze, in dem sich zusätzlich zwei  $d$ -Linien schneiden, verläuft die Relaxation weder in der Korngrenze noch im Korn notwendigerweise homogen. Dadurch können sich lokale Minima und Maxima in der elektrischen Feldverteilung ausbilden, die dann, wie beobachtet, entsprechend dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der kritischen Stromdichte (5.1) zu einer Abnahme der Korngrenzstromdichte entlang der Grenzfläche führen. Besonders in der Korngrenze darf die kritische Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  also nicht als unabhängige Größe verstanden werden. Vielmehr muss man  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  als vom elektrischen Feld abhängige Funktion  $j_{\perp}^{\text{kg}}(E(x))$  betrachten.

## 5.3 Der Einfluss von Messparametern

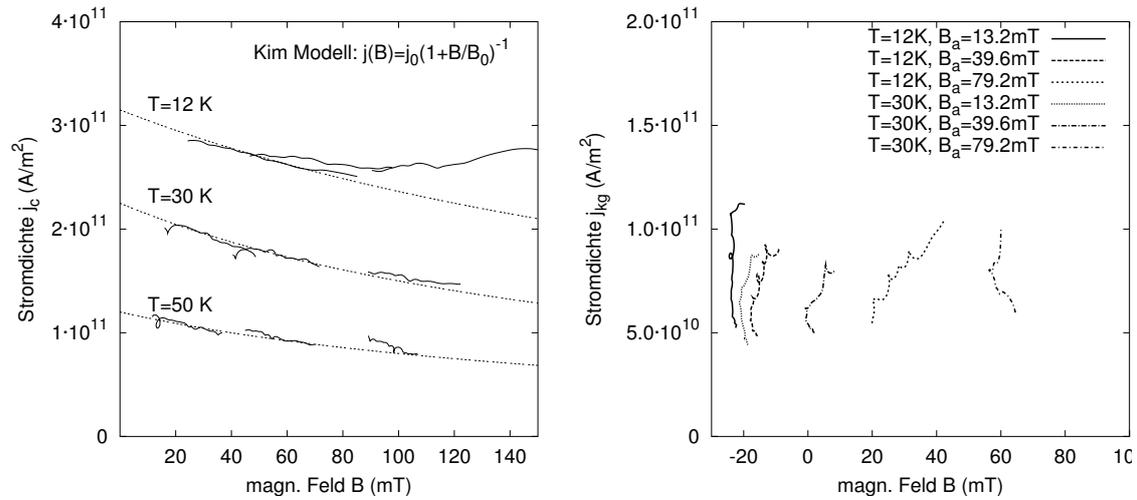
Um eine Aussage über die Vergleichbarkeit der hier vorgestellten Messungen mit anderen, in der Literatur veröffentlichten magneto-optischen Untersuchungen zu treffen, ist es wichtig, den Einfluss von Messparametern, wie z.B. die äußere oder lokale Feldstärke sowie die Probengeometrie, zu untersuchen.

### 5.3.1 Der Einfluss der Flussdichte

Im Allgemeinen bietet die Magneto-Optik mit ihrer guten Ortsauflösung die Möglichkeit eine lokale Abhängigkeit der Stromdichte von der magnetischen Flussdichte zu studieren. Hierzu werden für verschiedene Außenfelder  $B_a$  die lokalen  $j_c(x_0, y_0)$  Werte gegen die dazugehörigen Flussdichten  $B_z^{\text{lokal}}(x_0, y_0)$  aufgetragen. Besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $j_c(x_0, y_0)$  und der lokalen Feldstärke  $B_z^{\text{lokal}}(x_0, y_0)$ , so sollten die  $j(B)$ -Kurven für verschiedene Außenfelder bei gleicher Temperatur durch eine gemeinsame Funktion beschrieben werden können.

Die Feldabhängigkeit der intragranularen Stromdichte kann z.B. durch das Kim Modell beschrieben werden [116]. Hierbei ist entsprechend

$$j_c(B) = j_{c,0} \frac{1}{1 + B/B_0} \quad (5.2)$$



**Abb. 5.11:** Magnetische Feldabhängigkeit von  $j_c(B)$  und  $j_{\perp}^{kg}(B)$  bei variabler Temperatur. Es wurden für verschiedene Außenfelder  $B_a$  die lokalen  $j_c(x_0, y_0)$  Werte gegen die Flussdichten  $B_z^{lokal}(x_0, y_0)$  aufgetragen. Die intergranularen Stromdichten wurden an einer 4° Kippkorn-grenze gemessen.

eine Abnahme der Stromdichte zu höheren Feldern zu erkennen. Dabei beschreibt  $B_0$  eine Konstante die den Grad der Feldabhängigkeit bestimmt. Die kritische Stromdichte im Nullfeld ist durch  $j_{c,0}$  gegeben.

Abb. 5.11 zeigt über einen Temperaturbereich von 12 – 50 K eine gute Übereinstimmung der gemessenen Daten mit dem Kim Modell. Lediglich bei tiefen Temperaturen und Flussdichten über 100 mT ist eine Abweichung von der Theorie zu erkennen.

Für die intergranulare Stromdichte, die an einer 4° Kippkorn-grenze gemessen wurde, ergibt sich jedoch ein vollkommen anderes Bild. Durch den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Einfluss des elektrischen Feldes auf den Wert der lokalen intergranularen Stromdichte, ist eine statische Betrachtung des Zusammenhangs zwischen  $j_{\perp}^{kg}$  und  $B_z^{lokal}(x_0, y_0)$ , bei der das elektrische Feldkriterium für die Bestimmung der kritischen Stromdichte vernachlässigt wird, nicht mehr möglich. Eine Aussage über den lokalen Zusammenhang zwischen  $B$  und  $j$  kann damit im Falle der Korn-grenze nicht getroffen werden. Es fällt jedoch auf, dass der Mittelwert der kritischen Stromdichte sowohl für Außenfelder von 13 – 80 mT als auch für Temperaturen von 10 – 30 K weitgehend konstant bleibt. Im Gegensatz zu Untersuchungen an Korngrenzwinkeln  $\theta \leq 3^\circ$  [117] kann eine Erhöhung der intergranularen Stromdichte durch magnetisches Pinning (vgl. 4.4.2) für Korngrenzwinkel  $\theta \geq 4^\circ$  in dem experimentell zugänglichen Feldbereich ( $B_a < 200$  mT) nicht beobachtet werden. Die Ursache hierfür liegt in der stark zunehmenden magnetischen Entkopplung der aneinander grenzenden Körner im Übergangsbereich von  $4^\circ \geq \theta \geq 6^\circ$ .

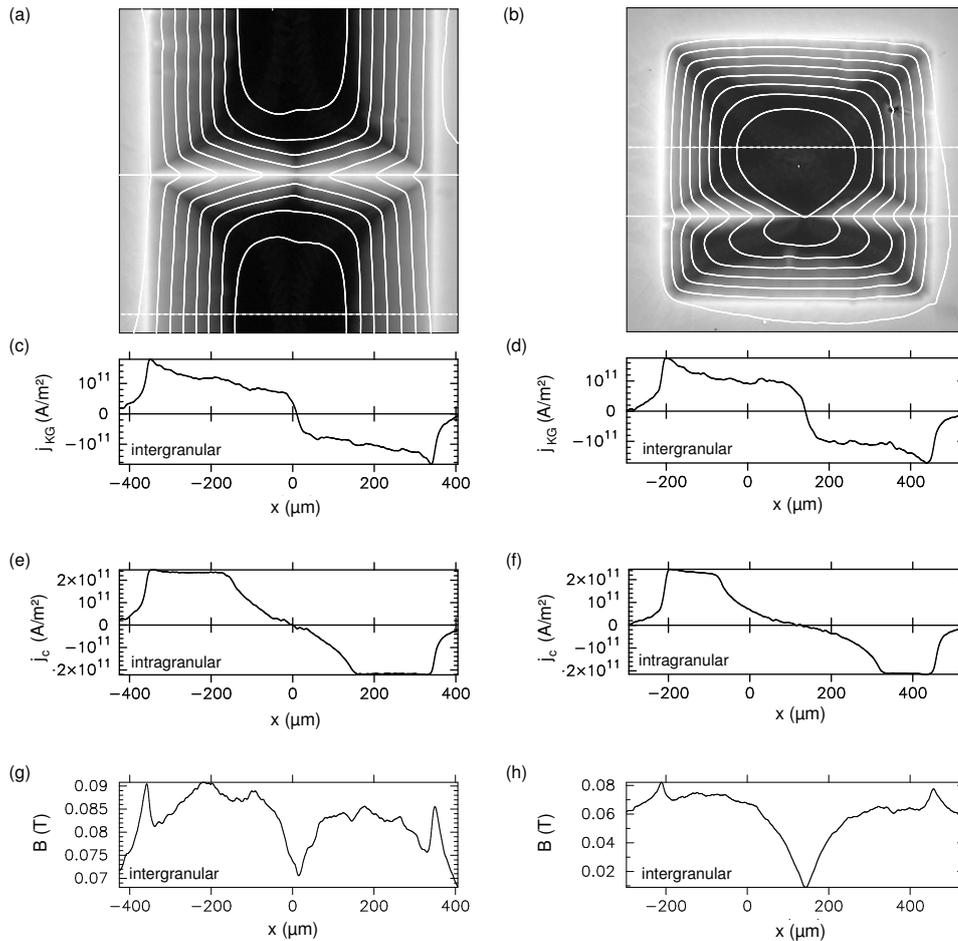
Für Temperaturen oberhalb von 50 K zeigt sich in diesem Zusammenhang ein vollständig anderes Bild. Es ist dann ein signifikantes Anwachsen der Stromdichte mit steigender lokaler Flussdichte  $B_z^{\text{lokal}}$  zu verzeichnen. Für eine weitergehende Diskussion dieses Aspektes sei jedoch auf Kap. 6 verwiesen.

### 5.3.2 Die Probengeometrie

Neben dem externen Magnetfeld ist ein weiterer wichtiger Parameter die Geometrie der untersuchten Proben. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels gesagt, verändert sich die Rolle der Flussverankerung in der Korngrenze beim Übergang von wenigen Mikrometer breiten Messbrücken, die in Transportmessungen verwendet werden, zu ausgedehnten Korngrenzen deutlich. Es stellt sich zusätzlich die Frage, ob es Unterschiede in der Stromverteilung gibt, wenn man die Breite des Messsteges beispielsweise zwischen  $300\ \mu\text{m}$  und  $1500\ \mu\text{m}$  variiert. Die vertikale Ausdehnung der untersuchten Probe kann neben der Breite ebenfalls einen Einfluss auf die Flussverteilung haben. So ist es denkbar, dass die Breite der Korngrenzstromdomäne, in der neben  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  auch eine Parallelkomponente  $j_{\parallel}$  existiert, einen Einfluss auf die Flussverteilung innerhalb der Korngrenze ausübt.

Abb. 5.12 zeigt die Fluss- und Stromdichteverteilung einer Yb-123 Probe mit einer  $3^\circ$  Kippkorngrenze. Es wird dabei ein Vergleich zwischen einer quadratischen und einer stegförmigen Probe vorgenommen. Die Kantenlänge der quadratischen Probe beträgt  $650\ \mu\text{m}$ . Der Steg besitzt eine Breite von  $750\ \mu\text{m}$  und ist 6 mm lang. Im Hinblick auf den Einfluss der Probengeometrie kann Yb-123 als identisch mit Y-123 angesehen werden.

Betrachtet man zunächst einmal die Graustufenverteilung der Flussdichte, so beobachtet man bei identischem Außenfeld  $B_a = 52.8\ \text{mT}$  für die stegförmige Geometrie ein schnelleres Flusseindringen entlang der Korngrenze. Es sei hierbei darauf hingewiesen, dass der Steg und das Quadrat aus demselben Yb-123 Film herausstrukturiert wurden, so dass Unterschiede in den supraleitenden Eigenschaften als Ursache ausgeschlossen werden können. Vielmehr deutet die geringere Eindringtiefe bei der quadratischen Probe auf Unterschiede bei den Geometrien hinsichtlich der lokalen Flussdichte hin. Untersucht man in diesem Zusammenhang einmal die Flussdichteverteilung im Außenraum, so findet man nahe der Probenkante eine Überhöhung der Flussdichte, die in der Kantenmitte ein Maximum aufweist. Die Flussdichteüberhöhung an den Probenkanten wird dabei in erster Linie durch die magnetischen Streufelder der in der Probe zirkulierenden supraleitenden Ströme verursacht. Das Maximum in der Mitte der Probenkante bildet sich geometriebedingt aus. Die Berechnung des lokalen Streufeldes erfolgt entsprechend dem Biot-Savartschen Gesetz (3.9) durch eine Integration über



**Abb. 5.12:** Fluss- und Stromdichteverteilung einer stegförmigen  $750\ \mu\text{m}$  breiten Yb-123 Probe und einer quadratischen Probe mit einer Kantenlänge von  $650\ \mu\text{m}$ . Der Korngrenzwinkel beträgt in beiden Fällen  $3^\circ$ . Bezüglich des Flusseindringens und der Stromverteilung weist Yb-123 keine Unterschiede zu Y-123 Proben auf. (c) bis (f) zeigen ein Profil der inter- und intragranulare Stromdichte, wohingegen in (g) und (h) die jeweiligen Flussverteilungen entlang der Korngrenze aufgetragen sind. Das externe Feld betrug bei beiden Messungen  $B_a = 52.8\ \text{mT}$ .

die supraleitenden Ströme innerhalb der entsprechenden Stromdomäne. Es ist leicht ersichtlich, dass die Integration in Verbindung mit der  $r^{-1}$  Abhängigkeit des magnetischen Streufeldes vom Abstand zur Probe in der Mitte der Probenkante, in der die Streufelder vom rechten und linken Halbraum herrühren, ein deutlich höheres Streufeld ergibt als in den Randbereichen, in denen die Streufelder lediglich von einem Halbraum (der probenzugewandten Seite) erzeugt werden. Es lässt sich weiterhin nachprüfen, dass das Maximum der Feldüberhöhung bei der stegförmigen Geometrie höher ausfällt als im Falle der quadratischen Probe und dadurch zu einer größeren lokalen Flussdichte am Schnittpunkt der Korngrenze mit der Probenkante führt. Bei einer lokalen Analyse anhand der Flussverteilungen aus Abb. 5.12 findet man für die quadratische Probe

näherungsweise 6 – 10 mT kleinere Flussdichten an der Probenkante als im Falle der stegförmigen Geometrie.

Durch die Unterschiede in der Flussdichte im Außenraum ist es verständlich, dass sich bei gleichem Feld  $B_a$  ebenfalls Unterschiede in der Flussverteilung entlang der Korngrenze einstellen. Man würde jedoch davon ausgehen, dass die Flussverteilungen abbildungsstreu sind, d.h. dass sich bei gleichem lokalem Feld im Außenbereich der Korngrenze eine identische Flussverteilung entlang der Grenzfläche einstellt. Es zeigt sich jedoch, dass bei der quadratischen Probe bei vergleichsweise großen Flussdichten über große Bereiche noch immer ein monotoner Abfall der Flussdichte in das Innere der Korngrenze zu beobachten ist (Abb. 5.12 (h)). In der Steggeometrie bilden sich dagegen bereits deutlich früher Maxima in den flusseingedrungenen Bereichen aus, die mit zunehmender Flussdichte zum Zentrum der Grenzfläche wandern (Abb. 5.12 (g)). Diese Maxima in der Flussdichte stehen in direktem Zusammenhang mit der Eindringtiefe des magnetischen Fluss in die jeweils benachbarten Stromdomänen. In Gl. (2.22) wurde die eindimensionale Eindringtiefe im Rahmen des Bean Modells vorgestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Eindringtiefe  $P$  linear mit der Probenbreite skaliert. Das heißt, aufgrund der geringeren Ausdehnung  $w$  der quadratischen Probe senkrecht zur Grenzfläche, ist hier ein geringeres Flusseindringen in der Korngrenzdomäne zu erwarten. Diese Breitenabhängigkeit wird besonders in Abb. 5.12 (b) deutlich. Hier liegt die Korngrenze nicht exakt in der Probenmitte, vielmehr wird das Quadrat in zwei unterschiedlich große Hälften geteilt. Dadurch werden in dieser Probe ober- und unterhalb der Korngrenze verschiedene laterale Ausdehnungen  $w_1$  und  $w_2$  der Korngrenzstromdomäne realisiert. Entsprechend dem linearen Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe  $P$  und  $w$  (2.22) fällt deshalb die Stromdomäne unterhalb der Korngrenze kleiner aus als oberhalb.

Im Gegensatz zur Flussverteilung findet man bei der Stromverteilung für die intergranulare Stromdichte nur geringfügige geometriebedingte Abweichungen. Die Abnahme der Korngrenzstromdichte entlang der Grenzfläche fällt bei der quadratischen Probe etwas geringer aus. Im Gegensatz dazu zeigt der in dieser Arbeit als  $j_{\perp}^{kg}$  definierte Wert der intergranularen Stromdichte, der sich im Außenbereich der Korngrenze einstellt, im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Probenlänge. Dadurch treten bei der Bestimmung der maximalen Korngrenzstromdichte keine Unterschiede zwischen der quadratischen und der stegförmigen Probe ähnlicher Breite auf.

Neben dem Einfluss der zur Korngrenze vertikalen Ausdehnung der Probe wurde außerdem die Fluss- und Stromverteilung in Abhängigkeit von der Probenbreite untersucht. Es wurden in diesem Zusammenhang aus einem Y-123 Film mit einer  $6^\circ$  Korngrenze drei Stege unterschiedlicher Breite herausstrukturiert. Die untersuchten Korn-

grenzen hatten eine Breite von  $300\ \mu\text{m}$ ,  $750\ \mu\text{m}$  und  $1300\ \mu\text{m}$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit von etwa 5-10% konnte dabei weder für die intra- noch für die intergranulare Stromdichte eine Veränderung beobachtet werden. Die für alle weiteren Untersuchungen standardmäßig verwendete Probenbreite von  $750\ \mu\text{m}$  bietet bei dem verwendeten Abbildungsobjektiv das beste Verhältnis aus Außenraumbreite und Vergrößerungsfaktor.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei ausgedehnten Proben die Geometrie eine untergeordnete Rolle spielt, wobei jedoch zu beachten ist, dass es bei besonders kleinen Proben und hohen Vergrößerungsfaktoren aufgrund optischer Effekte zu Fehlern in den Stromdichten kommen kann. Außerdem wird über die Länge senkrecht zur Korngrenze zunächst die Stärke der Feldüberhöhung im Außenraum beeinflusst, die das magnetische Feld am Schnittpunkt zwischen Probenkante und Korngrenze bestimmt und zudem die Größe der Korngrenzstromdomäne variiert. Beide Effekte haben einen sichtbaren Einfluss auf die Flussverteilung an der Korngrenze, jedoch nur einen sehr geringfügigen auf die Stromverteilung. Desweiteren zeigt sich anhand des hier vorgestellten Experiments noch einmal die Problematik bei einer orts aufgelösten Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Stromdichte  $j(x_0, y_0)$  und der lokalen Feldstärke  $B_z^{\text{lokal}}(x_0, y_0)$ . Durch die Variation der Geometrie konnte bei weitgehend konstanter Stromverteilung eine Veränderung der Feldverteilung induziert werden, so dass, wie in Abschnitt 5.3.1 diskutiert, in der Korngrenze kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Stromdichte und lokaler Feldstärke festgestellt werden kann.

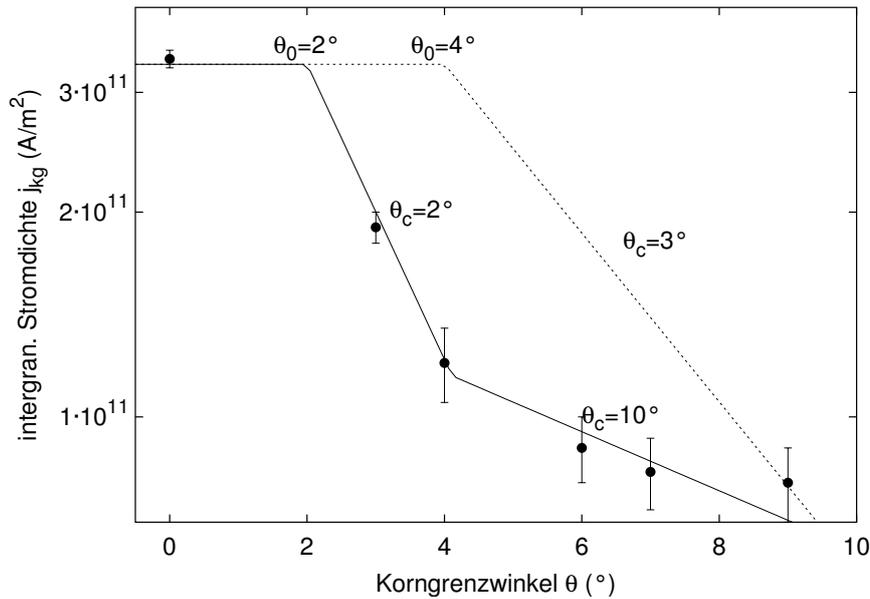
## 5.4 Abhängigkeit von $j_{\text{kg}}^{\perp}$ vom Korngrenzwinkel

Im bisherigen Teil dieses Kapitels wurden die Ausbildung des kritischen Zustandes und der Einfluss äußerer Parameter anhand ausgesuchter Bikristallproben diskutiert. Abschließend soll nun die Abhängigkeit der intergranularen kritischen Stromdichte vom Korngrenzwinkel in Magnetisierungsexperimenten behandelt werden.

In Abschnitt 4.4.2 wurde der aus Transportmessungen experimentell bestimmte exponentielle Zusammenhang

$$j_{\perp}^{\text{kg}}(\theta) = j_{\perp}^{\text{kg}}(\theta = 0) \exp\left(-\frac{\theta - \theta_0}{\theta_c}\right) \quad (5.3)$$

zwischen Korngrenzwinkel  $\theta$  und der kritischen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  vorgestellt. Dabei beschreibt  $\theta_0$  den Schwellenwinkel, für den erstmals eine Stromunterdrückung festgestellt werden kann.  $\theta_c$  ist die charakteristische Zerfallskonstante. Anhand von Transportmessungen konnten  $\theta_0$  und  $\theta_c$  zu  $4 - 5^\circ$  bzw.  $3 - 4^\circ$  bestimmt werden [10, 14, 16]. Aus



**Abb. 5.13:** Intergranulare kritische Stromdichte als Funktion des Korngrenzwinkels. Die Daten geben zum Teil Mittelwerte aus mehreren Messungen wieder. Die gestrichelte Linie gibt die Winkelabhängigkeit für  $j_{\perp}^{kg}$  nach Gl. (5.3) für die aus Transportmessungen bestimmten Parameter  $\theta_0 = 4^\circ$  und  $\theta_c = 3^\circ$  wieder. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an die experimentellen Daten der Magnetisierungsmessungen mit  $\theta_c = 2^\circ$  bzw.  $\theta_c = 10^\circ$ .

den in diesem Kapitel herausgearbeiteten Unterschieden zwischen dem kritischen Zustand in Transport- und in Magnetisierungsmessungen folgt daher die Frage, ob die gleichen Zusammenhänge in den magneto-optischen Untersuchungen wiedergefunden werden können.

Abb. 5.13 zeigt die Winkelabhängigkeit der intergranularen kritischen Stromdichte als Funktion vom Korngrenzwinkel. Die Annahme einer bei  $\theta_0 = 2^\circ$  einsetzenden Stromunterdrückung wurde aus magneto-optischen Untersuchungen von *J. Albrecht* an symmetrischen  $2^\circ[001]$  Kippkorngrenzen in Y-123 übernommen [118]. Zusätzlich ist der aus Transportmessungen bestimmte funktionale Zusammenhang zwischen  $j_{\perp}^{kg}$  und  $\theta$  für  $\theta_0 = 4^\circ$  und  $\theta_c = 3^\circ$  dargestellt.

Im Gegensatz zu Transportmessungen beobachtet man bei den hier dargestellten Magnetisierungsmessungen zunächst eine sehr starke Abnahme der Stromdichte mit zunehmendem Korngrenzwinkel. Bei Kippwinkeln größer  $4^\circ$  findet man dann einen Übergang zu einer schwächeren Winkelabhängigkeit von  $j_{\perp}^{kg}$ . Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die gemessenen intergranularen Stromdichten durch eine abschnittsweise

definierte Abklingkonstante

$$\theta_c(\theta) = \begin{cases} 2^\circ \pm 0.5^\circ & \text{für } \theta \leq 4^\circ, \\ 10^\circ \pm 0.5^\circ & \text{für } \theta > 4^\circ \end{cases} \quad (5.4)$$

zu beschreiben. Der vergleichsweise große Fehler im Bereich  $\theta \leq 4^\circ$  begründet sich hierbei aus der geringen Statistik der Proben und der Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Winkels  $\theta_0 = 2^\circ$  nach *J. Albrecht* [118]. Unabhängig von der exakten Größe der Werte für  $\theta_c$  bleibt der Übergang bei  $\theta = 4^\circ$  jedoch erhalten.

Ein Überlappen der Bereiche mit reduzierten supraleitenden Eigenschaften kann wegen dem mehrere Nanometer großen Abstand der Korngrenzversetzungen in diesem Winkelbereich als Ursache für die Variation in der Abklingkonstante weitgehend ausgeschlossen werden. Vielmehr bietet sich hier erneut die zuvor diskutierte Ausbildung des kritischen Zustandes als Erklärungsmodell an. Es zeigt sich, dass es im Bereich kleiner Korngrenzwinkel zunächst günstig ist, die beiden Körner durch eine deutliche Abnahme des elektrischen Feldes in der Korngrenze im Vergleich zum Korn stärker voneinander zu entkoppeln als dies im Transportexperiment beobachtet wird. Dadurch fällt das Feldkriterium, bei dem  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  bestimmt wird, gegenüber dem Kriterium für  $j_c$  zunächst schnell ab und führt bereits bei kleinen Korngrenzwinkeln zu einer starken Stromunterdrückung. Für größere Kippwinkel befindet sich die Korngrenze dann jedoch in einem weitgehend ausrelaxierten Zustand, so dass die Variation im elektrischen Feld mit dem Fehlorientierungswinkel geringer ausfällt. Als Resultat beobachtet man den beschriebenen Anstieg in der Abklingkonstante  $\theta_c$  für  $\theta > 4^\circ$ .

Es sei darauf hingewiesen, dass die abschnittsweise Beschreibung der Messergebnisse durch Gl. (5.3) und Gl. (5.4) nicht impliziert, dass für größere Korngrenzwinkel die intergranulare Magnetisierungsstromdichte über die Transportstromdichte steigt. Vielmehr ist eine Annäherung an die im Transportexperiment bestimmten Ströme denkbar. Der Winkelbereich  $\theta > 12^\circ$  ist jedoch für die Magneto-Optik wegen mangelnder Sensitivität in der Messung der magnetischen Flussdichten im Allgemeinen nicht mehr zugänglich, so dass diesbezüglich keine endgültige Aussage getroffen werden kann.

Zusätzlich zu der Änderung der Zerfallskonstante  $\theta_c$  kann im Magnetisierungsexperiment eine Stromunterdrückung bereits bei deutlich kleineren Winkeln  $\theta_0$  beobachtet werden, die, wie in Abb. 5.1 und 5.2 dargestellt, bei einem Kippwinkel von  $4^\circ$  bereits eine massive Beeinflussung der Stromverteilung bewirkt. Der kleinere Schwellenwinkel  $\theta_0$  in Magnetisierungsexperimenten bedeutet in diesem Zusammenhang nicht, dass in Transport- bzw. Magnetisierungsexperimenten unterschiedliche kritische Ströme erreicht werden können. Vielmehr gilt es wiederum zu beachten, dass sich gerade in der Korngrenze bei den beiden Messverfahren deutlich unterschiedliche elektrische Feld-

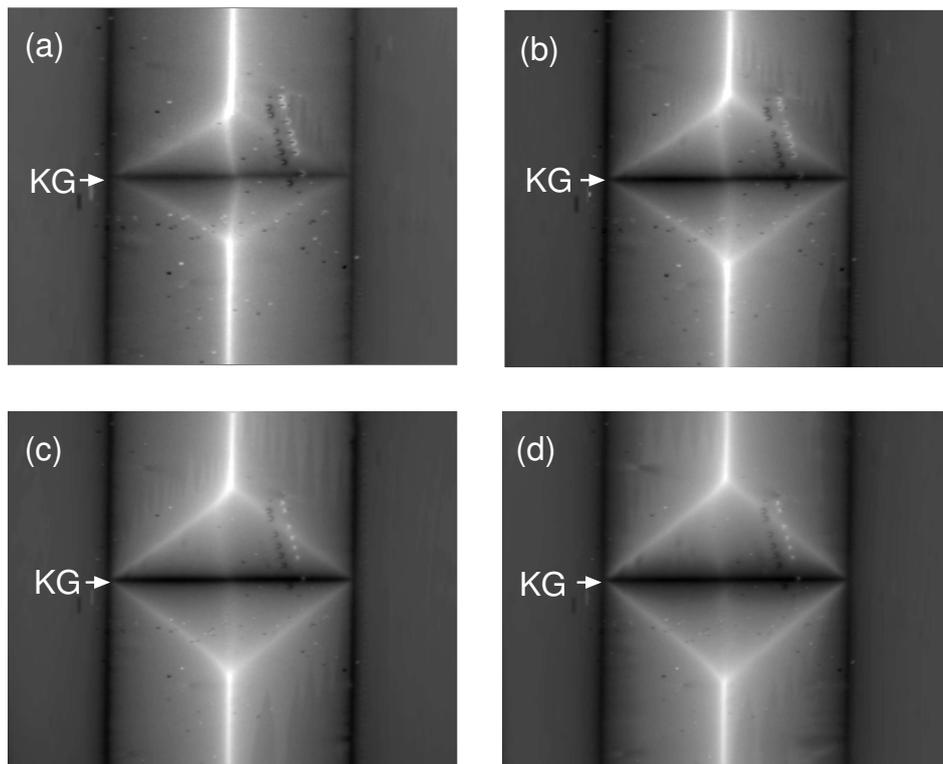
verteilungen ausbilden. Im Transportexperiment kann man davon ausgehen, dass durch den von außen vorgegebenen Transportstrom und die reduzierten supraleitenden Eigenschaften die Dissipation in der Korngrenze - dem Gebiet mit den schwächsten supraleitenden Eigenschaften - größer ist als im Korn. Das bedeutet, dass hier die intergranulare Stromdichte bei einem höheren Feldkriterium bestimmt wird als die intragranulare. Dadurch wird das Verhältnis aus  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  zu  $j_c$  positiv beeinflusst. Im Gegensatz dazu konnte im Rahmen der Diskussion der elektrischen Feldverteilung gezeigt werden, dass sich im Magnetisierungsexperiment aufgrund thermischer Relaxation in der Korngrenze ein Minimum im elektrischen Feld ausbildet. Dadurch wird hier  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  gegenüber  $j_c$  bei einem tieferen Feldkriterium berechnet, so dass sich das Verhältnis zu kleineren Werten verschiebt. So ist der aus magneto-optischen Untersuchungen bestimmte kleinere Schwellenwinkel  $\theta_0 = 2^\circ$  [118] im Vergleich zu  $\theta_0 = 4 - 5^\circ$  in Transportexperimenten [10, 14, 16] in jedem Fall qualitativ zu erklären.

## 6

## Temperaturabhängige Phänomene

Um ein klares Verständnis für die im Magnetisierungsexperiment zu beobachtenden Fluss- und Stromverteilungen in Kleinwinkelkorngrenzen zu entwickeln, wurde in Kap. 5 der kritische Zustand bei tiefen Temperaturen detailliert untersucht. Dabei konnten unter Berücksichtigung der makroskopischen Flussverteilung und Dissipationsmechanismen verschiedene Unterschiede zu Transportexperimenten aufgezeigt und eine Beschreibung des kritischen Zustandes im Magnetisierungsexperiment entwickelt werden. Um zunächst eine fundierte Grundlage für alle weiteren Untersuchungen zu schaffen, wurde dabei die Betrachtung auf Temperaturen von  $T = 8 - 30$  K eingeschränkt. In diesem Kapitel soll nun ergänzend die Temperaturabhängigkeit der Fluss- und Stromverteilung in dem mittels Magneto-Optik zugänglichen Bereich von  $8 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$  untersucht werden. Die Beschränkung auf Temperaturen  $T \leq 60 \text{ K}$  begründet sich in erster Linie in der Abnahme des magneto-optischen Kontrastes bei höheren Temperaturen, die eine exakte Auswertung der Daten oberhalb von 60 K erschwert.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden alle in einem abnehmenden äußeren Feld  $B_a^{\text{rest}}$  durchgeführt. Hierzu wurde zunächst eine maximale Flussdichte von  $B_{\text{max}} = 250 \text{ mT}$  angelegt, die bei Filmdicken um 300 nm auch bei 8 K noch ausreicht, um einen volleingedrunenen Zustand zu realisieren. Für die aufgenommenen Flussverteilungen wurde anschließend das Feld auf  $B_a^{\text{rest}}$  reduziert. Dies hat den großen Vorteil, dass temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden können, ohne für jede Tem-



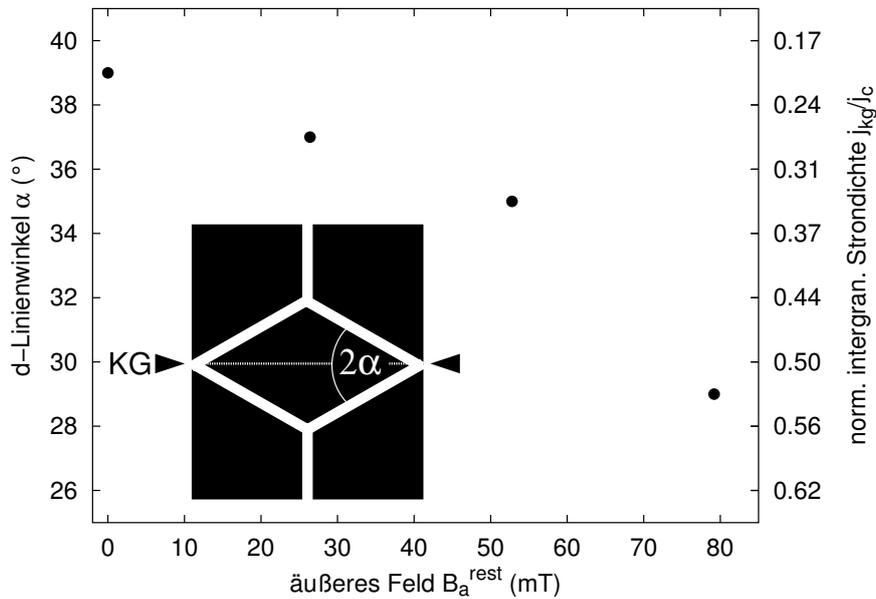
**Abb. 6.1:** Flussdichteverteilung in vollständig magnetisiertem Y-123 mit einer  $4^\circ$  Korngrenze bei variierendem Restfeld. Das zur vollständigen Magnetisierung angelegte Außenfeld war  $B_{\max} = 250 \text{ mT}$ . Während der Messung wurde ein Restfeld  $B_a^{\text{rest}}$  von (a)  $79.2 \text{ mT}$ , (b)  $52.8 \text{ mT}$ , (c)  $26.4 \text{ mT}$  und (d)  $0.0 \text{ mT}$  aufrecht erhalten.

peratur erneut einen unmagnetisierten, flussfreien Zustand realisieren zu müssen. Die Äquivalenz von teileingedrungenen und voll magnetisierten Zuständen wurde in diesem Zusammenhang bereits in Kap. 5 behandelt.

## 6.1 Flussverteilungen bei Temperaturen von 50 K

Abb. 6.1 zeigt eine Sequenz zur Flussdichteverteilung in einem vollständig magnetisierten Y-123 Dünnsfilm mit einer  $4^\circ$  Kippkorngrenze bei  $T = 50 \text{ K}$  und abnehmendem Restfeld  $B_a^{\text{rest}}$ .

Bei allen vier Flussverteilungen ist die für Bikristallproben typische rautenförmige  $d$ -Linienstruktur im Bereich der Korngrenze zu erkennen. Im Zentrum der Körner hat sich aufgrund der Flusslinienverankerung ein Maximum der Flussdichte ausgebildet, das in den magneto-optischen Bildern als heller Kontrast sichtbar ist. Im Gegensatz dazu läuft der magnetische Fluss bevorzugt aus der Korngrenze heraus und es stellt sich hier ein Minimum der Flussdichte ein. Bei genügend kleinen Außenfeldern kann es durch



**Abb. 6.2:**  $d$ -Linienwinkel und nach Gl. (6.1) berechnetes Stromdichteverhältnis als Funktion des Restfeld  $B_a^{\text{rest}}$  für die in Abb. 6.1 dargestellten Flussverteilungen eines Y-123 Dünnsfilmes mit einer  $4^\circ$  Korngrenze. Es handelt sich jeweils um voll aufmagnetisierte Proben in einem variablen externen Restfeld.

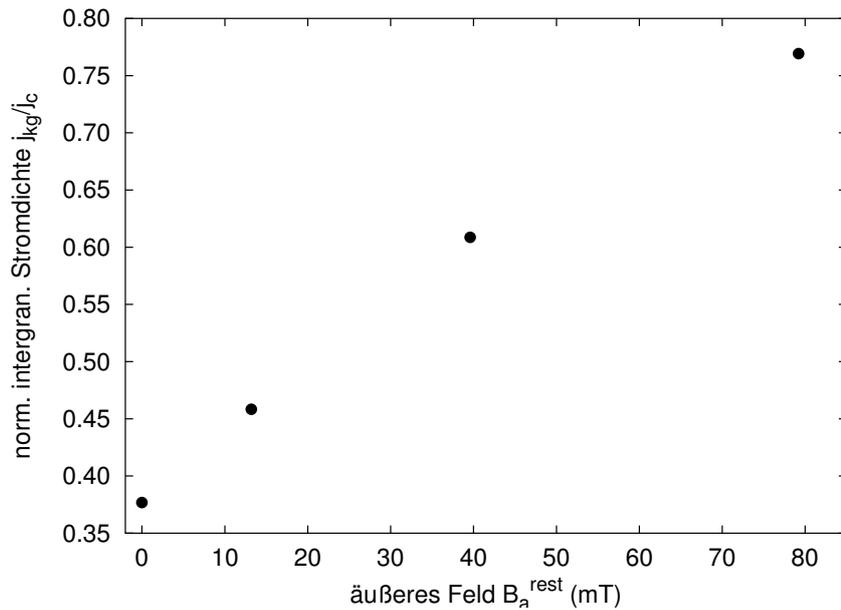
die Überlagerung mit den zum äußeren Feld antiparallel ausgerichteten magnetischen Streufeldern der intragranularen Ströme zu einem Vorzeichenwechsel der Flussdichte im Bereich der Korngrenze kommen.

Betrachtet man die  $d$ -Linienstruktur genauer, so fällt auf, dass der Winkel  $\alpha$  zwischen den  $d$ -Linien und der Korngrenze mit steigendem Feld abnimmt. Hierbei ist  $\alpha$  ein direktes Maß für das Verhältnis von inter- zu intragranularer Stromdichte. Anhand geometrischer Überlegungen kann gezeigt werden, dass zwischen dem Winkel  $\alpha$  und  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  näherungsweise der Zusammenhang

$$\cos(2\alpha) = \frac{j_{\perp}^{\text{kg}}}{j_c} \quad (6.1)$$

besteht [18]. Hierbei liefert Gl. (6.1) eine exakte Lösung nur für Stromverteilungen, wie sie mit  $j_c = \text{const}$  und  $j_{\perp}^{\text{kg}} = \text{const}$  aus dem Bean Modell hervorgehen. Sobald eine Ortsabhängigkeit der Stromdichte sowie eine Verbreiterung der  $d$ -Linien auftritt, gibt der  $d$ -Linienwinkel nur noch eine Näherungslösung für das Verhältnis der Stromdichten an. Dennoch ist die in Abb. 6.1 zu beobachtende Zunahme des  $d$ -Linienwinkels mit abnehmendem äußeren Restfeld  $B_a^{\text{rest}}$  ein modellunabhängiges Indiz für einen zunehmenden Quotienten  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$ .

In Abb. 6.2 ist die Entwicklung des  $d$ -Linienwinkels und das daraus berechnete

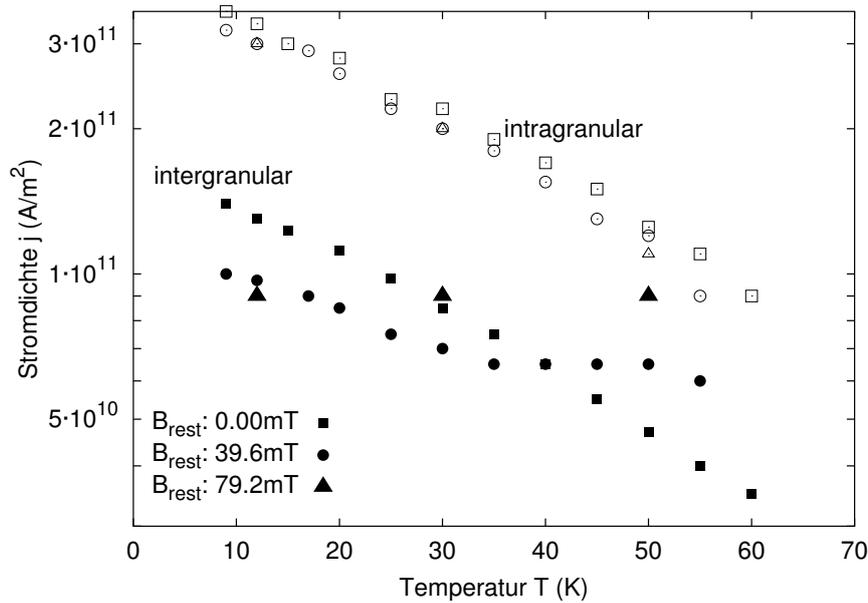


**Abb. 6.3:** Mittels Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes berechneter Quotient aus  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  und  $j_c$  als Funktion des externen Restfeldes  $B_a^{\text{rest}}$  in  $4^{\circ}$  [001] Y-123 Bikristallfilmen.

Verhältnis  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  an einer  $4^{\circ}$  Kippkorngrenze in Y-123 für die in Abb. 6.1 gezeigten Flussdichteverteilungen als Funktion des externen Restfeldes  $B_a^{\text{rest}}$  dargestellt. Es findet sich ein Anwachsen der normierten intergranularen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  um etwa einen Faktor 2.5. Hierbei ist es wichtig zu beachten, dass durch den Verlauf der Sinusfunktion, insbesondere dem Maximum von  $d/dx \cos(2x)$  bei  $\pi/4$ , gerade die Stromdichteberechnung bei  $d$ -Linienwinkeln nahe  $45^{\circ}$  zunehmend fehlerbehaftet ist.

Eine exakte Bestimmung der Stromdichten  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  und  $j_c$  wurde über die Inversion des Biot-Savartschen Gesetzes durchgeführt und liefert den in Abb. 6.3 dargestellten, korrigierten Quotienten  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  für externe Restfelder  $B_a^{\text{rest}}$  zwischen 0 mT und 80 mT. Im Großen und Ganzen zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, wie er in Abb. 6.2 aus dem  $d$ -Linienwinkel berechnet wurde. Jedoch ist das Verhältnis  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  zu höheren Werten verschoben und das Wachstum beschränkt sich auf eine Verdopplung von  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$ . Nichtsdestotrotz ist weiterhin eine massive Zunahme des über die Korngrenze transportierten Stromanteils zu verzeichnen.

Einerseits stellt sich hierbei die Frage, was zu dieser Veränderung führt. Andererseits ist es interessant zu wissen, inwieweit der Anstieg von  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  einer realen Verbesserung der intergranularen Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  entspricht oder lediglich durch eine überproportionale Abnahme der intragranularen Stromdichte  $j_c$  hervorgerufen wird.

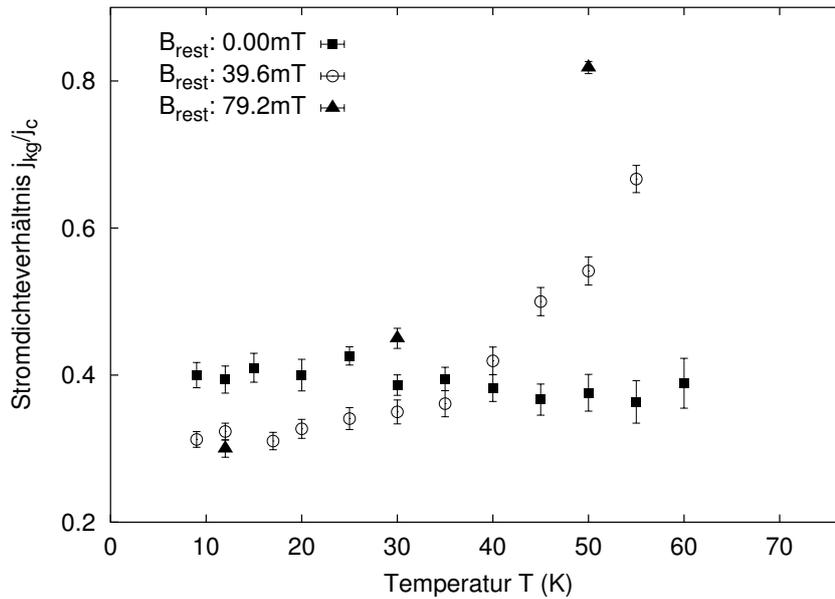


**Abb. 6.4:** Temperaturabhängige kritische Stromdichte von vollständig magnetisierten  $4^\circ[001]$  Y-123 Filmen in verschiedenen externen Restfeldern  $B_a^{\text{rest}}$ . Hierbei stehen die gefüllten Symbole für intergranulare und die offenen für intragranulare Stromdichten.

## 6.2 Temperatur- und feldabhängige Stromdichte

Um eine Aussage über die tatsächliche Entwicklung von  $j_\perp^{\text{kg}}(T, B)$  und  $j_c(T, B)$  treffen zu können, wurden temperaturabhängige Messungen an vollständig magnetisierten ( $B_a^{\text{max}} \approx 200 \text{ mT}$ )  $4^\circ[001]$  Y-123 Filmen in Restfeldern  $B_a^{\text{rest}}$  von 79.2 mT, 39.6 mT und 0.0 mT durchgeführt.

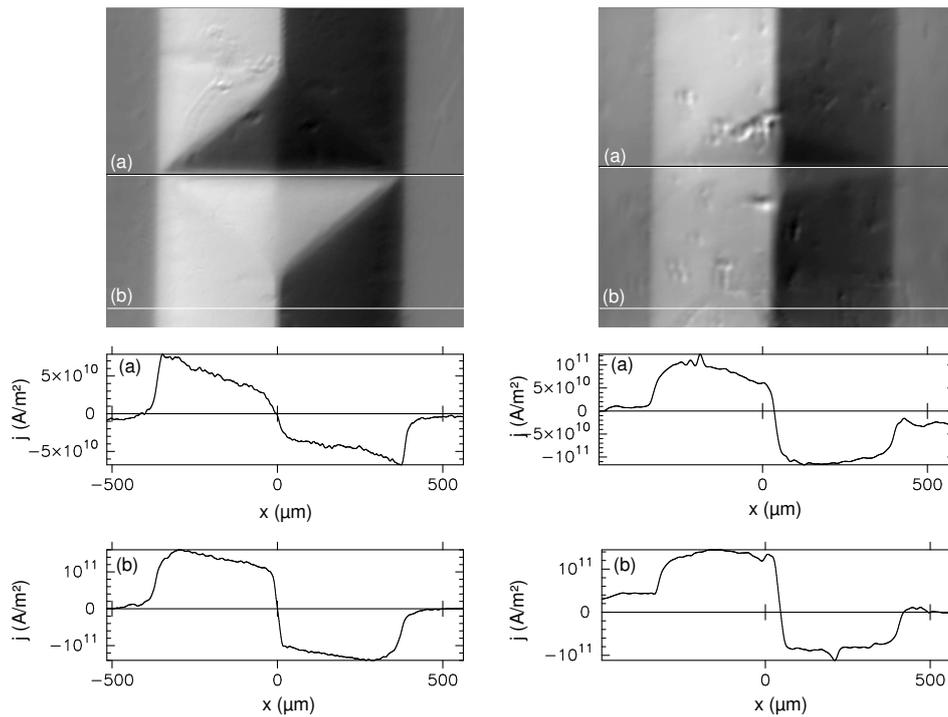
Der Temperaturverlauf von inter- und intragranularer Stromdichte für die drei verschiedenen Restfelder ist in Abb. 6.4 zusammengefasst. Eine Analyse der intragranularen Stromdichte  $j_c$  zeigt eine nahezu exponentielle Abnahme der Stromdichte zwischen 8 K und 60 K. Im remanenten Zustand, d.h. bei einem Außenfeld  $B_a^{\text{rest}} = 0 \text{ mT}$ , zeigt die intergranulare Stromdichte über die  $4^\circ$  Korngrenze einen identischen Temperaturverlauf, so dass, wie in Abb. 6.5 gezeigt, ein konstantes Verhältnis aus  $j_\perp^{\text{kg}}$  und  $j_c$  über den gesamten Temperaturbereich besteht. Im Gegensatz hierzu findet man bei endlichen Restfeldern eine Sättigung der intergranularen Stromdichte, deren Einsetzen sich mit wachsendem  $B_a^{\text{rest}}$  zu tieferen Temperaturen verschiebt. Bei einem äußeren Feld  $B_a^{\text{rest}} \approx 80 \text{ mT}$  ist in diesem Zusammenhang erstaunlicherweise keine Abnahme der intergranularen Stromdichte zwischen 12 K und 50 K zu verzeichnen. Damit verbunden ist eine signifikante Zunahme von  $j_\perp^{\text{kg}}/j_c$  bis zu einem Wert von 0.8 bei 50 K und  $B_a^{\text{rest}} \approx 80 \text{ mT}$ .



**Abb. 6.5:** Bruchteil der über die Korngrenze fließenden Stromdichte als Funktion der Temperatur und des Restfeldes eines vollständig magnetisierten  $4^\circ[001]$  Y-123 Filmes.

Hinsichtlich der Frage nach einer realen Verbesserung der intergranularen Stromdichte im Vergleich zum remanenten Zustand ( $B_a^{\text{rest}} = 0 \text{ mT}$ ) lässt sich für Temperaturen  $T \leq 35 \text{ K}$  eine Abnahme von  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  mit zunehmendem Außenfeld  $B_a^{\text{rest}}$  feststellen. Erst oberhalb von  $35 \text{ K}$  liegen die intergranularen Stromdichten bei nicht verschwindendem Restfeld höher als im remanenten Zustand. Bei Temperaturen  $T \geq 50 \text{ K}$  ist die intergranulare Stromdichte im Vergleich zur intragranularen schließlich so weit angewachsen, dass mehr als 80% des im Korn fließenden Stromes auch über die Korngrenze transportiert werden können. Wie in der Stromverteilung in Abb. 6.6 sichtbar wird, stellt die Korngrenze in diesem Fall ein sehr geringes Hindernis für den Stromtransport dar und ist in den Graustufendarstellungen nur noch schwach zu erkennen. Die im Allgemeinen in bikristallinen Filmen an der Korngrenze zu auftretende rautenförmige  $d$ -Linienstruktur ist nahezu verschwunden und es existiert lediglich eine  $d$ -Linie in der Mitte des Steges, welche die Bereiche mit entgegengesetzter Stromrichtung voneinander trennt. Die Stromverteilung entlang der Korngrenze im Falle von  $B_a^{\text{rest}} \approx 80 \text{ mT}$  zeigt ebenfalls nicht mehr die für Korngrenzen typische und in Kap. 5 ausführlich diskutierte Reduktion der Stromdichte in der Mitte der Grenzfläche. Dies ist ein weiteres Zeichen für die deutlich verbesserte Kopplung der beiden Körner, die zu einer Abnahme der zur Korngrenze parallelen Stromkomponente und den damit verbundenen Streufeldefekten in der Korngrenzdomäne führt (siehe dazu Kap. 5.1.2).

Bei der Suche nach einer Erklärung für die verbesserten intergranularen Transport-



**Abb. 6.6:** Graustufenverteilung der Stromdichte eines vollständig magnetisierten  $4^\circ[001]$  Y-123 Dünnsfilms im remanenten Zustand (links) und bei einem Restfeld  $B_a^{\text{rest}} \approx 80 \text{ mT}$  (rechts). Die Messtemperatur beträgt  $50 \text{ K}$ .

eigenschaften der vollständig magnetisierten Y-123 Proben bei hohen Temperaturen und Außenfeldern bis zu  $B_a^{\text{rest}} = 80 \text{ mT}$  könnte man zunächst, wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, auf ein zusätzliches Verankerungspotential durch magnetische Flusslinien–Flusslinien Wechselwirkung schließen. Ein deutlicher Widerspruch für diese Vermutung ist jedoch die Tatsache, dass die intergranulare Stromdichte für Temperaturen  $T \leq 35 \text{ K}$  zunächst mit steigendem Außenfeld abnimmt. Aus dem inversen Zusammenhang zwischen der magnetischen Wechselwirkungsenergie  $E_{\text{ww}}$  und der Londonschen Eindringtiefe  $\lambda_{\text{ab}}$  (siehe Gl. (2.16)) geht hervor, dass bei steigender Temperatur und damit wachsender Eindringtiefe eine Abnahme der magnetischen Flusslinienverankerung zu erwarten ist. Damit sollte dieser Effekt bei tiefen Temperaturen am höchsten ausfallen und kann nicht alleine für die verbesserten Transporteigenschaften bei Temperaturen oberhalb von  $35 \text{ K}$  verantwortlich gemacht werden.

Vielmehr scheint es sinnvoll, die zuvor herausgearbeiteten Merkmale des kritischen Zustandes im Magnetisierungsexperiment in die Betrachtung mit einzubeziehen. Im Gegensatz zum Transportexperiment, bei dem sich eine signifikante Stromunterdrückung erst ab Korngrenzwinkeln von  $\theta_0 = 4 - 5^\circ$  einstellt, tritt in Magnetisierungsexperimenten bei tiefen Temperaturen eine Unterdrückung der intergranularen Stromdichte

bereits bei Winkeln über  $2^\circ$  auf. Durch die fehlende Zwangsbedingung eines externen Transportstromes können sich die Induktionsströme frei in der Probe einstellen, so dass ein dissipationsarmer Zustand aufgebaut wird. Bei hohen Temperaturen treten nun aber einige Unterschiede in den mikroskopischen Größen auf, die für die selbstkonsistente Flussverteilung innerhalb der gesamten Probe eine wichtige Rolle spielen. Diese sollen im weiteren Verlauf herausgearbeitet werden.

Bedingt durch die geringeren Stromdichten, die sich bei hohen Temperaturen in der Probe einstellen, fallen die mit der Parallelkomponente  $j_{\parallel}$  in der Korngrenzdomäne verbundenen Streufelder geringer aus. Es ist zwar möglich, dass diese geringeren Felder zu einer Umverteilung der Flussdichte in einem makroskopischen Bereich um die Korngrenze herum führen, die besonders bei hohen äußeren Flussdichten an Bedeutung gewinnt, ein lokaler Zusammenhang zwischen dem magnetischen Fluss  $B_z(x_0, y_0)$  und der entsprechenden Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}(x_0, y_0)$  kann, wie in Abschnitt 5.3.1 dargestellt, für die intergranularen Ströme jedoch nicht hergestellt werden. Eine Verbesserung der Korngrenzkopplung durch eine temperaturabhängige Veränderung der magnetischen Flussverankerung kann deshalb ausgeschlossen werden. Die Veränderung in der makroskopischen Flussdichteverteilung innerhalb der gesamten Korngrenzdomäne wird jedoch sicherlich einen Einfluss auf das Verhältnis aus  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  und  $j_c$  haben. In direkter Verbindung dazu steht auch die Temperaturabhängigkeit der beteiligten dynamischen Größen. Die unterschiedlich weit relaxierten Zustände in Korn und Korngrenze als Ursache für eine Variation in  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  sind bereits mehrfach angesprochen worden. Bedenkt man in diesem Zusammenhang, dass beide Gebiete für lange Zeiten einem Gleichgewichtszustand entgegenlaufen, so sollte für große Zeiten  $t = t_{\text{gg}}$  für die elektrischen Felder  $E_{\text{KG}}/E_{\text{Korn}} = 1$  gelten. Durch eine Zunahme der Relaxationsgeschwindigkeiten für Korn und Korngrenze mit steigender Temperatur kann davon ausgegangen werden, dass  $t_{\text{gg}}$  bei hohen Temperaturen bereits früher erreicht wird. Dadurch nähern sich die elektrischen Feldkriterien, bei denen  $j_{\perp}^{\text{kg}}$  und  $j_c$  bestimmt werden, mit steigender Temperatur nach und nach an. Unter Berücksichtigung des streng nichtlinearen Zusammenhangs zwischen  $E$  und  $j$  kann diese Tatsache zu einem Anstieg von  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  führen. Ein weiterer Aspekt ist die bei der Darstellung des kritischen Zustandes beschriebene Kanalisation der Flusslinien im Schnittpunkt von Korngrenze und Probenkante. In Kap. 5.2 wurde zwischen der beschleunigten, zur Grenzfläche streng parallel ausgerichteten Bewegung der Flusslinien im Randbereich der Korngrenze und dem zur Probenmitte hin zunehmendem Abfließen von Flusslinien in die benachbarten Domänen unterschieden. Da bei hohen Temperaturen sowohl die lokale Flussdichte in der Korngrenze als auch die Gradienten in  $B_z$  stark reduziert sind, scheint es möglich, dass gerade im Zentrum der Korngrenze der magnetische Fluss nicht mehr bevorzugt in die angrenzenden Stromdomänen ausweicht. Durch eine verstärkte Parallelbewegung der Flusslinien zur Grenzfläche wird in diesem

Bereich ebenfalls ein ähnliches elektrisches Feldkriterium wie in den Randbereichen der Korngrenze realisiert. Dadurch kommt es zu einer Abnahme der Stromunterdrückung zur Korngrenzmitte und zu einem Anstieg des Verhältnis aus inter- zu intragranularer Stromdichte.

Der temperatur- und feldabhängige Anstieg der intergranularen Stromdichte darf also nicht als Widerspruch zu Messungen bei 8 K verstanden werden. Vielmehr deutet er auf einen Übergang von einem Zustand, bei dem die intergranulare Stromdichte und das entsprechende elektrische Feld durch intragranulare Streufelder dominiert werden, auf einen durch die lokalen supraleitenden Eigenschaften der Korngrenze bestimmten Zustand hin. Hierbei verschiebt sich der Schwellenwinkel  $\theta_0$  für einsetzende Stromunterdrückung von  $2^\circ$  in Richtung größerer Winkel und nähert sich damit dem aus Transportmessungen bestimmten Wert von  $\theta_0 = 4 - 5^\circ$  an. Aus diesem Grund stellt die hier untersuchte  $4^\circ[001]$  Korngrenze in Y-123 für den intergranularen Stromtransport bei hohen Temperaturen auch im Magnetisierungsexperiment nur noch ein kleines Hindernis dar.

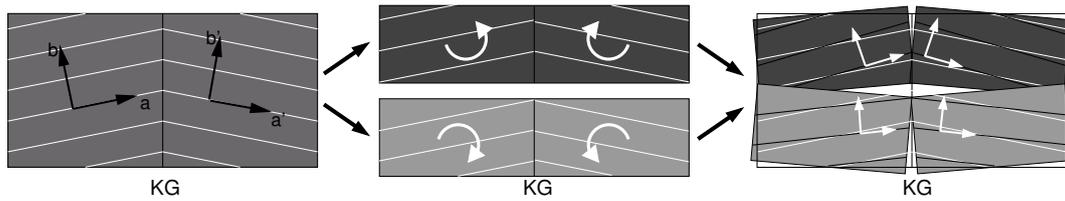
# 7

## Wachstumsinduzierte Verbesserung der Korngrenzkopplung

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln grundlegende Experimente zum Verständnis des Stromtransports in bikristallinen Y-123 Dünnschichten vorgestellt wurden, wendet sich der folgende Teil dieser Arbeit der Frage zu, inwieweit eine Manipulation der zuvor diskutierten Eigenschaften möglich ist. Die Verbesserung der intergranularen Stromdichte ist vom technischen Standpunkt aus gesehen immer von großem Interesse. Aber auch in der Grundlagenforschung spielt die Manipulation von Korngrenzeigenschaften eine wichtige Rolle. Gerade durch die Kombination aus gezielter Veränderung struktureller oder elektronischer Eigenschaften mit einer detaillierten Analyse der supraleitenden Parameter lässt sich oftmals viel über die beteiligten Mechanismen lernen.

Korngrenzen mit maßgeschneiderten Eigenschaften wurden in der Vergangenheit für eine Vielzahl von Experimenten zu grundlegenden Fragen der Hochtemperatursupraleitung eingesetzt [119, 120, 97] und sind auch für die Realisierung von supraleitenden, elektronischen Bauteilen von Interesse [121, 122].

In diesem Kapitel werden wachstumsinduzierte Veränderungen der Mikrostruktur der Korngrenze hinsichtlich ihres Einflusses auf die supraleitenden Eigenschaften untersucht. Dazu wurden in Ergänzung zu SrTiO<sub>3</sub> (STO) Bikristallsubstraten texturierte, bikristalline Nickelsubstrate mit Korngrenzwinkeln zwischen 0° – 16° als Epitaxiever-



**Abb. 7.1:** Modifikation der Korngrenzgeometrie durch Manipulation der Kornstruktur. Hier dargestellt ist der Übergang von einer homogenen Korngrenze zu einer Parallelschaltung von zwei Korngrenzen halber Breite, deren Missorientierungswinkel um  $\pm\delta\phi$  vom Substratwinkel  $\theta$  abweicht.

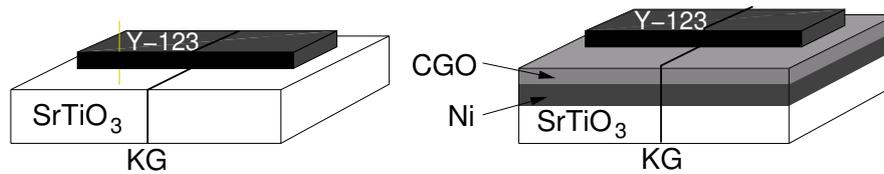
mittler für das Y-123 Wachstum verwendet. Der genaue Aufbau der verwendeten Substrate wird nach einer kurzen Einführung in die Thematik der wachstumsinduzierten Veränderung von Korngrenzstrukturen beschrieben. Der zentrale Punkt dieses Kapitels ist der Vergleich der Transporteigenschaften von Y-123 auf herkömmlichen SrTiO<sub>3</sub> Bikristallen mit Filmen, die auf einer veränderten Substratoberfläche abgeschieden wurden [93].

## 7.1 Modell der Parallelschaltung von Korngrenzen

In Abschnitt 4.4.2 wurde bereits angesprochen, dass für eine mikroskopische Analyse des Stromtransports über Korngrenzen die Facettierung der Grenzfläche in die Beschreibung einbezogen werden muss. An dieser Stelle wurde jedoch darauf verwiesen, dass der Effekt aufgrund der kleinen Facettenlänge auf einer mesoskopischen Skala vernachlässigt werden kann. Induziert man nun allerdings bewusst eine Kornstruktur in der supraleitenden Schicht mit einer Abweichung  $\delta\phi$  von der planaren Textur des Substrates, so ist in Abhängigkeit von der Korngröße ein Einfluss des lokalen Korngrenzwinkels auf den gemittelten Korngrenzstrom denkbar.

Im einfachsten Fall kann man eine Aufteilung der Korngrenze mit dem Kippwinkel  $\theta$  in zwei Bereiche annehmen, d.h. die benachbarten Körner werden in jeweils zwei Bereiche aufgeteilt, die um einen Winkel  $\pm\delta\phi$  gegenüber der vom Substrat vorgegebenen Orientierung der a- und b-Achsen verdreht sind (Abb. 7.1). Dadurch ergibt sich eine Teilung der Grenzfläche und es entsteht eine Parallelschaltung von zwei Korngrenzen mit dem Winkel  $\theta + \delta\phi$  und  $\theta - \delta\phi$ . Berechnet man hierfür aus dem exponentiellen Zusammenhang zwischen Korngrenzwinkel und intergranularer Stromdichte (4.4) den Quotienten  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$ , so ergibt sich aus

$$j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\theta - \delta\phi - \theta_0}{\theta_c}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\theta + \delta\phi - \theta_0}{\theta_c}\right) \quad (7.1)$$



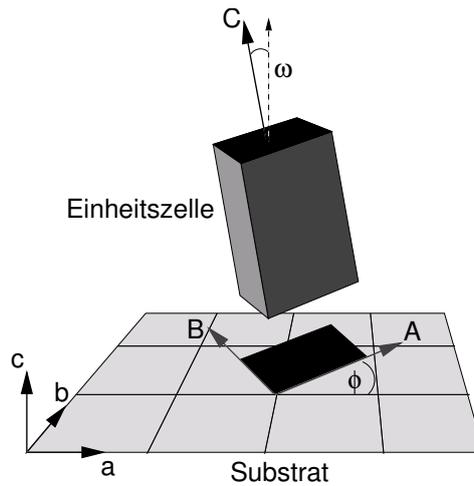
**Abb. 7.2:** Schematische Darstellung der verwendeten Bikristallsubstrate für die Modifikation der Korngrenzenmikrostruktur. Links dargestellt ist das herkömmliche System mit einem  $\text{SrTiO}_3$  Substrat und rechts das Schichtsystem aus  $\text{SrTiO}_3$  Substrat mit einer epitaktischen Nickelschicht und einer dünnen Gadolinium dotierten  $\text{CeO}_2$  (CGO) Pufferschicht als Diffusionsbarriere.

eine Zunahme der gemittelten Korngrenzstromdichte von  $j_{\perp}^{\text{kg}} = 0.36 \cdot j_c$  für die reine  $4^\circ$  Korngrenze auf  $j_{\perp}^{\text{kg}} = 0.57 \cdot j_c$  im Falle einer Parallelschaltung mit zusätzlicher Texturverbreiterung. Dabei wurden die aus magneto-optischen Untersuchungen bestimmten Parameter  $\theta_0 = 2^\circ$  und  $\theta_c = 2^\circ$  für einen Korngrenzwinkel  $\theta = 4^\circ$  sowie eine Variationsbreite von  $\delta\phi = \pm 2^\circ$  angenommen.

## 7.2 Texturierte Ni-CGO Substrate

Um einen derartigen Einfluss der Korngrenzstruktur auf die intergranulare Stromdichte zu untersuchen, wurden texturierte Nickelsubstrate auf  $\text{SrTiO}_3$  (STO) Bikristallen mit Korngrenzwinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $16^\circ$  hergestellt. In einer Hochvakuum-Sputterdepositionsanlage wurden dazu bei einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar Ni(100) Schichten auf STO Substraten abgeschieden [123]. Die Depositionstemperatur für epitaktisches Wachstum betrug  $T_{\text{Ni}} = 300^\circ\text{C}$ . Die Schichtdicken lagen alle bei näherungsweise  $d_{\text{Ni}} = 800$  nm. Um eine Kontamination der Y-123 Schichten mit Nickel zu verhindern, wurde eine zusätzliche Pufferschicht aus Gadolinium (10 at%) dotiertem  $\text{CeO}_2$  (CGO) als Diffusionsbarriere auf den Nickelschichten abgeschieden [123]. Die Temperatur für das Wachstum der etwa 300 nm dicken CGO Lagen betrug  $T_{\text{CGO}} = 450^\circ\text{C}$ . Auf diesem Schichtsystem, das mit Ni-CGO bezeichnet werden soll, wurden anschließend Y-123 Filme bei Standardbedingungen hergestellt. Abb. 7.2 zeigt eine schematische Darstellung der untersuchten Schichtstrukturen.

Um ein detailliertes Bild über die Textur der Schichten zu erhalten, wurde jede Probe mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Charakterisierung der planaren Ausrichtung der Einheitszelle (*in-plane* Textur) geschah über die Auswertung der Röntgenreflexbreite bei einer Rotation der Probe um die  $\phi$ -Achse ( $\phi$ -scan). Es wurden weiterhin Rocking Kurven (Rotation um die  $\omega$ -Achse) aufgenommen, die eine Information



**Abb. 7.3:** Schemazeichnung zur Textur in dünnen Schichten. Die Winkel  $\phi$  und  $\omega$  stellen eine Rotation der Einheitszelle bezüglich der durch das Substrat definierten Raumrichtungen dar.

über die Orientierung der  $c$ -Achse bezüglich der Substratnormalen (*out-of plane* Textur) liefern. Die Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe werden dabei mit  $\phi_{\text{FWHM}}$  für den  $\phi$ -scan und  $\omega_{\text{FWHM}}$  für die Rocking Kurve bezeichnet und beschreiben die mittlere Abweichung der Kornorientierung von einer einkristallinen Struktur. In Abb. 7.3 ist die untersuchte Drehung der Einheitszelle bezüglich der Substratachsen dargestellt.

Die Auswertung der Texturmessungen für die Ni, CGO und Y-123 Schichten aller in dieser Studie untersuchten Proben ist in Tab. 7.1 zusammengefasst. Zunächst einmal zeigt sich, dass die Nickel Schichten epitaktisch auf den STO Substraten aufgewachsen sind und sich eine scharfe Textur in der (a,b)-Ebene ausgebildet hat. Im Gegensatz hierzu kann in den CGO Schichten eine deutliche Abnahme der Textur sowohl in der Ebene ( $\langle \phi_{\text{FWHM}}^{\text{CGO}} \rangle = 3.86^\circ$ ) als auch senkrecht dazu ( $\langle \omega_{\text{FWHM}}^{\text{CGO}} \rangle = 2.34^\circ$ ) festgestellt werden. Während sich die  $c$ -Achse in den Y-123 Filmen wieder parallel zur Substratnormalen ausrichtet ( $\langle \omega_{\text{FWHM}}^{\text{Y-123}} \rangle \approx 0.4^\circ$ ), pflanzt sich die planare Drehung der Einheitszelle um eine

**Tab. 7.1:** In- ( $\phi_{\text{FWHM}}$ ) und out-of plane ( $\omega_{\text{FWHM}}$ ) Textur für Ni, CGO und Y-123 auf  $\text{SrTiO}_3$  Bikristallsubstraten mit verschiedenem Korngrenzwinkel  $\theta_{\text{KG}}$ .

| $\theta_{\text{KG}}$ | $\phi_{\text{FWHM}}^{\text{Ni}}$ | $\phi_{\text{FWHM}}^{\text{CGO}}$ | $\omega_{\text{FWHM}}^{\text{CGO}}$ | $\phi_{\text{FWHM}}^{\text{YBCO}}$ | $\omega_{\text{FWHM}}^{\text{YBCO}}$ |
|----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| $3^\circ$            | $\leq 0.3^\circ$                 | $3.6^\circ$                       | $2.2^\circ$                         | $4.4^\circ$                        | $\approx 0.4^\circ$                  |
| $4^\circ$            | $\leq 0.3^\circ$                 | $4.2^\circ$                       | $2.5^\circ$                         | $5.3^\circ$                        | $\approx 0.4^\circ$                  |
| $6^\circ$            | $\leq 0.3^\circ$                 | $3.4^\circ$                       | $2.3^\circ$                         | $4.7^\circ$                        | $\approx 0.4^\circ$                  |
| $12^\circ$           | $\leq 0.3^\circ$                 | $4.2^\circ$                       | $2.3^\circ$                         | $5.5^\circ$                        | $\approx 0.4^\circ$                  |
| $16^\circ$           | $\leq 0.3^\circ$                 | $3.9^\circ$                       | $2.4^\circ$                         | $5.3^\circ$                        | $\approx 0.4^\circ$                  |

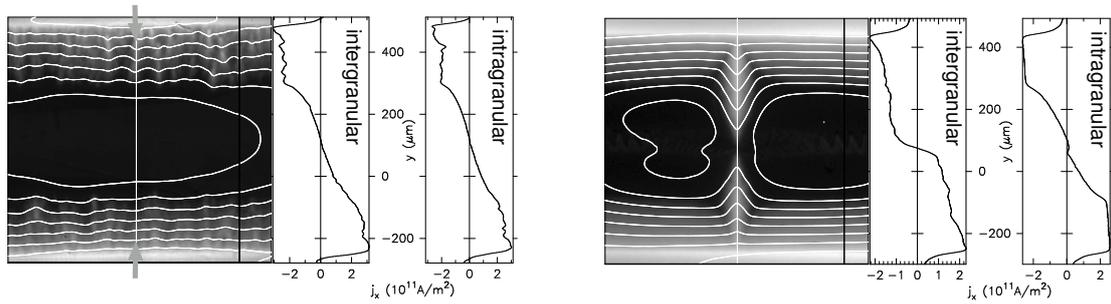
zur Substratoberfläche senkrechte Achse von der CGO Schicht in den Y-123 Film fort ( $\langle \phi_{\text{FWHM}}^{\text{CGO}} \rangle = 5.04^\circ$ ). Es ist also ein c-Achsen orientiertes, granulares Wachstum der Y-123 Schicht auf dem Ni-CGO Substrat zu beobachten. Die dabei in das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  übertragene Kornstruktur weist eine mittlere Verdrehung der Körner innerhalb der Ebene gegen das Substrat von  $\delta\phi = \pm 2.5^\circ$  auf. Eine Bestimmung der Korngrößen konnte leider nicht durchgeführt werden, jedoch wurden in *Eyidi et al.* [124] mittels Transmissionselektronenmikroskopie 20 – 50 nm große Körner in  $\text{CeO}_2$  Pufferschichten auf texturierten Nickelbändern gefunden. Auch hier konnte eine Abweichung der Kornorientierung in Bezug auf das Nickelsubstrat von ungefähr  $3^\circ$  festgestellt werden.

Um die in dieser Studie auftretenden Strukturen sprachlich klar voneinander zu unterscheiden, werden die durch die ausgedehnte Bikristallkorngrenze getrennten Bereiche im Folgenden als Makrokörner bezeichnet. Im Gegensatz dazu heißen die durch die Textur der CGO Schicht induzierten, kleinen Körner Mikrokörner. Es besteht also eine Granularität in den Makrokörnern, die durch die Mikrokörner verursacht wird.

### 7.3 Fluss- und Stromverteilung in Y-123 auf bikristallinen Ni-CGO Substraten

In Abb. 7.4 und Abb. 7.5 ist die Fluss- und Stromdichteverteilung in Y-123 auf einem Ni-CGO bzw. STO Substrat für zwei ausgewählte Korngrenzwinkel dargestellt. Während auf dem STO Substrat mit einem Kippwinkel von  $3^\circ$  eine Unterdrückung der Stromdichte in Form eines bevorzugten Flusseindringens entlang der Korngrenze und dem damit verbundenen Abknicken der Stromlinien klar zu erkennen ist (siehe Abb. 7.4 (rechts)), kann für Y-123 auf dem  $3^\circ[001]$  Ni-CGO Substrat keine Stromunterdrückung entlang der Korngrenze beobachtet werden. Man findet deshalb kein Anzeichen für ein präferentielles Flusseindringen in die Korngrenze (Abb. 7.4 (links)). Auch eine Berechnung der intra- und intergranularen Stromdichten, die für das  $3^\circ[001]$  STO Substrat ein Verhältnis von  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c = 0.65$  liefert, zeigt keine Stromunterdrückung entlang der Korngrenze auf Ni-CGO und damit  $j_{\perp}^{\text{kg}}(3^\circ \text{ Ni-CGO}) = j_c(3^\circ \text{ Ni-CGO})$ .

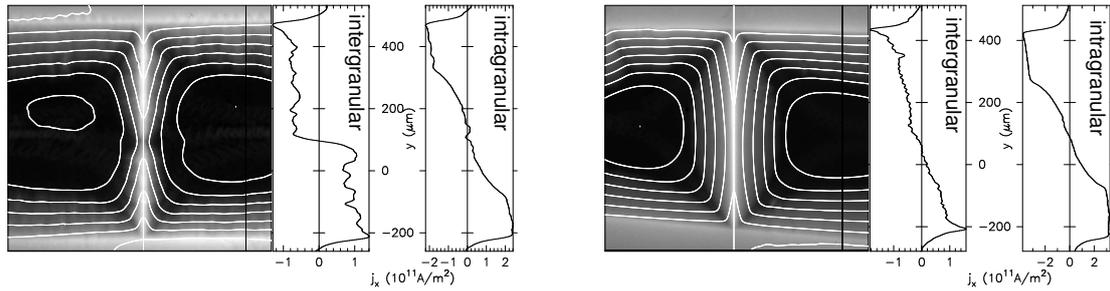
Auffallend ist jedoch das granulare Flusseindringen im Y-123 auf dem Ni-CGO Substrat. Die raue Struktur der Flussfront gleicht Flussverteilungen in Y-123, wie sie auf granularen Substraten zur Herstellung von supraleitenden Bandleitern beobachtet werden können. Als Beispiel sei in diesem Zusammenhang das mittels Ionenstrahl zwangstexturierte Yttrium stabilisierte Zirkonoxid (YSZ) genannt, bei dem Korngrößen von etwa 100 nm auftreten. Verwendet man YSZ als Substratmaterial für die Y-123 Deposition, so sind ähnliche granulare Strukturen in der Flussfront bei der magneto-



**Abb. 7.4:** Vergleich der Fluss- und Stromdichteverteilung für eine  $3^\circ$  Korngrenze in Y-123 auf Ni-CGO (links) und STO (rechts). Die Position der Korngrenze auf dem Ni-CGO Substrat ist durch Pfeile markiert. Die während der Messung angelegten Außenfelder betragen  $B_a = 39.6 \text{ mT}$  (Ni-CGO) und  $B_a = 46.2 \text{ mT}$  (STO).

optischen Abbildung der Y-123 Schichten zu erkennen [125]. Dies kann als weiteres Indiz für die durch das CGO induzierte Kornstruktur in der Y-123 Schicht gewertet werden. In diesem Zusammenhang findet man, wie für granulare Y-123 Filme üblich, eine etwa zwanzigprozentige Abnahme der intragranularen kritischen Stromdichten von  $j_c \approx 3.3 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$  auf STO Einkristallsubstraten zu  $j_c \approx 2.6 \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$  auf den Ni-CGO Substraten. Hierbei ist zu beachten, dass mit der intragranularen Stromdichte im Y-123 auf Ni-CGO an dieser Stelle eine über die in den beiden Probenhälften existierende, mikroskopische Kornstruktur gemittelte Stromdichte gemeint ist. Im Gegensatz dazu wird der Strom, der über die vom STO Bikristall induzierte makroskopische Korngrenze fließt als intergranulare Stromdichte bezeichnet.

Die Fluss- und Stromverteilung einer  $6^\circ$  Korngrenze in Y-123 auf Ni-CGO und STO ist in Abb. 7.5 dargestellt. Das bevorzugte Flusseindringen entlang der  $6^\circ$  Korngrenze in Y-123 auf STO wie auch auf dem Ni-CGO Substrat zeigt eine deutliche Unterdrückung der intergranularen gegenüber der intragranularen Stromdichte für beide Proben. Jedoch ist auch hier bereits in der Flussdichteverteilung eine bessere Kopplung der Körner im Falle des Ni-CGO Substrats zu verzeichnen. Auf dem STO Substrat sind die beiden Körner elektrisch weitgehend von einander entkoppelt, so dass der magnetische Fluss bereits bei kleinen Feldern die gesamte Korngrenze füllt und anschließend, wie an den Probenrändern, kissenförmig in das Innere der Makrokörner eindringt. Im Y-123 auf Ni-CGO erkennt man dagegen auch bei einer  $6^\circ$  Korngrenze noch immer eine deutliche Abschirmung des magnetischen Flusses entlang der Korngrenze. Daraus resultiert das für starke Korngrenzkopplung charakteristische Flussdichteminimum im Zentrum der Korngrenze und ein eher  $B$ -förmiges Flusseindringen in die angrenzenden Makrokörner. Auch die Orientierung der Stromlinien innerhalb der Korngrenzdomäne deutet eine größere intergranulare kritische Stromdichte auf dem Ni-CGO Substrat an.

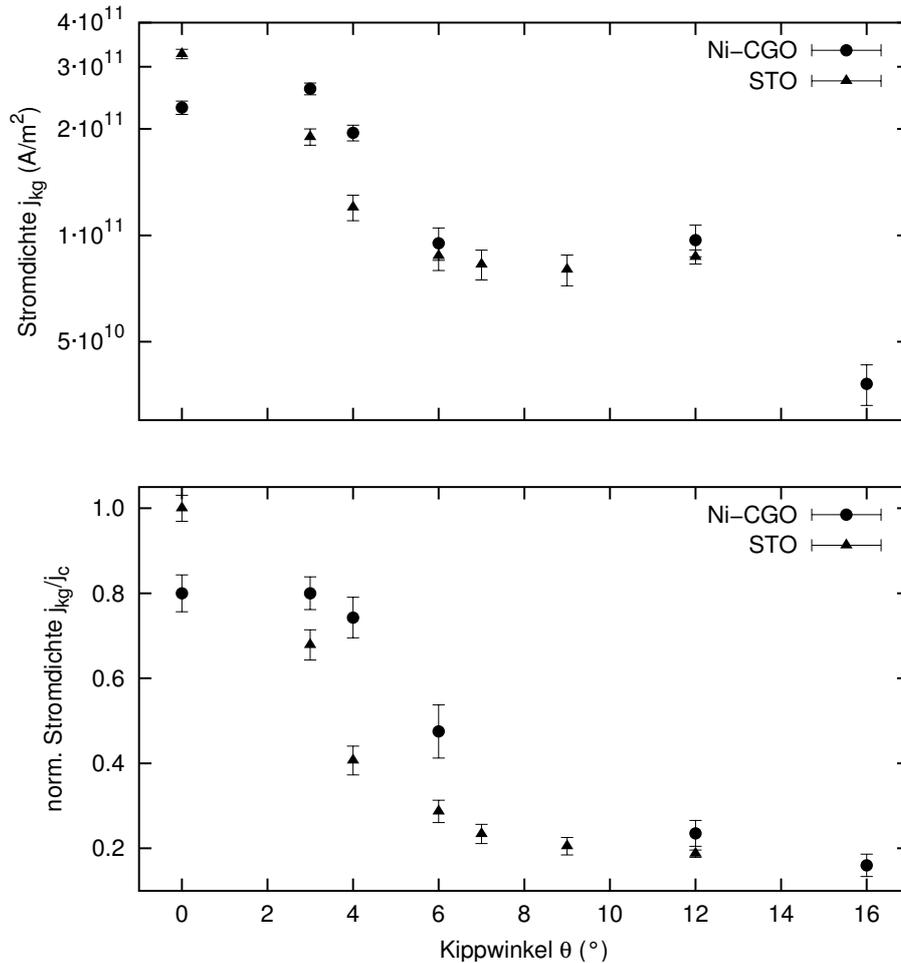


**Abb. 7.5:** Vergleich der Fluss- und Stromdichteverteilung für eine  $6^\circ$  Korngrenze in Y-123 auf Ni-CGO (links) und STO (rechts). Die Außenfelder waren  $B_a = 29.6 \text{ mT}$  (Ni-CGO) und  $B_a = 42.2 \text{ mT}$  (STO).

Eine Zusammenfassung aller in dieser Studie untersuchten Proben findet sich in Abb. 7.6. Dabei sind sowohl die Beträge der intergranularen Stromdichten als auch die auf  $j_c$  normierten Werte dargestellt. Bei der Normierung der Daten wurde insbesondere berücksichtigt, dass die intragranulare Stromdichte für Y-123 auf texturiertem Ni-CGO ungefähr 80% der in Y-123 auf STO gemessenen Stromdichte entspricht. Die normierten Daten sind insofern vorteilhaft, da die Normierung auf die jeweilige intragranulare Stromdichte eine Verzerrung der Winkelabhängigkeit aufgrund von Qualitätsunterschieden in den einzelnen Proben minimiert. Die auffallend hohe kritische Stromdichte für einen Kippwinkel von  $12^\circ$  auf STO besitzt nur eine begrenzte Aussagekraft, da die untersuchten Bikristalle auch in ihren mechanischen Eigenschaften Auffälligkeiten gezeigt haben und eine zu den übrigen Proben vergleichbare Substratqualität nicht gewährleistet werden kann. Aus diesem Grund wird der entsprechende Datenpunkt von den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

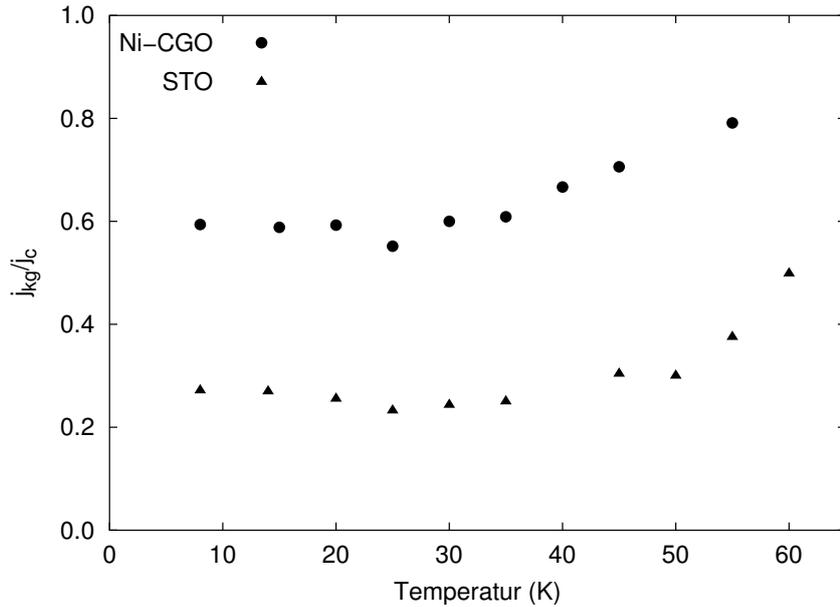
Durch den kleineren Mittelwert in der intragranularen Stromdichte für Y-123 auf Ni-CGO fällt die absolute Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften etwas geringer aus als im Falle der normierten Stromdichten. Eine Verbesserung der intergranularen Stromdichte ist jedoch in beiden Darstellungen für alle untersuchten Korngrenzwinkel zu beobachten. Besonders in dem Übergangsbereich von starker zu schwacher Korngrenzkopplung zwischen  $4^\circ$  und  $8^\circ$  tritt eine massive Verbesserung der Korngrenzeigenschaften auf.

Bei der Herstellung von supraleitenden Bandleitern für die technische Anwendung kann aufgrund der dort verwendeten Substratmaterialien, wie z.B. Nickel- oder Stahlbänder, eine gewisse Granularität in den Supraleiterschichten nicht vermieden werden. Die Möglichkeit, die intergranulare Stromdichte durch das Einführen von Kornstrukturen auf unterschiedlichen Längenskalen zu verbessern, ist deshalb auch unter ei-



**Abb. 7.6:** Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichte in Y-123 auf STO bzw. Ni-CGO Bikristallsubstraten.

nem anwendungsorientierten Blickwinkel von Interesse. Da für viele Anwendungen die Arbeitstemperatur jedoch bei 77 K – dem Siedepunkt von flüssigen Stickstoff – liegt, ist es wichtig, dass die verbesserten Korngrenzeigenschaften auch bei höheren Temperaturen erhalten bleiben. Die normierte kritische Stromdichte für eine 6° Korngrenze in Y-123 auf Ni-CGO bzw. STO als Funktion der Temperatur ist in Abb. 7.7 dargestellt. Durch die Abnahme des magneto-optischen Kontrastes bei hohen Temperaturen ist eine orts aufgelöste Abbildung der Stromdichte bei Temperaturen oberhalb von 60 K leider nicht mehr möglich. Wie in der Grafik zu erkennen ist, bleibt die Zunahme der normierten Stromdichte bis zu einer Temperatur von 60 K allerdings vollständig erhalten, so dass man davon ausgehen kann, dass dies bei 77 K ebenso der Fall sein wird. Die Zunahme des Quotienten aus inter- und intragranularer Stromdichte mit steigender Temperatur, die für beide Proben gemessen wird, wurde bereits in Kap. 6.2 behandelt



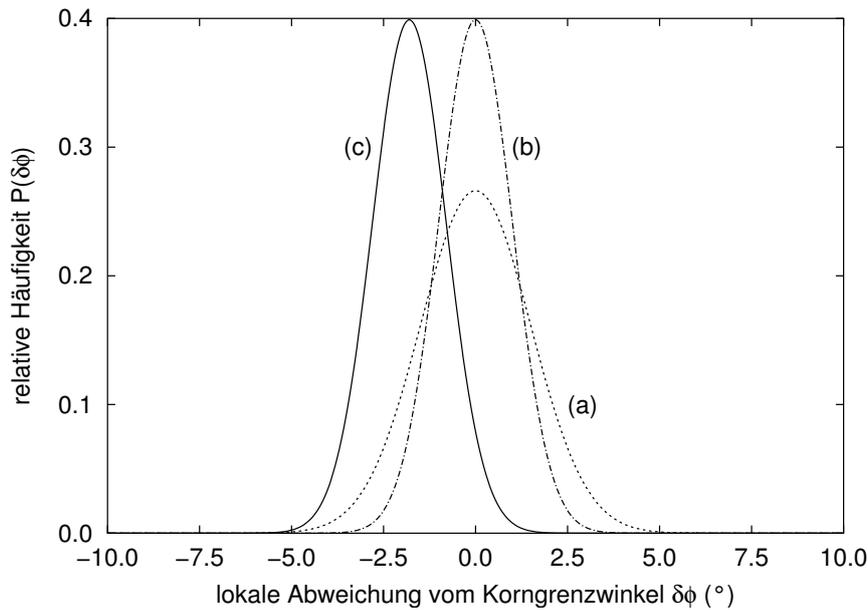
**Abb. 7.7:** Temperaturabhängigkeit der normierten Stromdichte  $j_{\perp}^{kg}/j_c$  für Y-123 auf Ni-CGO und STO 6° Bikristallsubstraten.

und ist auf einen temperaturabhängigen Übergang bei der Ausbildung des kritischen Zustandes zurückzuführen.

## 7.4 Vergleich der Ergebnisse mit dem Modell

In Abschnitt 7.1 wurde das Modell für die Parallelschaltung von Korngrenzen vorgestellt. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der intergranularen Stromdichte über eine makroskopische Korngrenze möglich ist, wenn in die aneinander grenzenden Körner eine Textur mit einer kleineren Korngröße als die Länge der Bikristallkorngrenze eingebracht wird. In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Daten nun mit dem Modell verglichen werden. Um die Modellrechnungen zu vereinfachen, werden als experimentelle Daten die dimensionslosen, normierten Stromdichten aus Abb. 7.6 zu Grunde gelegt.

Für eine beliebige Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\delta\phi)$  der mikroskopischen Abweichung  $\delta\phi$  vom Korngrenzwinkel  $\theta$  des STO Bikristalls kann der lokale Korngrenzwinkel unter Betrachtung der Texturverteilung durch  $\theta + \delta\phi$  beschrieben werden. Es ergibt sich daraus als Erweiterung der in Gl. (4.4) dargestellten Winkelabhängigkeit der folgende integrale Zusammenhang zwischen der kritischen Stromdichte  $j_{\perp}^{kg}$  und dem Korn-



**Abb. 7.8:** Verteilungsfunktion der lokalen Abweichung  $\delta\phi$  vom Korngrenzwinkel  $\theta$ . (a) zeigt die aus dem Quadrat der Texturverteilung berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte der lokalen Winkelabweichung  $\delta\phi$  vom Bikristallwinkel  $\theta$ . In (b) ist die im Modell verwendete um  $\delta\phi = 0^\circ$  symmetrische Verteilung der Orientierung der Mikrokörner mit einer Halbwertsbreite von ungefähr  $2.5^\circ$  dargestellt. Im Gegensatz dazu nimmt (c) eine bevorzugte Drehung der Körner in Richtung der Korngrenze an, so dass der lokale Korngrenzwinkel auf nahezu der gesamten Breite der Korngrenze verringert wird.

grenzwinkel  $\theta$ :

$$j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\theta + \delta\phi - \theta_0}{\theta_c}\right) P(\delta\phi) d(\delta\phi). \quad (7.2)$$

Anhand der Röntgenuntersuchungen konnte die Halbwertsbreite der Texturverteilung der Mikrokörner in der Y-123 Schicht in Bezug auf die vom STO Substrat vorgegebene Orientierung der a- und b-Achse zu  $\phi_{\text{FWHM}} \approx 5^\circ$  bestimmt werden. Bei einer gaussförmigen Verteilung der Mikrokornorientierung ist die Halbwertsbreite  $\phi_{\text{FWHM}}$  durch

$$\phi_{\text{FWHM}} = \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sigma \quad (7.3)$$

mit der Standardabweichung  $\sigma$  der Verteilungsfunktion verknüpft. Nimmt man an, dass die Orientierungseinstellung der Mikrokörner zu beiden Seiten der Korngrenze unabhängig voneinander erfolgt, so stellt das Quadrat der Texturverteilung die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(\delta\phi)$  der lokalen Abweichung  $\delta\phi$  vom Korngrenzwinkel  $\theta$  dar. Dabei beträgt die Halbwertsbreite dieser Verteilungsfunktion  $\delta\phi_{\text{FWHM}} = 3.5^\circ$  bzw.  $\sigma = 1.5^\circ$ .

Für die Berechnung der Winkelabhängigkeit der Stromdichte im Rahmen des hier vorgestellten Modells soll mit

$$P(\delta\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\delta\phi + \delta\phi_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.4)$$

und

$$\sigma = 1^\circ$$

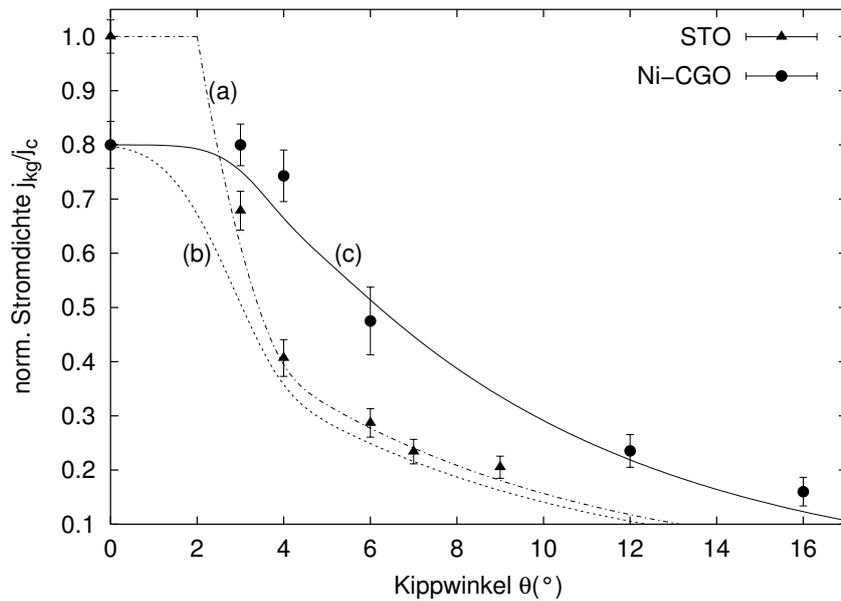
eine gaussförmige Verteilung der lokalen Abweichung vom Korngrenzwinkel mit einer Halbwertsbreite  $\delta\phi_{\text{FWHM}} \approx 2.5^\circ$  angenommen werden (vgl. Abb. 7.8 (a)). Für  $\delta\phi_0 = 0^\circ$  beschreibt Gl. (7.4) eine um die Substratorientierung symmetrische Orientierungsverteilung der Mikrokörner. In diesem Fall entspricht der über die Breite der Grenzfläche gemittelte Korngrenzwinkel dem Fehlorientierungswinkel  $\theta$  des Bikristallsubstrates. Es ist jedoch zu beachten, dass unter Umständen ein kleinerer, mittlerer Korngrenzwinkel als Folge einer Vorzugsorientierung der Mikrokörner entlang der Korngrenze auftritt, die mit einer niedrigeren Grenzflächenenergie verbunden ist und somit den energetisch günstigeren Zustand darstellt. Im Modell entspricht dies einer Verschiebung der Verteilungsfunktion zu negativen Winkeln ( $\delta\phi_0 > 0^\circ$ ). Neben der um Null symmetrischen Winkelverteilung wurde in diesem Zusammenhang die um  $\delta\phi_0 = 1.8^\circ$  verschobene Gaussverteilung für die Berechnung der winkelabhängigen Stromdichte untersucht.

Abb. 7.9 (b) zeigt die mittels Gl. (7.2) und der in Abb. 7.8 (b) dargestellten Verteilungsfunktion  $P(\delta\phi)$  berechnete Winkelabhängigkeit der Stromdichte für Y-123 auf den texturierten Ni-CGO Substraten. Dabei wurde wie bei der Darstellung der Messergebnisse in Abb. 7.6 die intragranulare Stromdichte der Proben auf Ni-CGO entsprechend dem Verhältnis  $j_c^{\text{Ni-CGO}}/j_c^{\text{STO}}$  auf 0.8 normiert. Dadurch stellt die Zunahme der Stromdichte auf Ni-CGO eine absolute Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften dar. Der im Modell verwendete Schwellenwinkel beträgt  $\theta_0 = 2^\circ$ . Es wurde außerdem wie in Kap. 5.4 eine abschnittsweise definierte Zerfallskonstante  $\theta_c$  mit

$$\theta_c(\theta) = \begin{cases} 2^\circ & \text{für } \theta \leq 4^\circ, \\ 7^\circ & \text{für } \theta > 4^\circ. \end{cases} \quad (7.5)$$

angenommen. Hierbei begründet sich die im Vergleich zu Kap. 5.4 kleinere Abklingkonstante  $\theta_c$  für  $\theta > 4^\circ$  durch die gewählte Normierung, bei der die intergranulare kritische Stromdichte auf die intragranulare Stromdichte der jeweiligen Probe normiert wird, um die Streuung der Daten durch eine Schwankung der experimentell bestimmten Stromdichten zu minimieren.

Die Ergebnisse der Referenzmessungen an Y-123 Filmen auf STO Bikristallsubstraten wurden in Analogie zu Kap. 5.4 mit einer einfachen Exponentialfunktion der Form



**Abb. 7.9:** Vergleich der mittels Magneto-Optik gemessenen Winkelabhängigkeit der Stromdichte von Y-123 auf STO und Ni-CGO Bikristallsubstraten mit dem Modell der Parallelschaltung von Korngrenzen. Die Referenzdaten auf den STO Substraten wurden entsprechend Kap. 5.4 abschnittsweise mit einer Exponentialfunktion beschrieben (a). In (b) wurde die in Abb. 7.8 (b) dargestellte statistische Verteilung der lokalen Winkelabweichung  $-1.5^\circ < \delta\phi < 1.5^\circ$  angenommen. (c) zeigt das Modell für eine bevorzugte Orientierung der Mikrokörner, wie sie in Abb. 7.8 (c) dargestellt ist.

$$j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c(\theta) = \exp\left(-\frac{\theta - \theta_0}{\theta_c}\right) \quad (7.6)$$

und der in Gl. (7.5) definierten winkelabhängigen Zerfallskonstante  $\theta_c$  beschrieben.

Es zeigt sich, dass, sofern man an der Definition von  $\theta_c$  festhält, die in Abb. 7.8 (b) dargestellte, um  $\delta\phi = 0^\circ$  symmetrische Verteilung der Mikrokornorientierung nicht in der Lage ist, die im Experiment beobachtete Verbesserung der intergranularen Stromdichte auf Ni-CGO zu erklären. Gerade im Bereich  $0^\circ \leq \theta \leq 4^\circ$  sagt das Modell eine deutliche Abnahme der intergranularen Stromdichten gegenüber den Referenzdaten voraus. Aufgrund der verwendeten symmetrischen Verteilungsfunktion, nimmt der lokale Korngrenzwinkel mit der gleichen Wahrscheinlichkeit um einen Winkel  $\delta\phi$  zu wie er abnimmt. Dadurch kommt es bereits bei Bikristallwinkeln  $\theta < \theta_0$  zu einer signifikanten Abnahme der intergranularen Stromdichte. Wie in Abb. 7.4 zu erkennen ist, konnte im Experiment im Gegensatz zu dem Y-123 Film auf einem  $3^\circ$  STO Bikristall für die Probe auf dem entsprechenden Ni-CGO Substrat keinerlei Stromunterdrückung durch

die Korngrenze festgestellt werden. Es ist also offensichtlich eine Zunahme des Schwellenwinkels  $\theta_0$  zu beobachten.

Wie zuvor diskutiert, kann eine bevorzugte Ausrichtung der Mikrokörner entlang der Korngrenze nicht ausgeschlossen werden. Vielmehr wird die unzulängliche Beschreibung der Messwerte durch das Modell sowie die beobachtete Zunahme des Schwellenwinkels als Indiz für eine Vorzugsorientierung der Mikrokörner gewertet. Aus diesem Grund wurde in Abb. 7.9(c) die Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichte auf Basis der um  $\delta\phi_0 = 1.8^\circ$  verschobenen Gaussverteilung berechnet. Die Zerfallskonstante  $\theta_c$  und der Schwellenwinkel  $\theta_0$  wurden dabei unverändert beibehalten. Wie in Abb. 7.8(c) zu erkennen ist, besteht auch in diesem Fall eine endliche, jedoch sehr geringe Wahrscheinlichkeit, dass der Korngrenzwinkel lokal über dem vom STO Bikristall vorgegebenen Winkel  $\theta$  liegt. Dadurch erhält man gegenüber Abb. 7.9(b) eine deutlich langsamere Abnahme der Stromdichte  $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$  im Bereich des Schwellenwinkels, die eine gute Beschreibung der verbesserten Kopplung der  $3^\circ$  Korngrenze auf Ni-CGO liefert. Durch die Vorzugsorientierung der Mikrokörner kann neben dem Schwellenwinkel auch der Verlauf der winkelabhängigen Stromdichte über den gesamten untersuchten Messbereich gut vorhergesagt werden.

## 7.5 Diskussion des Modells

Die Untersuchung der Auswirkung einer zusätzlichen Textur in Y-123 Filmen auf die intergranulare kritische Stromdichte in makroskopischen Korngrenzen hat gezeigt, dass es möglich ist, Korngrenzeigenschaften durch gezielte Substratmanipulation positiv zu beeinflussen. Insbesondere konnte der Winkel für einsetzende Stromunterdrückung von  $\theta_0 = 2^\circ$  auf  $\theta_0 \geq 3^\circ$  erhöht werden. Weiterhin wurde eine Zunahme der intergranularen Stromdichte sowohl für den gesamten Winkelbereich  $3^\circ \geq \theta \geq 16^\circ$  als auch für den messtechnisch zugänglichen Temperaturbereich von 8 K bis 60 K beobachtet. In Verbindung mit den Texturmessungen konnte die Modellrechnung zeigen, dass besonders für Korngrenzwinkel  $0^\circ \geq \theta \geq 3^\circ$  eine bessere Korngrenzkopplung durch eine bevorzugte Drehung der Mikrokörner zu erklären ist, die zu einer Verringerung des über die Breite der Grenzfläche gemittelten Korngrenzwinkels führt. Es wurde daher angenommen, dass sich die Mikrokörner an der Korngrenze zur Minimierung der Grenzflächenenergie vorzugsweise in Richtung der Grenzfläche drehen. Gleichzeitig wurde der Einfluss von Korngrenztripelpunkten oder eine Facettierung der Korngrenzebene auf die Flusslinienverankerung nicht berücksichtigt. Unter dieser Voraussetzung konnten die experimentellen Daten mit dem Modell hinreichend gut beschrieben werden.

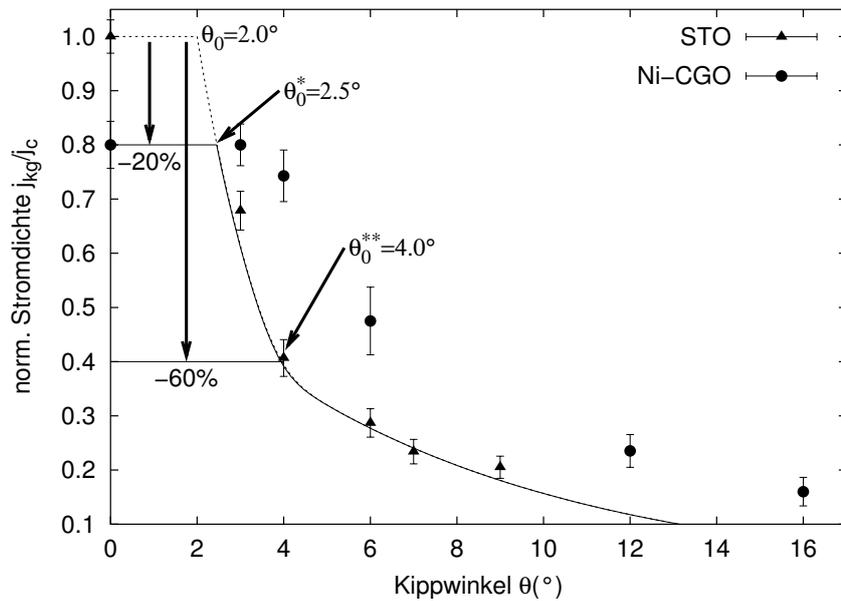
Das Argument vom Abbau der Korngrenzenergie in der Y-123 Schicht ist in diesem

Zusammenhang insofern ein wenig problematisch, da die Texturbreite innerhalb der Makrokörner vom CGO zum Y-123 von ungefähr  $\langle\phi_{\text{FWHM}}^{\text{CGO}}\rangle = 3.9^\circ$  auf  $\langle\phi_{\text{FWHM}}^{\text{Y-123}}\rangle = 5.0^\circ$  anwächst (Tab. 7.1), womit zunächst ein Anstieg der Grenzflächenenergie verbunden ist. Es stellt sich deshalb die Frage, an welcher Grenzfläche (Ni||CGO oder CGO||Y-123) die beschriebene Einstellung einer Vorzugsorientierung im Bereich der Korngrenze zu erwarten wäre. Wie bereits angedeutet, stellt die experimentell beobachtete Texturverbreiterung vom CGO zum Y-123 in diesem Zusammenhang ein Argument gegen eine Vorzugsorientierung der Y-123 Mikrokörner nahe der Korngrenze dar. Anders sieht die Sache jedoch an der Ni||CGO Grenzfläche aus. Nimmt man einmal an, dass äußere Parameter, wie beispielsweise die Oberflächenmorphologie der Nickelschicht oder das Entstehen einer Nickeloxidschicht<sup>1</sup> an der Oberfläche, ein epitaktisches Wachstum des CGO auf dem Nickel verhindern, so ist zu erwarten, dass sich durch die nahezu einkristalline Struktur des Nickels dennoch eine Textur im CGO ausbildet. Dabei wird die Texturbreite in erster Linie durch die eben erwähnten Parameter, die ein epitaktisches Wachstum verhindern, bestimmt. Die mit dem Fehlorientierungswinkel der Makrokörner verbundene Grenzflächenenergie stellt in diesem Zusammenhang nahe der Korngrenze einen weiteren beeinflussenden Parameter dar, der in diesem Bereich eine Vorzugsorientierung der Mikrokörner begünstigen kann. Zusammenfassend erscheint ein Abbau des Korngrenzwinkels an der Grenzfläche Ni||CGO wahrscheinlicher als beim Übergang vom CGO zum Y-123, da die Epitaxie zwischen dem Nickel und dem CGO offensichtlich gestört ist. An der Grenzfläche CGO||Y-123 kann ein epitaktischer Übertrag der Kornstruktur vom CGO in das Y-123 dagegen nicht ausgeschlossen werden.

Ohne eine detaillierte transmissionselektronenmikroskopische Analyse der untersuchten Proben ist es letztlich nicht möglich, die Frage zu beantworten, inwieweit die angenommene Abnahme des mittleren Korngrenzwinkels die Mikrostruktur der Proben korrekt widerspiegelt. Es soll daher an dieser Stelle kurz ein alternatives Erklärungsmodell für die verbesserte Korngrenzkopplung diskutiert werden. Dazu wird angenommen, dass die Textur im Y-123 lediglich zu einer Abnahme der intragranularen Stromdichte führt. Die Eigenschaften der Korngrenze sollen jedoch unverändert bleiben. Das heißt, dass die Y-123 Korngrenzen auf Ni-CGO die gleichen absoluten Stromdichten wie in Y-123 auf herkömmlichen STO Bikristallsubstraten tragen. In diesem Fall ist es denkbar, dass die intragranulare Stromdichte durch die Granularität der Probe soweit abnimmt, dass sie nicht ausreicht, um den maximal über die Korngrenze zu transportierenden Strom zu ermitteln. Man würde in diesem Fall im Experiment für Korngrenzwinkel, die nur geringfügig größer als der Schwellenwinkel sind, kein bevorzugtes

---

<sup>1</sup> Auch bei der Schichtabscheidung im Hochvakuum ist mit einer Oxidation der Nickelschichten zu rechnen.



**Abb. 7.10:** Zunahme des Schwellenwinkels  $\theta_0$  als Funktion der intragranularen Stromdichte  $j_c$  mit der die Korngrenze belastet wird.

Flusseindringen entlang der Y-123 Korngrenze auf Ni-CGO beobachten und könnte so ebenfalls eine Zunahme des Schwellenwinkels erklären. Da die Korngrenzeigenschaften als unverändert angenommen wurden, stellt die auf STO gemessene Winkelabhängigkeit der Stromdichte im Y-123 in diesem Modell jedoch weiterhin eine Obergrenze für die intergranularen Stromdichten dar. Durch die Abnahme der intragranularen Stromdichte verschiebt sich hierbei der Schwellenwinkel lediglich zu höheren Werten. Eine Zunahme der absoluten Stromdichten über die Korngrenze kann, wie in Abb. 7.10 dargestellt, auf diese Weise nicht erklärt werden. Da im Experiment ein Anstieg der absoluten intergranularen Ströme zu verzeichnen ist, kann die geringere intragranulare Stromdichte nicht alleine für die Verbesserung der Korngrenzkopplung verantwortlich gemacht werden.

# 8

## Iso- und heterovalente Dotierung von Y-123

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie durch die Modifikation von Bikristallsubstraten die supraleitenden Eigenschaften von Korngrenzen in Y-123 Filmen beeinflusst werden können. Dieses Kapitel wendet sich nun der direkten Manipulation des Y-123 Systems durch iso- bzw. heterovalente Substitution von  $Y^{3+}$  zu. Im ersten Teil des Kapitels wird dabei zunächst der Einfluss von  $Ca^{2+}$  als Substituent für  $Y^{3+}$  auf die Korngrenzeigenschaften untersucht. Neben der magneto-optischen Bestimmung der Fluss- und Stromverteilung kommt hierbei insbesondere die elektronenholographische Abbildung zur Untersuchung von Korngrenzpotentialen zum Einsatz [126, 127]. Das Verfahren der Elektronenholographie, welches detaillierte Aussagen über die Ladungsverteilung im Bereich der Korngrenzversetzungen zulässt [127, 128, 129], wird in Abschnitt 8.2.1 näher erläutert. Anschließend werden die Messergebnisse in einem Modell zur Erklärung der Ladungsverarmung an supraleitenden Kleinwinkelkorngrenzen zusammengefasst. Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit der isovalenten Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Er^{3+}$  bzw.  $Yb^{3+}$ . Aufgrund der Variation im Ionenradius des Seltenerdions, ist nach Kap. 4.2.2 eine Umverteilung der Ladungsträger von den CuO Ketten zu den  $CuO_2$  Ebenen zu erwarten. Ein entsprechender Anstieg der Ladungsträgerdichte in den  $CuO_2$  Ebenen wurde anhand von Veränderungen in der Korngrenzkopplung mittels Magneto-Optik untersucht.

## 8.1 Heterovalente Substitution von $Y^{3+}$ in Y-123

Die Modifikation von Materialeigenschaften durch die Dotierung mit Fremdatomen findet in nahezu jedem Bereich der Materialphysik Einsatz. So zeigen zum Beispiel isolierende Perovskite, wie  $SrTiO_3$  und  $BaTiO_3$ , bereits bei einer geringfügigen Zugabe von Donatoratomen einen Übergang zur leitfähigen Phase [130]. In polykristallinen Materialien fallen diese Effekte zum Teil noch weitaus stärker aus und eignen sich besonders zur Entwicklung von elektrischen Bauteilen wie beispielsweise Grenzflächenkondensatoren oder Thermistoren [131, 130].

Aus den elektronischen Eigenschaften und dem Segregationsverhalten von dotierten Materialien lassen sich allerdings auch viele Informationen über die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen ableiten. Die Dotierung mit iso- oder heterovalenten Ionen sowie mit Ionen verschiedener Größe ist daher nicht nur für die Materialentwicklung, sondern auch für die Modellbildung zum Ladungstransport über Grenzflächen von wichtiger Bedeutung.

Bezogen auf das Y-123 finden sich in der Literatur eine Vielzahl von Studien, die den Einfluss einer chemischen Substitution sowohl vom  $Y^{3+}$  als auch vom  $Ba^{2+}$  untersuchen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk zunächst auf einer Veränderung der Sprungtemperatur  $T_c$ , die je nach Valenz des verwendeten Substituenten auf eine Ab- oder Zunahme der Ladungsträgerdichte in den  $CuO_2$  Ebenen schließen lässt [132, 78, 77]. Basierend auf den Ergebnissen aus vorangehenden Dotierexperimenten, die eine Überdotierung bzw. verbesserte Abschirmung von Korngrenzen in Y-123 möglich erscheinen lassen, hat man sich erst in den letzten Jahren verstärkt auf eine Manipulation der stromtragenden Eigenschaften dotierter Dünnschichten konzentriert [74, 133, 76, 134].

### 8.1.1 Kalziumdotierung von Y-123 Dünnschichten

Die Transporteigenschaften von teilsubstituierten  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  Bikristallschichten wurden zum Teil schon während der Diplomarbeit untersucht und sind in Ref. [75, 76] dargestellt. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit konnten diese Experimente weitergeführt und zusätzlich hochauflösende Untersuchungen bezüglich der Kalziumverteilung innerhalb der Proben durchgeführt werden.

Die Charakterisierung der Transporteigenschaften der kalziumdotierten (20%Ca)Y-123 Schichten sowie der undotierten Referenzproben erfolgte mit Hilfe der magneto-optischen Abbildung bei etwa 8 K. Es wurden dabei ausschließlich symmetrische  $4^\circ[001]$  und  $8^\circ[001]$  Kippkorngrenzen in homogen dotierten  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

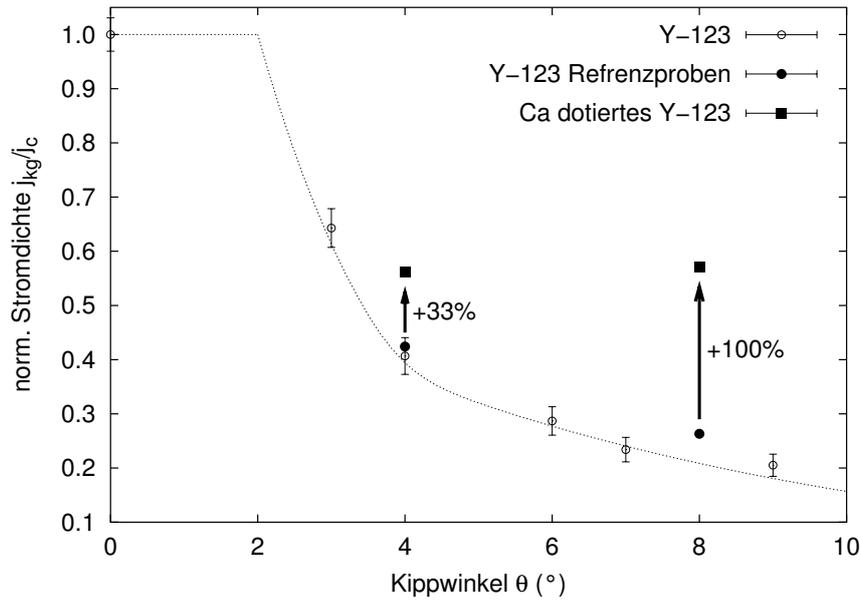
**Tab. 8.1:** Kritische Stromdichten bei 8K für kalziumdotierte und undotierte, bikristalline Y-123 Dünnschichten aus magneto-optischen Messungen bei  $B_a \approx 100 \text{ mT}$  [76].

| Probe      | Korngrenzwinkel<br>$\theta [^\circ]$ | $j_{\perp}^{\text{kg}}$<br>[ $10^{11} \text{ Am}^{-2}$ ] | $j_c$<br>[ $10^{11} \text{ Am}^{-2}$ ] | $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$ |
|------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------|
| undotiert  | 8° [001]                             | $1.0 \pm 0.2$  | $3.8 \pm 0.1$                          | 0.26                        |
| Ca dotiert | 8° [001]                             | $2.0 \pm 0.2$  | $3.5 \pm 0.1$                          | 0.57                        |
| undotiert  | 4° [001]                             | $1.4 \pm 0.2$  | $3.3 \pm 0.1$                          | 0.42                        |
| Ca dotiert | 4° [001]                             | $0.9 \pm 0.2$  | $1.6 \pm 0.1$                          | 0.56                        |

Filmen untersucht. Die Korngrenzen werden in diesem Winkelbereich aus einer regelmäßigen Anordnung von Stufenversetzungen und ungestörten Gitterregionen aufgebaut [15]. Dadurch kann man mit ergänzenden hochauflösenden Methoden eine Korrelation zwischen den makroskopischen Transporteigenschaften und mikroskopischen, strukturellen oder elektrischen Modifikationen der lokalisierten Korngrenzversetzungen herstellen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die intergranulare Stromdichte bei einer zwanzigprozentigen Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  im Falle der 4° Korngrenzen um etwa 33% und bei den 8° Korngrenzen um über 100% verbessert werden können. Die exakten kritischen Stromdichten der in dieser Studie untersuchten Bikristallfilme sind in Tab. 8.1 zusammengefasst [76]. Ergänzend dazu sind in Abb. 8.1 die normierten intergranularen Stromdichten der kalziumdotierten Filme im Vergleich mit allen in dieser Arbeit untersuchten Y-123 Filmen dargestellt.

Neben den hier vorgestellten Untersuchungen an Kleinwinkelkorngrenzen haben Schmehl et al. [74, 135] an symmetrischen 24°[001] Kippkorngrenzen in 30 at% kalziumdotiertem Y-123 eine Zunahme der intergranularen Stromdichte auf mehr als das Siebenfache im Vergleich zu undotierten Proben beobachtet. Dabei ist zu beachten, dass die Mechanismen, die zu der Verbesserung der Korngrenzkopplung führen, in beiden Studien zwar auf die Zunahme der Lochkonzentration zurückgeführt werden, sich bei Klein- und Großwinkelkorngrenzen jedoch einige wichtige Unterschiede ergeben. Während man im Kleinwinkelbereich davon ausgeht, dass durch die erhöhte Ladungsträgerkonzentration in erster Linie die um den Versetzungskern existierenden isolierenden Bereiche verkleinert werden und dadurch das supraleitende Volumen der Grenzfläche zunimmt, existiert bei den Großwinkelkorngrenzen eine geschlossene isolierende Schicht an der Korngrenze. In diesem Fall geht man vielmehr davon aus, dass durch die



**Abb. 8.1:** Vergleich der normierten intergranularen Stromdichte in kalziumdotierten und undotierten, bikristallinen Y-123 Filmen.

zusätzlichen Ladungsträger Einfluss auf die Dicke der isolierenden Schicht genommen wird und so die Tunneleigenschaften maßgeschneidert werden können. [136, 137, 11].

Zusätzlich zu den verbesserten Transporteigenschaften weisen die kalziumdotierten Proben eine signifikante Abnahme der Sprungtemperatur um  $\Delta T_c = 10 - 20$  K auf [75, 77, 78]. Die genaue Sprungtemperatur reagiert dabei sehr sensitiv auf den Oxidationsgrad  $\delta$  bzw. die Ladungsträgerkonzentration  $p$  der (20%Ca)Y-123 Proben und kann über den Zusammenhang [138]

$$\frac{T_c}{T_c^{\max}} = 1 - \alpha(p - p_{\text{opt.}})^2 \quad (8.1)$$

als Kontrollparameter für den Grad der Überdotierung der Proben verstanden werden. Dabei stellt  $p_{\text{opt.}}$  die Ladungsträgerkonzentration und  $T_c^{\max}$  die Sprungtemperatur bei optimaler Sauerstoffdotierung<sup>1</sup> sowie  $\alpha = 82.6$  eine Konstante, die aus  $T_c$  Messungen am Y-123 System experimentell bestimmt wurde, dar. Die Sprungtemperatur der hier vorgestellten Proben lag im wie hergestellten Zustand bei in-situ Oxidation der ablatierten Filme in einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 750$  mbar bei  $T_c = 74 - 80$  K. In einigen wenigen Fällen konnte die Sprungtemperatur von  $T_c \geq 78$  K durch eine weitere Nachbeladung der Filme auf  $T_c \leq 78$  K abgesenkt werden. Dies deutet darauf hin, dass die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration über eine Teilsubstitution

<sup>1</sup> Die optimale Sauerstoffdotierung entspricht in der Literatur dem Sauerstoffgehalt  $\delta$ , der zu einem Maximum in der Sprungtemperatur  $T_c$  führt.

des  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  in gewissen Grenzen durch einen geringeren Sauerstoffgehalt  $\delta$  in den (20%Ca)Y-123 Proben kompensiert wird [72], wobei die exakte Einstellung des Sauerstoffgehalts über den Partialdruck bei der Oxidation der kalziumdotierten Proben im Gegensatz zum undotierten Y-123 System nur bedingt möglich ist. Minimale Schwankungen in den Prozessparametern, wie beispielsweise der Substrattemperatur oder dem Sauerstoffpartialdruck, können im Falle des (20%Ca)Y-123 Systems bereits das Gleichgewicht zwischen der durch Oxidation eingestellten Ladungsträgerkonzentration und den über Kalziumsubstitution hinzudotierten Löchern empfindlich stören und zu einer Kompensation der Ladungsträger führen (vgl. dazu auch die Diskussion in Kap. 4.2.1) [72].

### 8.1.2 Kalziumverteilung in den (20%Ca)Y-123 Bikristallen

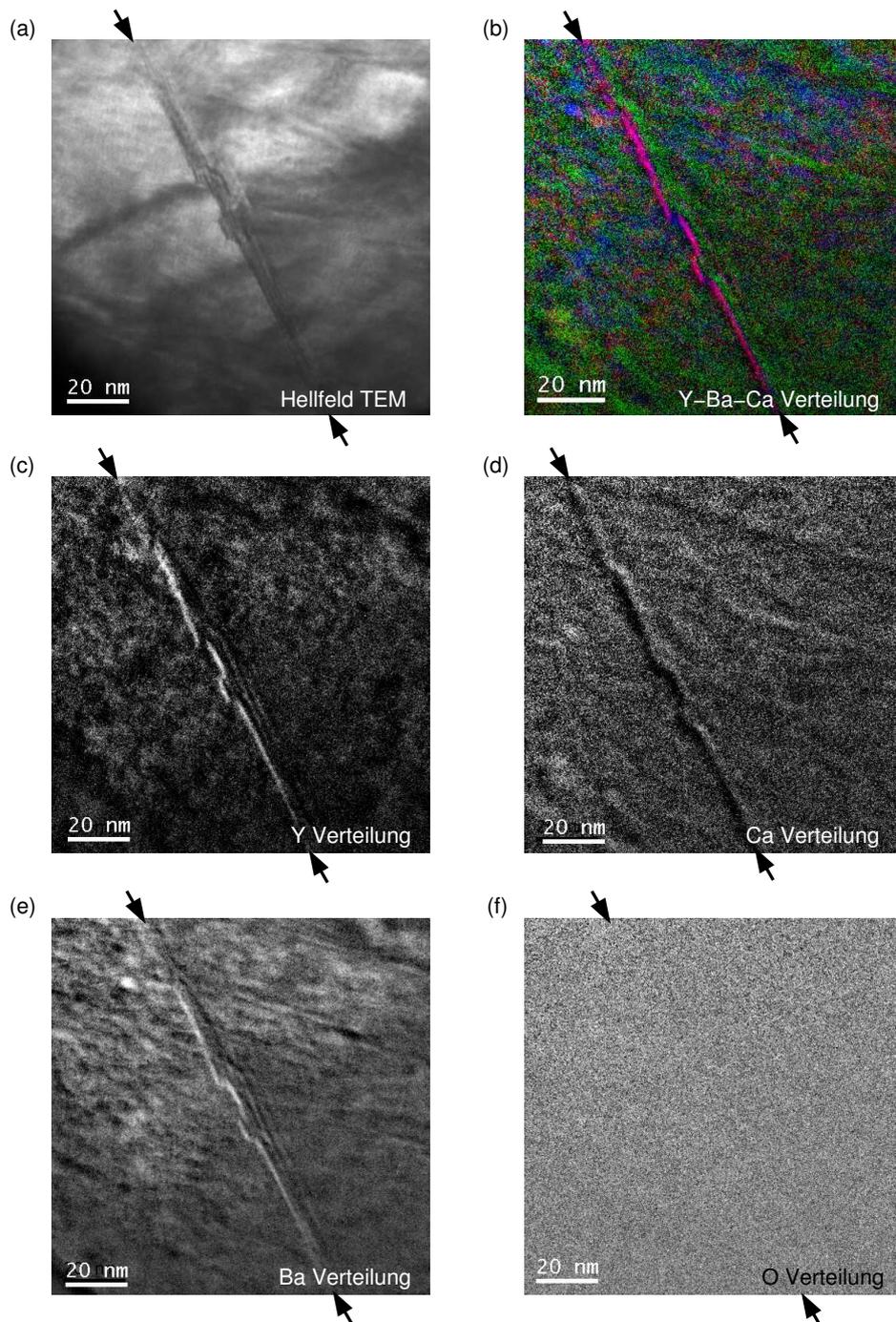
Bei der Analyse der supraleitenden Eigenschaften der kalziumdotierten Proben hat sich gezeigt, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Filme keine verbesserten Transporteigenschaften im Vergleich zu undotierten Proben aufweist. Eine minderwertige Qualität der Proben aufgrund prozessbedingter Fehler bei der Filmabscheidung konnte in diesem Zusammenhang aus zwei Gründen ausgeschlossen werden. Einerseits wurden immer vor und nach der Abscheidung der kalziumdotierten Filme undotierte Proben hergestellt, die in keinem Fall Auffälligkeiten in ihren supraleitenden Eigenschaften gezeigt haben. Andererseits konnte eine signifikante Verschlechterung der intra- und intergranularen Stromdichten im Vergleich zu undotierten Proben bei keinem der Filme festgestellt werden. Vielmehr zeigten diese (20%Ca)Y-123 Proben die gleiche Winkelabhängigkeit der intergranularen Stromdichte wie die reinen Y-123 Referenzproben. Ein mangelnder Kalziumübertrag bei der Laserdeposition, der zu einer Kalziumverarmung der Filme im Vergleich zum verwendeten  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  Target führen würde, erscheint äußerst unwahrscheinlich, da üblicherweise bei der Laserdeposition ein stöchiometrischer Materialübertrag zu beobachten ist. Weiterhin sollte man in diesem Fall erwarten, dass die Kalziumdotierung in keiner Probe eine Verbesserung der Transporteigenschaften zur Folge hat. Als zusätzlicher Kontrollparameter für den Kalziumgehalt der Filme diente die Sprungtemperatur, die in allen kalziumdotierten Proben mit  $T_c = 74 - 80$  K deutlich unterhalb der Sprungtemperatur der kalziumfreien Y-123 Filme von ungefähr  $T_c = 90$  K lag. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Sprungtemperatur und den Transporteigenschaften einzelner Proben konnte allerdings nicht beobachtet werden. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) wurden die Proben hinsichtlich ihrer Homogenität untersucht. Dabei konnten keine Anzeichen für eine Ausscheidungsbildung festgestellt werden, so dass es zunächst keine Hinweise für eine inhomogene Kalziumverteilung gab. Desweiteren

konnte eine versteckte Kalziumdotierung der undotierten Y-123 Filme durch flüchtiges Kalzium in der Laserdepositionsanlage deshalb weitgehend ausgeschlossen werden, da für diese Filme über einen Zeitraum von mehreren Jahren keine systematische Verbesserung der Transporteigenschaften gemessen wurde.

Für eine exakte Analyse der Kalziumverteilung innerhalb der Körner und entlang der Korngrenze wurden einige der dotierten Filme, die keine Zunahme in der intergranularen Stromdichte gezeigt hatten, von *F. Sandiumenge* und *J. Arbiol* vom ICMAB in Barcelona mittels hochauflösender Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) hinsichtlich ihrer lokalen Zusammensetzung untersucht [139]. Abb. 8.2 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme eines (20%Ca)Y-123 Dünnsfilms mit einer symmetrischen  $6^\circ[001]$  Kippkorngrenze sowie Karten der räumlichen Verteilung für die verschiedenen Ionensorten innerhalb der Probe.

Die vertikale Verbreiterung der Grenzfläche im TEM Bild weist auf eine Verkippung der Korngrenzebene hin, die neben der regelmäßigen Anordnung von Stufenversetzungen zu dem Einbau von Schraubenversetzungen in die Grenzfläche und damit zu einer komplexen Versetzungsanordnung führt. Anhand der EELS Messungen ist eine deutliche Kalziumverarmung entlang der Korngrenze zu erkennen, die mit einem Überschuss an Yttrium in diesem Bereich einhergeht. Dies bedeutet, dass in den hier untersuchten Proben der Einbau von  $Y^{3+}$  gegenüber  $Ca^{2+}$  im Bereich der Korngrenze favorisiert wird. Im Falle der Barium Kationen beobachtet man eine weitgehend homogene Verteilung über die gesamte Probe, die an der Korngrenze nur eine geringfügige Konzentrationszunahme aufweist. Bemerkenswert ist außerdem die vollkommen gleichmäßige Sauerstoffverteilung über den gesamten dargestellten Bereich. Hier konnte keinerlei Abweichung von der mittleren Sauerstoffkonzentration im Bereich der Korngrenze detektiert werden. Gleiches gilt für die hier nicht abgebildete Kupferverteilung, bei der ebenfalls keinerlei Auffälligkeiten im Bereich der Korngrenze festgestellt wurden.

Für das reproduzierbare Maßschneidern von Korngrenzeigenschaften mittels Kalziumdotierung ist es erforderlich, eine Erklärung für die Kalziumverarmung im Bereich der Korngrenze zu finden. Für die Herstellung der Filme ist es dabei außerdem wichtig, den Kontrollparameter zu bestimmen, der über eine erfolgreiche Dotierung der Korngrenze entscheidet. Die Suche nach einer detaillierten Erklärung erweist sich jedoch als äußerst schwierig, da gerade bei der Korngrenzensegregation viele Parameter, die quantitativ nur schwer zu erfassen sind, eine wichtige Rolle spielen. Hierbei sind vor allen Dingen der Ionenradius, die Ionenladung sowie die Ladung der Grenzfläche zu nennen. Bei der Frage, ob es sich bei dem beobachteten Zustand um einen Gleichgewichtszustand handelt, muss außerdem noch die Mobilität der Kationen betrachtet werden.



**Abb. 8.2:** TEM und EELS Messungen zur Ionenverteilung in den kalziumdotierten (20%Ca)Y-123 Bikristallfilmen. Die Korngrenze ist mit Pfeilen markiert und hat einen Kippwinkel von  $\theta = 6^\circ [001]$ . (a) zeigt eine TEM Aufnahme der untersuchten Korngrenze. In (b) ist die mittels EELS gemessene Y, Ba und Ca Verteilung farbkodiert dargestellt. Die verwendeten Farben sind: Y (Magenta), Ba (Blau) und Ca (Grün). (c) und (f) zeigen die Verteilungen der einzelnen Ionensorten als Graustufenbild, wobei Weiß einer hohen Ionenkonzentration entspricht. Es ist hierbei insbesondere die Ca Verarmung an der Korngrenze und die homogene O Verteilung über die Korngrenze zu beachten. Die Messungen wurden von F. Sandiumenge und J. Arbiol vom ICMA B in Barcelona durchgeführt [139].

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen die einzelnen Punkte im Folgenden getrennt voneinander betrachtet werden.

### Der Ionenradius

Mit einem Ionenradius von  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$  ist das Kalziumion bei einer Koordinationszahl von Acht um etwa 10% größer als das Yttrium Ion ( $r_{\text{Y}^{2+}} = 1.019 \text{ \AA}$ ) bei gleicher Koordination. Diese beträchtliche Abweichung der beiden Ionenradien führt zu einer messbaren Verzerrung der Y-123 Einheitszelle (vgl. Tab. 4.2) und ist daher mit Spannungsfeldern beim Einbau in das reguläre Y-123 Gitter verbunden. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es grundsätzlich günstiger, Ionen mit einem abweichenden Ionenradius im Bereich der Korngrenze einzubauen, da hier bedingt durch die Korngrenzversetzungen sowohl kompressive wie auch dilatative Spannungsfelder existieren, die auf diese Weise abgebaut werden können. Aus diesem Grund würde die Fehlpassung der Ionenradien von  $\text{Y}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen für eine Kalziumsegregation an der Korngrenze sprechen. Eine Untersuchung zur Korngrenzsegregation von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  in dem strukturell sehr ähnlichen  $\text{SrTiO}_3$  bestätigt diese Vermutung [130]. Hierbei hat sich gezeigt, dass bei isovalenten Substituenten mit steigendem Unterschied der beteiligten Ionenradien  $\Delta r = |r_{\text{Ion}} - r_{\text{Substituent}}|$  eine Zunahme in der Konzentration des Dotieratoms in der Korngrenze auftritt.

### Die Ionenladung und die Ladung der Grenzfläche

Eine alleinige Betrachtung der Ionenradien ist im Falle der Kalziumdotierung wegen der unterschiedlichen Ionenladung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Y}^{3+}$  sicherlich nicht ausreichend, da die elektrostatische Wechselwirkung mit der durch die Korngrenzversetzungen hervorgerufenen Raumladungszone an der Grenzfläche eine gewichtige Rolle spielen kann. Grundsätzlich ist es denkbar, dass je nach Vorzeichen und Größe des Korngrenzpotentials unterschiedliche Kationen bevorzugt in die Korngrenze eingebaut werden. Für eine exakte Aussage ist in diesem Zusammenhang die Kenntnis des lokalen Grenzflächenpotentials, die im nächsten Abschnitt behandelt wird, dringend erforderlich. Als Vorschau auf die dort dargestellten Ergebnisse sei hier erwähnt, dass sowohl im Y-123 als auch im (20%Ca)Y-123 negative Korngrenzpotentiale mittels Elektronenholographie gemessen wurden. In Analogie zu Studien von *S.B. Desu* und *D.A. Payne* sowie *Y. Chiang* und *T. Takagi* zum Segregationsverhalten in Perovskiten [130, 140] lässt sich hieraus eine stärker attraktive Wechselwirkung der  $\text{Y}^{3+}$  Ionen gegenüber den  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen mit der Korngrenze ableiten, die eine mögliche Erklärung für die Kalziumverarmung in der Korngrenze darstellt.

### Die Mobilität der Kationen

Zunächst erscheint die elektrostatische Wechselwirkung, die als Ursache für den reduzierten Kalziumgehalt an der Korngrenze gesehen wird, eine plausible Erklärung für

die Kalziumverarmung zu liefern. Es stellt sich hierbei jedoch zwangsläufig die Frage, ob die Mobilität der Kationen ausreicht, um unter den gegebenen Bedingungen eine Anreicherung von Yttrium in der Korngrenze zu erklären. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Abscheidung der Filme das Y-123 zunächst in der tetragonalen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  Phase gebildet und erst bei der anschließenden Sauerstoffbeladung in die supraleitende  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Phase überführt wird. Daher ist eine Aussage über die Kationenstöchiometrie während der Filmabscheidung kaum möglich. Allerdings sollte man erwarten, dass das Grenzflächenpotential während des Filmwachstums sukzessive aufgebaut wird und daher erst bei der anschließenden Sauerstoffbeladung die volle Wirkung entfaltet und zu einer durch das Potential getriebenen Kationendiffusion führt. Die Sauerstoffbeladung erfolgt für 30 Minuten bei einer Temperatur von etwa  $400 - 430^\circ\text{C}$ . Es ist daher kaum eine massive Kationendiffusion zu erwarten. Allerdings können die Diffusionskonstanten im weniger dicht gepackten Bereich der Korngrenze gegenüber dem Volumen der Probe um  $10^3 - 10^6$  erhöht sein [141, 142], so dass eine Kationendiffusion über die Dicke der Grenzfläche von etwa  $d = 1 \text{ nm}$  durchaus möglich erscheint. Die Tatsache, dass diese Kalziumverarmung an der Korngrenze nicht in allen Proben zu beobachten war, erklärt sich in diesem Zusammenhang möglicherweise durch geringfügige Unterschiede in der Temperatur und Dauer der Sauerstoffbeladung. Aus Zeitgründen war es leider nicht möglich, eine detaillierte Studie zum Einfluss der Beladungsdauer und Temperatur durchzuführen.

Zusammenfassend bleibt an dieser Stelle festzustellen, dass eine experimentell gesicherte Erklärung für die unerwartete Kalziumverarmung der Korngrenze bei einem Teil der untersuchten Bikristalle zu diesem Zeitpunkt nicht möglich ist. Die elektrostatische Abstoßung der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen stellt jedoch unter Berücksichtigung des gemessenen Grenzflächenpotentials ein vielversprechendes Erklärungsmodell dar.

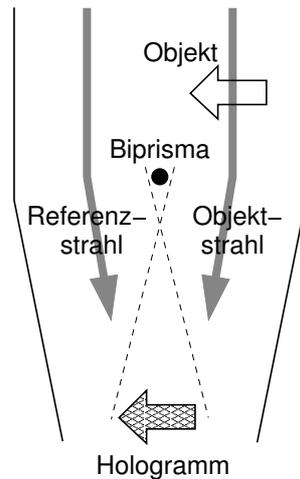
## 8.2 Potentialverteilung in Kleinwinkelkorngrenzen

Aufbauend auf der experimentell beobachteten Stromunterdrückung an Korngrenzen in den Perovskitsupraleitern wurden eine Vielzahl von Studien zur Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichte durchgeführt [10, 14, 15, 16, 93], deren Ergebnisse zu dem Modell der Ladungsträgerverarmung an Korngrenzen und damit verbunden der Unterdrückung des supraleitenden Ordnungsparameters geführt haben [143, 144, 137]. Mittels Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS), die in Kombination mit  $Z$ -Kontrast Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und der Bindungsverhältnisse auch in Korngrenzen ermöglicht, konnte diese Ladungsverarmung indirekt über eine Valenzänderung der beteiligten Atome experi-

mentell nachgewiesen werden [145, 12, 13]. Aus Untersuchungen an Korngrenzen und Grenzflächen in anderen Materialien [92], wie zum Beispiel den Halbleitern [100] oder den Elektrokeramiken [130, 140], ist bekannt, dass die Korngrenzversetzungen zu einem elektrischen Potential an der Grenzfläche führen und dadurch die Anreicherung oder Verarmung von Ladungsträgern in diesem Bereich verursachen. Man kann daher bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , einem Lochleiter, im einfachsten Fall auf ein positives Grenzflächenpotential schließen, um die Stromunterdrückung an der Korngrenze zu erklären [143, 144, 137]. Es handelt sich hierbei jedoch ausschließlich um eine Modellannahme, welche die experimentellen Ergebnisse hinreichend gut beschreibt. Eine direkte Messung von Potentialverteilungen über Korngrenzen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  oder verwandten supraleitenden Materialien lag bis zu dieser Arbeit nicht vor. Untersuchungen an  $\text{SrTiO}_3$  Grenzflächen haben jedoch gezeigt, dass die elektronenholographische Abbildung ein geeignetes Mittel zur Bestimmung von Potentialen in kristallinen Materialien mit einer Auflösung von einigen Ångström darstellt [146]. Aus diesem Grund wurde die Potentialverteilung von undotierten und kalziumdotierten, bikristallinen Y-123 Filmen mit symmetrischen  $4^\circ[001]$  Kippkorngrenzen in einer Zusammenarbeit mit *Y. Zhu et al.* vom Brookhaven National Laboratory mittels Elektronenholographie untersucht [94, 146]. Es handelt sich hierbei um sehr zeitintensive Experimente, weil das Gelingen der Messungen kritisch von einer sorgfältigen Dünnung der Proben abhängt. Aus diesem Grund beschränken sich die folgenden Untersuchungen neben den undotierten Y-123 Referenzproben ausschließlich auf kalziumdotierte Proben, bei denen eine Verbesserung der intergranularen Stromdichte detektiert wurde. Eine weitgehend gleichmäßige Kalziumkonzentration in den ausgewählten Proben konnte in diesem Fall mittels EELS bestätigt werden [147].

### 8.2.1 Elektronenholographische Abbildung von Potentialen

Im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie, die lediglich die Intensität der Elektronenwelle abbildet, werden bei der Elektronenholographie sowohl Phasen- als auch Amplitudeninformationen durch die Überlagerung kohärenter Elektronenwellen gewonnen [126, 127]. Dazu wird eine elektronentransparente Probe abseits der optischen Achse in ein Transmissionselektronenmikroskop eingebaut. Bei der Bestrahlung durch ebene Elektronenwellen kann der einfallende Elektronenstrahl in einen Objektstrahl, der die Probe durchläuft, und einen Referenzstrahl im Vakuum aufgeteilt werden. Mit Hilfe eines Biprismas, das aus einem dünnen Platindraht besteht, der auf eine Spannung von 50 V geladen wird und zwischen Objekt- und Referenzstrahl positioniert ist, können die Referenz- und Objektwelle zur Überlagerung gebracht werden. Abb. 8.3 zeigt eine Schemazeichnung zum experimentellen Aufbau in einem modifizierten Transmissionselektronenmikroskop.



**Abb. 8.3:** Schematische Darstellung zur Elektronenholographie in einem modifizierten Transmissionselektronenmikroskop.

Geht man von einer einfallenden ebenen Welle aus, so kann die gemessene Intensitätsverteilung  $I(\mathbf{r})$  des Hologramms über die Amplitude  $A(\mathbf{r})$  und die Phase  $\phi(\mathbf{r})$  der resultierenden Elektronenwelle durch

$$I(\mathbf{r}) = 1 + A(\mathbf{r})^2 + \underbrace{A(\mathbf{r}) \cdot e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \phi(\mathbf{r}))}}_{+1 \text{ Seitenband}} + \underbrace{A(\mathbf{r}) \cdot e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \phi(\mathbf{r}))}}_{-1 \text{ Seitenband}}, \quad (8.2)$$

beschrieben werden [148]. Hierbei wurde für den Referenzstrahl eine Amplitude von 1 angenommen. Der Vektor  $\mathbf{k}$  hängt von der Spannung des Biprismas ab. Der komplexe Wellenvektor im Bildraum kann aus der Intensitätsverteilung mathematisch rekonstruiert werden, wobei dazu im Fourierraum eines der beiden Seitenbänder numerisch isoliert werden muss. Die sich hieraus ergebende Phaseninformation  $\phi(\mathbf{r})$  ist über

$$\phi(\mathbf{r}) = c_E \cdot d(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}) \quad (8.3)$$

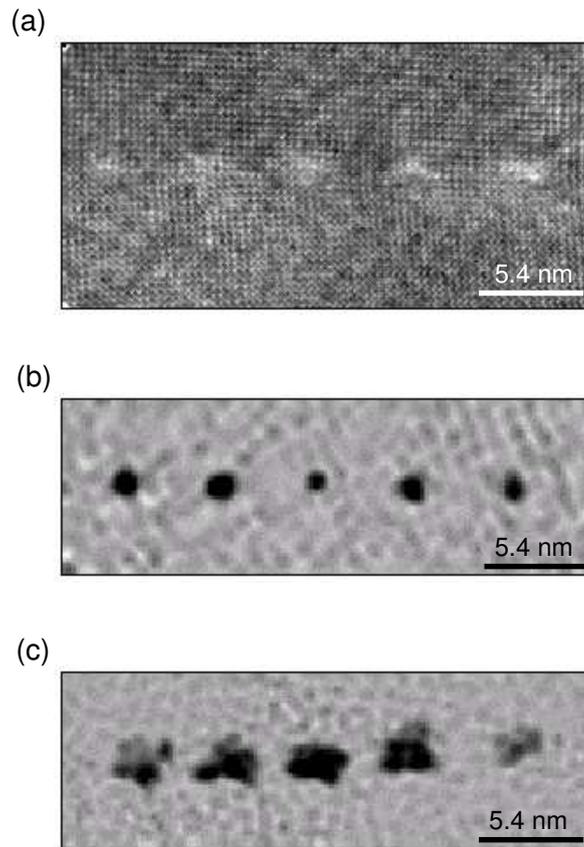
mit dem lokalen elektrostatischen Potential  $V(\mathbf{r})$  verknüpft. Wobei  $c_E$  ein Maß für die Wechselwirkung der Elektronen mit dem elektrischen Feld der Probe darstellt und bei einer Beschleunigungsspannung von  $U = 300 \text{ kV}$  einen Wert von  $c_E = 6.52 \cdot 10^{-3} \text{ radV}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  annimmt. Die Probendicke, die mit Hilfe von energiegefilterter Spektroskopie (EELS) bestimmt wurde, wird mit  $d(\mathbf{r})$  beschrieben. Es konnte mittels EELS für alle untersuchten Proben eine Dickenvariation entlang der Korngrenze ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde kein bevorzugter Materialabtrag an der Korngrenze während der Probenpräparation festgestellt, so dass die Dicke als konstant angenommen werden darf. Eine detaillierte Diskussion der räumlichen Auflösung, die in den hier vorgestellten Untersuchungen mit etwa  $6 \text{ \AA}$  angegeben werden kann, und der Rekonstruktion des Korngrenzpotentials aus dem gemessenen Phasenschub findet sich in Schofield et al. [127, 146].

Das Vorzeichen der berechneten Potentialverteilung an der Korngrenzversetzung ergibt sich bei der Elektronenholographie aus dem Phasenschub in Bezug auf die homogene Potentialverteilung im Inneren der Probe. Es zeigt sich dabei, dass das Korngrenzpotential  $\phi_{\text{KG}}(\mathbf{r})$  gegenüber dem Potential  $\phi_{\text{Korn}}(\mathbf{r})$  fernab von der Korngrenze immer in Richtung des Vakuumniveaus verschoben ist. Verwendet man die übliche Konvention, dass die Atomrümpfe im Kristallgitter ein positives Kristallpotential aufbauen, so ergibt sich daraus für die im Folgenden vorgestellten Messungen ein im Vergleich zum gemittelten Kristallpotential negatives Korngrenzpotential, das einer negativen Ladung im Kern der Versetzung bzw. im Zentrum des Potentials entspricht.

### 8.2.2 Potentialverteilung an Korngrenzversetzungen

Abb. 8.4 zeigt die räumliche Verteilung der Elektronenphase als Graustufenverteilung für eine kalziumdotierte (b) und eine kalziumfreie (c)  $4^\circ$  Kippkorngrenze in Y-123. Hierbei entsprechen schwarze Regionen einem hohen Phasenschub gegenüber der Elektronenphase im homogenen Bereich der Probe abseits der Korngrenze. Zur besseren Übersicht ist in (a) das dazugehörige hochauflösende TEM Bild der kalziumdotierten Probe abgebildet. Man erkennt deutlich die hellen Spannungsfelder von fünf Korngrenzversetzungen, die jeweils einen Abstand von etwa 5.4 nm besitzen und entlang der waagrecht verlaufenden Korngrenze angeordnet sind. Die orts aufgelöste Elektronenphase wurde computergestützt aus den aufgenommenen Hologrammen rekonstruiert und ist, wie in Gl. (8.3) dargestellt, direkt proportional zum lokalen, elektrostatischen Potential innerhalb der Probe. Vergleicht man die beiden Phasenverteilungen aus Abb. 8.4 (b) und (c) miteinander, so erkennt man im Falle der kalziumdotierten Probe, dass der Phasenschub im gestörten Gitterbereich um die Korngrenzversetzung herum auf einen sichtbar kleineren Bereich lokalisiert ist. Dadurch steigt der elektrisch gut koppelnde Flächenanteil der Korngrenze, der in der Elektronenphase nicht vom Korn zu unterscheiden ist, stark an.

Zur experimentellen Bestimmung der Potentialverteilung an den Korngrenzversetzungen wurde die Verteilung der Elektronenphase zunächst in zwei Komponenten  $\phi_{\text{Korn}}$  und  $\phi_{\text{KG}}$  zerlegt. Nachdem der Anteil der Phase, der vom Korn herrührt, subtrahiert wurde [127], konnten Linienprofile senkrecht zur Grenzfläche für jede Versetzung ausgelesen und über Gl. (8.3) in eine elektrostatische Potentialverteilung umgerechnet werden. Abb. 8.5 zeigt die daraus resultierende gemittelte Potentialverteilung für die in Abb. 8.4 (b-c) dargestellten Proben. Um einen quantitativen Vergleich der kalziumdotierten und der undotierten Probe zu ermöglichen und weitere Materialeigenschaften der Filme zu analysieren, wurden die experimentellen Daten mit Hilfe einer Gaussver-



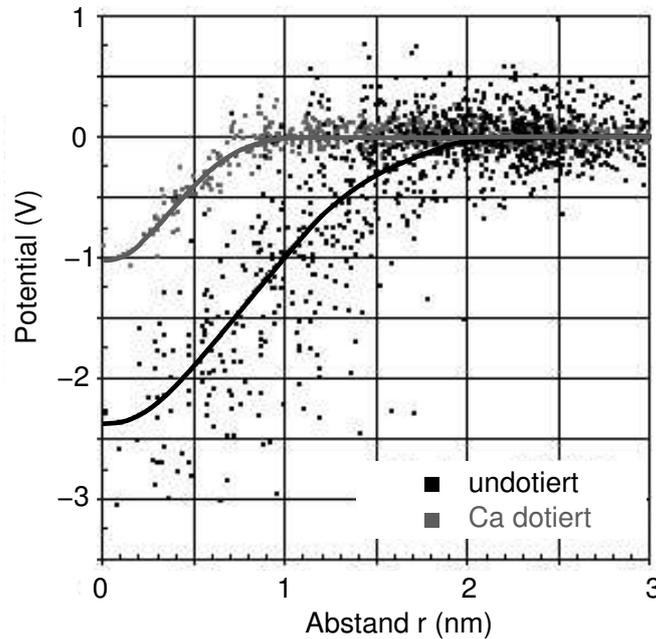
**Abb. 8.4:** Hochauflösendes TEM Bild und rekonstruierte Elektronenphase von einem dotierten und einem undotierten Y-123 Bikristall. (a) TEM Aufnahme einer symmetrischen  $4^\circ$  Kippkorngrenze in einem (20%Ca)Y-123 Dünnsfilm. Der Film wurde entlang der  $[001]$  Richtung betrachtet. Es ist insbesondere die periodische Anordnung aus ungestörten und gestörten Gitterbereichen (Korngrenzversetzungen) zu erkennen. In (b) ist die Verteilung der Elektronenphase für die in (a) abgebildete kalziumdotierte Probe dargestellt. (c) zeigt die rekonstruierte Elektronenphase als Graustufenverteilung für eine undotierte Y-123 Referenzprobe mit einer symmetrischen  $4^\circ$  Kippkorngrenze.

teilung

$$V(\mathbf{r}) = V^0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right) \quad (8.4)$$

beschrieben. Die Anpassung an die Daten ergab dabei für die Y-123 Probe eine Potentialtiefe  $V_{Y-123}^0 = -2.4 \text{ V}$  und eine Potentialbreite  $b_{Y-123} = 1.10 \text{ nm}$ . Im kalziumdotierten (20%Ca)Y-123 sind diese Werte auf  $V_{(20\%Ca)Y-123}^0 = -1.0 \text{ V}$  und  $b_{(20\%Ca)Y-123} = 0.52 \text{ nm}$  reduziert. Führt man in Analogie zur elektrostatischen Abschirmlänge  $l$  eine experimentelle Abschirmlänge  $l_{10\%}$  ein, die den Potentialabfall auf 10% des Maximalwertes beschreibt, so erhält man für Y-123 eine Abschirmlänge von

$$l_{10\%}^Y = 1.67 \text{ nm} \quad (\text{Abschirmlänge Y-123})$$



**Abb. 8.5:** Gemittelte, radiale Potentialverteilung für kalziumdotiertes und undotiertes  $4^\circ[001]$  Y-123. Die Daten wurden mit Hilfe von Gl. (8.3) aus den in Abb. 8.4 dargestellten Elektrodenphasen berechnet. Die durchgezogenen Linien repräsentieren einen Gaussfit der experimentellen Daten.

und für (20%Ca)Y-123

$$l_{10\%}^{(20\%Ca)Y} = 0.78 \text{ nm. (Abschirmlänge (20\%Ca)Y-123)}$$

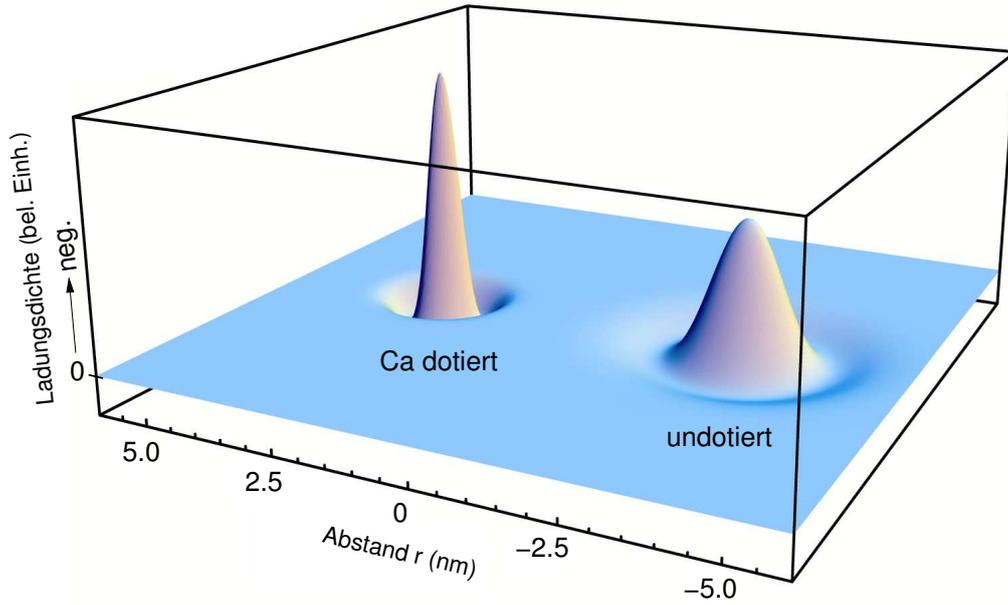
Dies entspricht einer Flächenzunahme der Grenzfläche mit supraleitender Kopplung um über 50%.

### 8.2.3 Ladungsträgerdichte an Korngrenzversetzungen

Um die Ursache der Stromunterdrückung genauer zu untersuchen, wird nachfolgend die Ladungsverteilung aus den gemessenen Potentialen berechnet. Mit Hilfe der Poisson Gleichung kann die Gesamtladung

$$\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = -\epsilon_0 \nabla^2 V_{\text{tot}}(\mathbf{r}), \quad (8.5)$$

die das Korngrenzpotential  $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  eindeutig mit der gesamten Ladungsverteilung  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  verknüpft, berechnet werden. Diese setzt sich zusammen aus einem Term  $\rho_{\text{geb}}(\mathbf{r})$ , der die gebundene Ladung im Versetzungskern beschreibt, und einem zweiten Anteil  $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ , der die freie induzierte Ladungsdichte zur Abschirmung der gebundenen Ladung



**Abb. 8.6:** 3D-Farbdarstellung der aus der Potentialverteilung berechneten Gesamtladungsverteilung für eine Korngrenzversetzung in kalziumdotiertem und undotiertem Y-123.

in das Probeninnere repräsentiert. In Abb. 8.6 ist eine dreidimensionale Darstellung der Ladungsdichte  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  abgebildet, die nach Gl. (8.5) berechnet wurde. Es ist dabei zu beachten die negative Kernladung zur besseren Übersicht in Richtung der positiven y-Achse abgetragen wurde. Wie bereits bei der Potentialverteilung in Abb. 8.5 erkennt man auch hier die verbesserte Abschirmung im (20%Ca)Y-123, die zur Lokalisierung der Ladung auf ein deutlich kleineres Volumen im Vergleich zum kalziumfreien Y-123 führt.

Zur weiteren Analyse, insbesondere der im Versetzungskern gebundenen Ladung, der sogenannten Überschussladung, kann die Gesamtladungsverteilung entsprechend

$$\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{geb}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}) \quad (8.6)$$

zerlegt und durch zwei Ladungsverteilungen mit entgegengesetztem Vorzeichen beschrieben werden. Dabei kann die in der Versetzung gebundene, negative Kernladung durch eine Modellierung der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{r})$  berechnet werden. Man geht hierzu durch Fouriertransformation der beteiligten Funktionen in den reziproken Raum über. Dabei sei die Fouriertransformierte  $\tilde{f}(\mathbf{k})$  einer beliebigen Funktion  $f(\mathbf{r})$  im Folgenden durch

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (8.7)$$

definiert. Es gilt dann für die Gesamtladungsverteilung  $\tilde{\rho}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$

$$\mathbf{k}^2 \tilde{V}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \tilde{\rho}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) \quad (8.8)$$

und für die Kernladung  $\tilde{\rho}_{\text{geb}}(\mathbf{k})$

$$\mathbf{k}^2 \tilde{V}_{\text{geb}}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \tilde{\rho}_{\text{geb}}(\mathbf{k}), \quad (8.9)$$

wobei angenommen wird, dass ein Kernpotential  $\tilde{V}_{\text{geb}}(\mathbf{k})$  existiert, dass eindeutig mit der gebundenen Kernladung  $\tilde{\rho}_{\text{geb}}(\mathbf{k})$  verknüpft ist. Entsprechend der Theorie zur Coulombschen Abschirmung durch mobile Ladungsträger gilt dann für die dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$

$$\tilde{V}_{\text{geb}}(\mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \tilde{V}_{\text{tot}}(\mathbf{k}), \quad (8.10)$$

so dass sich schließlich

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{\rho}_{\text{geb}}(\mathbf{k})}{\tilde{\rho}_{\text{tot}}(\mathbf{k})} \quad (8.11)$$

ergibt. Im Rahmen der Thomas-Fermi Theorie zur Abschirmung von elektrischen Ladungen kann gezeigt werden, dass

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = 1 + \frac{\mathbf{k}_0^2}{\mathbf{k}^2} \quad (8.12)$$

gilt [149]. Dabei geht man zur Vereinfachung von einem im Ortsraum langsam variierenden Potential  $V(\mathbf{r})$  aus. Im reziproken Raum ergibt sich dadurch eine Beschränkung auf Wellenvektoren  $|\mathbf{k}| \ll 1$ .

Anhand der Poisson Gleichung lässt sich aus Gl. (8.4) die Gesamtladungsverteilung im Realraum zu

$$\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \frac{4\epsilon_0 V_0}{b^2} \left( \frac{\mathbf{r}^2}{b^2} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{b^2}\right) \quad (8.13)$$

berechnen. Fouriertransformation liefert dann

$$\tilde{\rho}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \pi \epsilon_0 V_0 b^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2 b^2}{4}\right). \quad (8.14)$$

Nimmt man nun für die Kernladung eine im Ortsraum gaussförmige Verteilung der Form

$$\rho_{\text{geb}}(\mathbf{r}) = -A \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{B^2}\right) \quad (8.15)$$

an, so lässt sich auch hier die Fouriertransformierte zu

$$\tilde{\rho}_{\text{geb}}(\mathbf{k}) = -\pi A b^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2 B^2}{4}\right). \quad (8.16)$$

berechnen. Es ergibt sich daraus für die dielektrische Funktion

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = -\frac{AB^2}{\epsilon_0 V_0 b^2 \mathbf{k}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2 (b - B)^2}{4}\right). \quad (8.17)$$

**Tab. 8.2:** Parameter für die Beschreibung der gesamten und der gebundenen Ladungsverteilung von Y-123 und (20%Ca)Y-123.

|              | $V_0$<br>[V] | $b$<br>[nm] | $p_0$<br>[m <sup>-3</sup> ] | $k_0$<br>[m <sup>-1</sup> ] | $A$<br>[e/c-Achse] | $B$<br>[nm] |
|--------------|--------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------|
| Y-123        | -2.4         | 1.10        | $5.8 \cdot 10^{27}$         | $5.55 \cdot 10^9$           | 0.789              | 1.04        |
| (20%Ca)Y-123 | -1.0         | 0.52        | $6.4 \cdot 10^{27}$         | $5.74 \cdot 10^9$           | 0.565              | 0.39        |

Unter der Annahme langsam variierender Potentiale lässt sich die Exponentialfunktion in  $\exp(x) \approx 1 + x$  entwickeln und man erhält schließlich

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \approx \frac{AB^2(b^2 - B^2)}{4\epsilon_0 V_0 b^2} + \frac{AB^2}{\epsilon_0 V_0 b^2 \mathbf{k}^2}. \quad (8.18)$$

Vergleicht man (8.18) mit  $\epsilon(\mathbf{k})$  in der Thomas-Fermi Näherung (8.12), so sind die Parameter  $A$  und  $B$ , die über (8.15) die Ladungsverteilung der im Kern gebundenen Ladung beschreiben, durch

$$A = \frac{\epsilon_0 V_0 b^2 \mathbf{k}^4}{b^2 \mathbf{k}^2 - 4} \quad (8.19)$$

und

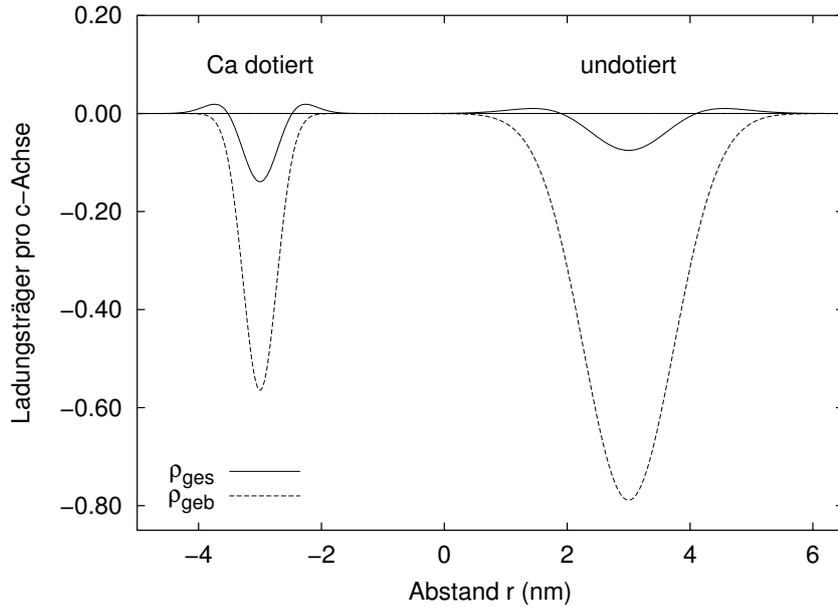
$$B = \sqrt{b^2 - \frac{4}{\mathbf{k}^2}} \quad (8.20)$$

bestimmt.

Die Berechnung der gebundenen Ladungsverteilung  $\rho_{\text{geb}}(\mathbf{r})$  aus dem gemessenen Korngrenzpotal  $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  konnte damit auf einen freien Parameter, den Fermi Wellenvektor  $k_0$ , zurückgeführt werden. Es zeigt sich, dass  $k_0$  insofern kein vollkommen freier Parameter ist, da er über

$$p_0 = \frac{k_0^3}{3\pi^2} \quad (8.21)$$

mit der Ladungsdichte  $p_0$  von Y-123 verknüpft ist. Berechnet man aus der Lochkonzentration der CuO<sub>2</sub> Ebenen und der CuO Ketten [63] die Ladungsträgerkonzentration für Y-123, so erhält man  $p_0 = 5.8 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Für kalziumdotiertes Y-123 erhält man bei einer zwanzigprozentigen Substitution eine Zunahme um 0.1 Loch pro CuO<sub>2</sub> Ebene, die zu einer Gesamtladungskonzentration von  $p_0 = 6.4 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  führt. Modelliert man auf der Grundlage dieser Ladungsträgerdichten die gebundene Kernladung, so ergeben sich die in Tab. 8.2 zusammengefassten Parameter. Eine zweidimensionale graphische Darstellung der Komponenten  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  und  $\rho_{\text{geb}}(\mathbf{r})$  ist in Abb. 8.7 dargestellt. Die freie induzierte Ladungsdichte ergibt sich aus der Differenz  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{geb}}(\mathbf{r})$  und weicht geringfügig von einer gaussförmigen Verteilung ab.



**Abb. 8.7:** Vergleich der Ladungsverteilung um einen Versetzungskern in Y-123 und (20%Ca)Y-123. Dargestellt ist die Gesamtladung, die über die Poisson Gleichung mit dem gemessenen Potential verbunden ist, und die modellierte gebundene Kernladung.

Aus einer Integration über die Kernladung  $\rho_{\text{geb}}(\mathbf{r})$  lässt sich die im Versetzungskern gebundene negative Ladung berechnen. Hierzu wird Gl. (8.15) über einen Raumbereich integriert, in dem die lokale Ladungsdichte größer ist als eine Minimalladung  $\rho_{\text{min}}$ . Wählt man für  $\rho_{\text{min}}$  ein Abschneidekriterium von 10% der maximalen Ladungsdichte

$$\rho_{\text{min}} = \rho_{1/10} = 0.1 \cdot \rho_{\text{geb}}(0), \quad (8.22)$$

so ergibt sich daraus für die kalziumfreie Probe eine Fläche von 84 Einheitszellen, in der eine Gesamtladung von 17 Elektronen pro c-Achsenlänge lokalisiert ist. Im Gegensatz dazu beschränkt sich die entsprechende Fläche im (20%Ca)Y-123 System auf nur 14 Einheitszellen und eine Ladung von 2 Elektronen pro c-Achsenlänge. Damit zeigt sich, dass neben der verbesserten Abschirmung des elektrostatischen Potentials auch eine massive Abnahme der im Versetzungskern gebundenen Ladung durch die Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  erreicht wird.

### 8.2.4 Modell der kontinuierlichen Bandverbiegung

Um weitere Aussagen über die Auswirkung dieser modifizierten Ladungsverteilung treffen zu können, ist es notwendig, die Besetzung des am Ladungstransport beteiligten unteren Hubbard Bandes (UHB) genauer zu untersuchen. Es soll in diesem Zusammenhang zunächst eine Abschätzung der Fermi Energie und der Bandbreite des Leitungsbandes

sowohl für Y-123 als auch für (20%Ca)Y-123 durchgeführt werden. Dabei wird angenommen, dass die Bandstruktur von Y-123 in den Versetzungen erhalten bleibt und es durch das Korngrenzpotential lediglich zu einer kontinuierlichen Verbiegung des Leitungsbandes im Bereich der Grenzfläche kommt. Es ist wichtig zu beachten, dass dieses Modell, das aus der Halbleiterphysik übernommen wurde, in einem hochkorrelierten Elektronensystem nur sehr begrenzt Gültigkeit hat, da einerseits der mittlere Elektronenabstand in der gleichen Größenordnung wie die Thomas-Fermi Abschirmlänge ( $l_{\text{TF}} = 5 - 10 \text{ \AA}$ ) liegt [143, 150], andererseits die Bandstruktur gerade durch die Elektron–Elektron Wechselwirkung stark beeinflusst wird<sup>2</sup>. Insofern haben die nachfolgend berechneten Werte sicherlich nur eine begrenzte Aussagekraft. Eine qualitative Diskussion der Auswirkung von negativen Grenzflächenpotentialen in bikristallinen Y-123 und (20%Ca)Y-123 Filmen ist jedoch sicherlich berechtigt.

Anhand detaillierter Neutronenstreuexperimente an optimal dotiertem Y-123 [52] wurde die Ladungsverteilung zwischen den CuO Ketten und den CuO<sub>2</sub> Ebenen in Y-123 von *Samoylenkov et al.* [63] über eine Summenanalyse der Bindungswalenzen zu

$$\begin{aligned} p_{\text{Ketten}} &= 0.427 && \text{(CuO Ketten)} \\ p_{\text{Ebenen}} &= 0.574 && \text{(CuO}_2 \text{ Ebenen)} \end{aligned}$$

berechnet. Es ergibt sich daraus eine Lochkonzentration  $p_{\text{CuO}_2}$  pro CuO<sub>2</sub> Ebene von 0.287 Löchern für Y-123. Eine Betrachtung der am Ladungstransport beteiligten Sauerstoff- und Kupferorbitale (vgl. Abb. 4.3) zeigt, dass das untere Hubbard Band bei einem Elektron voll gefüllt ist und sich das Material in der isolierenden Phase befindet. Hieraus lässt sich bei bekannter Lochkonzentration  $p_{\text{CuO}_2}$  die entsprechende Elektronendichte  $n_{\text{CuO}_2} = 1 - p_{\text{CuO}_2}$  in den Ebenen zu 0.731 berechnen.

Aufgrund der schichtartigen Struktur und der starken Anisotropie in der Leitfähigkeit ist der Ladungstransport im Y-123 weitgehend auf die CuO<sub>2</sub> Ebenen eingeschränkt. Deshalb kann zur Berechnung der Zustandsdichte  $Z(E)$  ein zweidimensionales Elektronengas angenommen werden. In diesem Fall erhält man für die Zustandsdichte pro Einheitszelle

$$Z(E) = \frac{m_e}{\pi \hbar^2} ab, \quad (8.23)$$

wobei  $a$  und  $b$  die Gitterparameter der Y-123 Einheitszelle darstellen. Ersetzt man  $ab$  durch die Fläche  $A$ , so wird die Zahl der Zustände  $N(E)$  durch

$$N(E) = \int_0^\infty \frac{A m_e}{\pi \hbar^2} f_0(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{A m_e}{\pi \hbar^2} dE \quad (8.24a)$$

---

<sup>2</sup> Die Elektron–Elektron Wechselwirkung erzeugt die Aufspaltung des Leitungsbandes in ein oberes und ein unteres Hubbard Band.

und die Ladungsträgerdichte durch  $n(E)$

$$n(E) = \frac{N(E)}{A} = \frac{m_e}{\pi \hbar^2} E_F \quad (8.24b)$$

beschrieben. Hierbei entspricht  $f_0(E)$  der Fermi Verteilung, die bei  $T = 0$  K für  $E \leq E_F$  Eins und für  $E > E_F$  Null ergibt. Nach Gl. (8.24) folgt daraus für die Fermi Energie in einem zweidimensionalen Elektronengas

$$E_F = \frac{\pi \hbar^2}{m_e} n(E). \quad (8.25)$$

Berechnet man die Fermi Energie sowohl von der oberen als auch von der unteren Bandkante aus, d.h. für Löcher und Elektronen, so erhält man neben der Fermi Energie

$$E_F^Y = 1.18 \text{ eV} \quad (E_F \text{ für Y-123})$$

auch eine Abschätzung für die Bandbreite

$$\Delta E_{\text{UHB}} = 1.65 \text{ eV}. \quad (\text{Bandbreite des UHB})$$

Für kalziumdotiertes (20%Ca)Y-123 bleibt unter den hier gemachten Annahmen die Breite des unteren Hubbard Bandes erhalten. Lediglich die Fermi Energie verschiebt sich aufgrund der höheren Lochkonzentration zu kleineren Energien. Vernachlässigt man einmal eine mögliche Ladungsträgerkompensation durch einen sinkenden Sauerstoffgehalt der Proben, so wird bei einer zwanzigprozentigen Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  0.1 Loch pro  $\text{CuO}_2$  Ebene in das Y-123 System eingebracht, so dass die Elektronenkonzentration in diesem Fall  $n_{\text{CuO}_2} = 0.631$  beträgt. Die daraus berechnete Fermi Energie der kalziumdotierten Proben beträgt deshalb:

$$E_F^{\text{Ca}} = 1.02 \text{ eV}. \quad (E_F \text{ für (20\%Ca)Y-123})$$

Unter Berücksichtigung der gemessenen Potentialverteilung  $V(\mathbf{r})$  an der Korngrenze kann bei bekannter Fermi Energie  $E_F$  die induzierte, freie Ladungsdichte  $n_i(V, E_F)$  gemäß

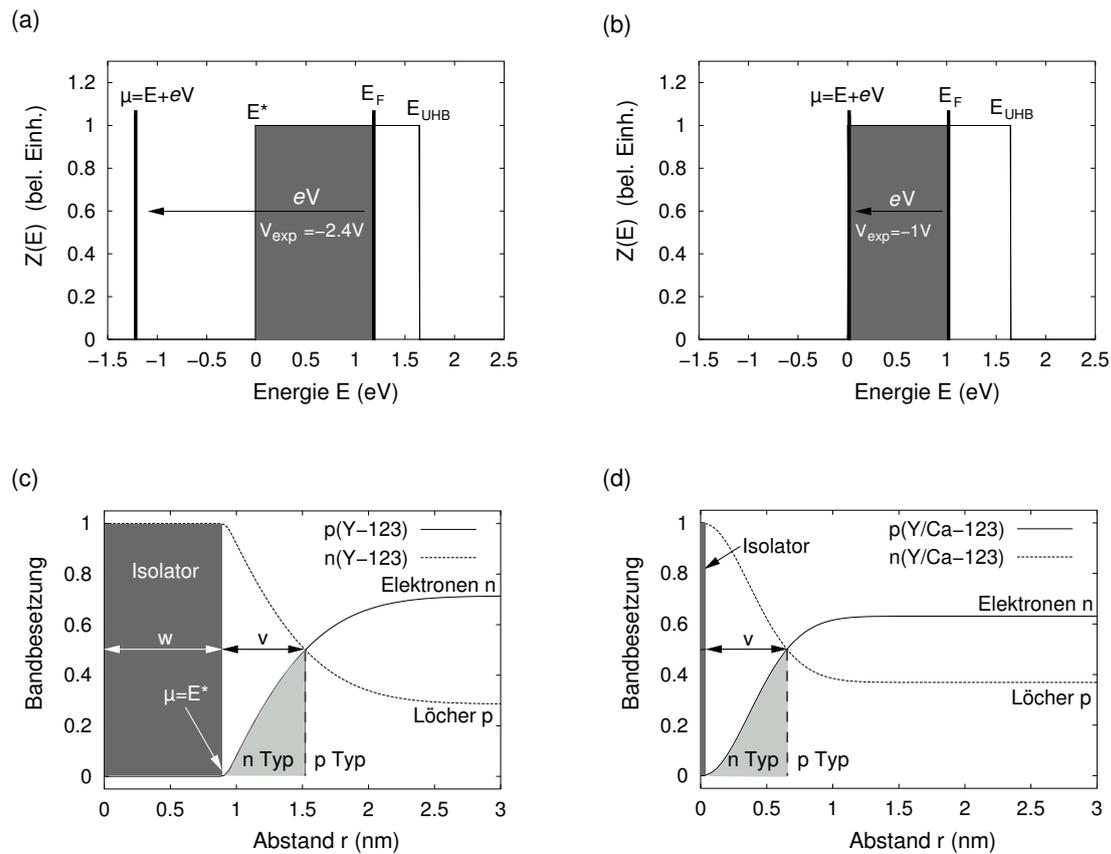
$$n_i(V, E_F) = n_0(E_F) - \int_0^\infty \frac{Z(E)}{1 + e^{\beta(E - E_F - eV)}} dE \quad (8.26a)$$

berechnet werden. Nach Ausführung der Integration erhält man mit  $\beta = (k_B T)^{-1}$  und einer Ladungsdichte  $n_0$  im ungestörten Bereich für die induzierte Ladungsdichte

$$n_i(V, E_F) = n_0(E_F) - \frac{m_e}{\pi \hbar^2 \beta} \ln \left( \frac{e^{-\beta(eV + E_F)}}{1 + e^{-\beta(eV + E_F)}} \right). \quad (8.26b)$$

Die Ortsabhängigkeit von  $n_i(V, E_F)$  wird über das experimentell bestimmte Potential  $V = V(\mathbf{r})$  aus Gl. (8.4) in die Beschreibung der Ladungsdichte eingebracht.

Abb. 8.8 zeigt die nach Gl. (8.26) berechnete Besetzung des unteren Hubbard Bandes als Funktion vom Abstand des Versetzungskerns für undotiertes (links) und kalziumdotiertes (rechts) Y-123. Die Grundlage für die berechneten Ladungsdichten liefern die

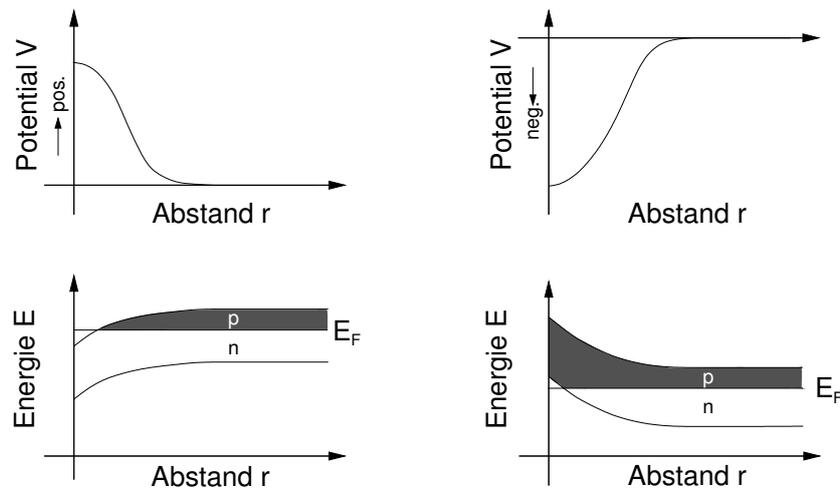


**Abb. 8.8:** Bandverbiegungsmodell zur Beschreibung der Lochverarmung an Kleinwinkelkorn- grenzen auf der Basis eines negativen Korngrenzpotentials. Der Versetzungskern befindet sich in dieser Darstellung bei  $r = 0$ . Die obere Reihe zeigt die nach Gl. (8.24) berechnete zwei- dimensionale Zustandsdichte sowie die Lage des chemischen Potentials im undotierten (a) und kalziumdotierten (b) Fall. In der unteren Reihe ist die nach Gl. (8.26) resultierende Bandbe- setzung für undotiertes (c) und kalziumdotiertes (d) Y-123 dargestellt.

experimentell bestimmten Korngrenzpotentiale aus Gl. (8.4). Zur Veranschaulichung ist zusätzlich die Lage des chemischen Potentials  $\mu$  in Bezug auf das untere Hubbard Band im Kern der Versetzung ( $r = 0$ ) dargestellt. Es zeigt sich hierbei, dass das chemische Potential im Falle des undotierten Y-123 weit aus dem unteren Hubbard Band heraus- geschoben wird. Im Gegensatz dazu liegt das chemische Potential im (20%Ca)Y-123 im Bereich der unteren Bandkante. Verschiebt man durch ein negatives Potential  $V$  das chemische Potential  $\mu$  unter die untere Bandkante des Leitungsband, so bedeutet dies eine Zunahme der Lochkonzentration bis zur vollständigen Entleerung des Bandes an Elektronen. Ein vollständig mit Löchern (oder Elektronen) gefülltes Leitungsband bewirkt jedoch einen Übergang in die isolierende Phase. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die berechnete Elektronen- und Lochkonzentration als Funktion vom Abstand  $r$  vom Zentrum des Versetzungskerns (Abb. 8.8 unten), so findet man im un-

dotierten Y-123 bis zu einem Abstand  $w$  von etwa 0.9 nm ein vollständig mit Löchern gefülltes unteres Hubbard Band. In diesem, den Versetzungskern umgebenden Bereich befindet sich das Y-123 also in der isolierenden Phase. Es schließt sich ein zweiter Bereich der Breite  $v \approx 0.6$  nm an, in dem eine Inversion der Minoritätsladungsträger von Löchern in Elektronen auftritt. In diesem Bereich ist es äußerst schwierig, Aussagen über die elektrischen Eigenschaften des Materials zu treffen, da dieser Bereich des supraleitenden Phasendiagramms (Abb. 4.2) vollständig unbekannt ist. Es darf jedoch vermutet werden, dass in diesem Bereich keine Supraleitung mehr beobachtet werden kann. Ab einem Abstand von etwa 1.5 nm vom Versetzungskern geht das Y-123 schließlich in einen stark überdotierten Lochleiter über. Das Y-123 befindet sich in diesem Bereich also im Gegensatz zu bisher diskutierten Modellen zur Bandverbiegung an Korngrenzen [143, 150, 144, 137] nicht im unterdotierten Bereich des Phasendiagramms, sondern im stark überdotierten Bereich. Aus Modellrechnungen zum Zusammenhang der Ladungsträgerdichte mit den supraleitenden Eigenschaften von Y-123 ist bekannt, dass die Sprungtemperatur sowohl für Ladungsträgerdichten kleiner als auch für solche größer als die optimale Dotierung  $p_{\text{opt}}$  abnimmt. Die kritische Stromdichte dagegen weist im leicht überdotierten Bereich zunächst ein Maximum auf, nimmt dann jedoch mit steigender Lochkonzentration  $p$  deutlich reduzierte Stromdichten an. Erst in einem Abstand von ungefähr 2.5 nm von der Korngrenze nimmt die Lochkonzentration in den  $\text{CuO}_2$  Ebenen wieder ihren ungestörten Wert und damit auch die im Korn vorherrschende kritische Stromdichte  $j_c$  ein.

Im kalziumdotierten (20%Ca)Y-123 sind zunächst einmal die gleichen Mechanismen zu beobachten. Aufgrund des geringeren Korngrenzpotentials liefert die Rechnung zur Bandbesetzung hier einen Radius des isolierenden Bereichs, in dem das untere Hubbard Band vollständig mit Löchern gefüllt ist, von weniger als 0.1 nm. Die Breite der Inversionszone bleibt dagegen ungefähr erhalten. Die ungestörte Ladungsträgerdichte  $p_0$  hat sich bereits in einem Abstand von etwa 1.1 nm wieder eingestellt. Dies zeigt deutlich, dass im Rahmen des hier vorgestellten Modells und in Einklang mit dem Experiment für die kalziumdotierte Korngrenze eine deutlich bessere elektrische Kopplung der beiden Körner zu erwarten ist. Nimmt man vereinfachend an, dass die experimentell beobachtete Zunahme der intergranularen Stromdichte im (20%Ca)Y-123 auf eine größere supraleitende Grenzfläche zurückzuführen ist, so ergibt sich in Abhängigkeit von der Wahl der elektrischen Breite des Versetzungskerns (isolierender und  $n$ -Typ Bereich oder gesamter Bereich der veränderten Lochkonzentration) eine Flächenzunahme durch Kalziumdotierung von 15% bis 27%. Im Vergleich zu dem experimentell gefundenen Anstieg der kritischen Stromdichte um 33% in einem kalziumdotierten  $4^\circ$  Bikristall liefert das Modell unter Berücksichtigung der gemessenen Potentialverteilung



**Abb. 8.9:** Schematische Darstellung der Bandverbiegung bei einem positiven bzw. negativen Grenzflächenpotential.

eine gute Vorhersage der intergranularen kritischen Stromdichte.

### 8.2.5 Diskussion des Modells

Das hier vorgestellte Modell der kontinuierlichen Bandverbiegung an Kleinwinkelkorngrenzen in Y-123 und (20%Ca)Y-123 wurde auf der Grundlage bestehender Vorstellungen zur Bandverbiegung an supraleitenden Korngrenzen [143, 150, 144, 137] unter Berücksichtigung der mittels Elektronenholographie gemessenen Potentialverteilungen entwickelt. Die bisherige Modellvorstellung basiert auf den isolierenden Eigenschaften von Großwinkelkorngrenzen [143, 144, 137] beziehungsweise EELS Messungen der Konzentration an freien Ladungsträgern [145, 12, 13] im Bereich der Korngrenze. All diese Untersuchungen können zwar die Lochverarmung an der Grenzfläche in einen direkten Zusammenhang mit der im Vergleich zum Korn reduzierten intergranularen Stromdichte setzen, die Ursache für die Lochverarmung gehen aus diesen Untersuchungen jedoch nicht hervor. Das bisherige Modell der Lochverarmung an Korngrenzen geht deshalb von einem positiven Grenzflächenpotential aus, bei dem die frei beweglichen Löcher aus dem Bereich der Grenzfläche abgestoßen werden und sich eine negative Ladungswolke zur Abschirmung der gebundenen Ladung um die Versetzung herum ausbildet. In diesem Fall erwartet man also ein nach unten gebogenes Leitungsband. Die linke Seite von Abb. 8.9 zeigt eine schematische Darstellung der Lochverarmung im unteren Hubbard Bande in Anwesenheit eines positiven Potentials.

Mit Hilfe der Elektronenholographie konnte im Rahmen dieser Arbeit zum ersten

Mal die Potentialverteilung an einzelnen Korngrenzversetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen im Y-123 System abgebildet werden. Es hat sich dabei im Gegensatz zu den bisherigen Einschätzungen gezeigt, dass im Bereich der Versetzungen an der Korngrenze ein negatives Potential vorliegt. Im ersten Moment scheint das negative Grenzflächenpotential den Vorstellungen der Ladungsverarmung an der Korngrenze zu widersprechen, es konnte jedoch gezeigt werden, dass unter Berücksichtigung der begrenzten Bandbreite des unteren Hubbard Bandes die gemessenen Korngrenzpotentiale für Y-123 und (20%Ca)Y-123 eine Inversion der Minoritätsladungsträger zur Folge haben und auch in diesem modifizierten Modell schließlich zu einem vollständig an freien Ladungsträgern entleerten Leitungsband führen (vgl. Abb. 8.9 rechts).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen zum grundlegenden Mechanismus der Stromunterdrückung an Kleinwinkelkorngrenzen hat der Vergleich der kalziumdotierten und undotierten Probe gezeigt, wie sich die Dotierung mit Löchern durch eine Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  auf das Korngrenzpotential auswirkt. Es konnte anhand des Bandverbiegungsmodells ein direkter Zusammenhang zwischen dem modifizierten Korngrenzpotential und den verbesserten Transporteigenschaften hergestellt werden. Dabei ist neben der Abnahme der Potentialtiefe vor allem auch eine kleinere Potentialbreite zu beobachten. Entlang der Korngrenze führt dies zu einer Zunahme in den ungestörten Bereichen (vgl. Abb. 8.4).

Vergleicht man die hier vorgestellten Ergebnisse mit anderen, in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern, so zeigt sich, dass andere Techniken in erster Linie sensitiv für die isolierenden Eigenschaften von Korngrenzen sind und dadurch auf eine Ladungsverarmung schließen. Die Ursache für die Ladungsverarmung kann in den meisten Fällen jedoch nicht geklärt werden: So findet man beispielsweise eine Zunahme des normalleitenden Widerstandes von Korngrenzen um ungefähr einen Faktor von 20, wenn man den Korngrenzwinkel von  $15^\circ$  auf  $45^\circ$  erhöht [11]. Gleichzeitig weisen Kapazitätsmessungen auf eine dielektrische, isolierende Schicht bei Großwinkelkorngrenzen hin [151, 11]. All diese Untersuchungen sprechen also für eine Ladungsverarmung im Bereich der Korngrenze. In Bezug auf die Frage nach dem Vorzeichen des Korngrenzpotentials lassen sie jedoch keine Aussage zu. Anders sieht dies bei Untersuchungen zu den supraleitenden Eigenschaften von Korngrenzen in einem externen elektrischen Feld aus [152, 153, 154, 155, 156, 157, 158]. Grundsätzlich sollte man erwarten, dass durch das externe elektrische Feld gezielt Einfluss auf das chemische Potential genommen werden kann und eine Aussage über den Zusammenhang zwischen den supraleitenden Eigenschaften und dem Vorzeichen des Feldes möglich wird. Es stellt sich hierbei jedoch die Frage, wie weit das chemische Potential durch das äußere Feld verschoben wird und

wie die Effekte zwischen Korn und Korngrenze verteilt sind. Geht man beispielsweise vom Korngrenzpotential der undotierten Probe von  $V_{\text{KG}} = -2.4 \text{ V}$  aus, so wäre ein positives elektrisches Feld notwendig, um das chemische Potential wieder zurück in das untere Hubbard Band zu schieben und eine Verbesserung der Korngrenzeigenschaften zu erreichen. Untersucht man dabei lediglich die Sprungtemperatur, so gilt es weiterhin zu beachten, dass  $T_c$  sowohl im unter- wie auch im überdotierten Bereich abnimmt und deshalb die Höhe des elektrischen Feldes im Vergleich zur Größe des Korngrenzpotentials eine wichtige Rolle spielt. Dies erklärt möglicherweise, dass in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der Richtung des elektrischen Feldes zu finden sind. Zwar beobachtet eine Mehrheit eine Abnahme von  $T_c$  bzw.  $j_c$  für positive elektrische Felder [152, 153, 154, 155], doch finden sich auch Veröffentlichungen, die für positive Felder eine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften messen [156, 157]. Wenngleich genügend große positive Felder in dem hier vorgestellten Modell zu einer besseren Korngrenzkopplung führen sollten, liefern die Messungen zum elektrischen Feldeffekt in supraleitenden Dünnschichten also keinen klaren Widerspruch zu den vorgestellten Elektronenholographieuntersuchungen. Damit können die hier vorgestellten Untersuchungen das Verständnis der Stromunterdrückung an Kleinwinkelkorngrenzen deutlich verbessern und bisherige Modelle hinsichtlich der Frage nach dem Vorzeichen des Grenzflächenpotentials korrigieren.

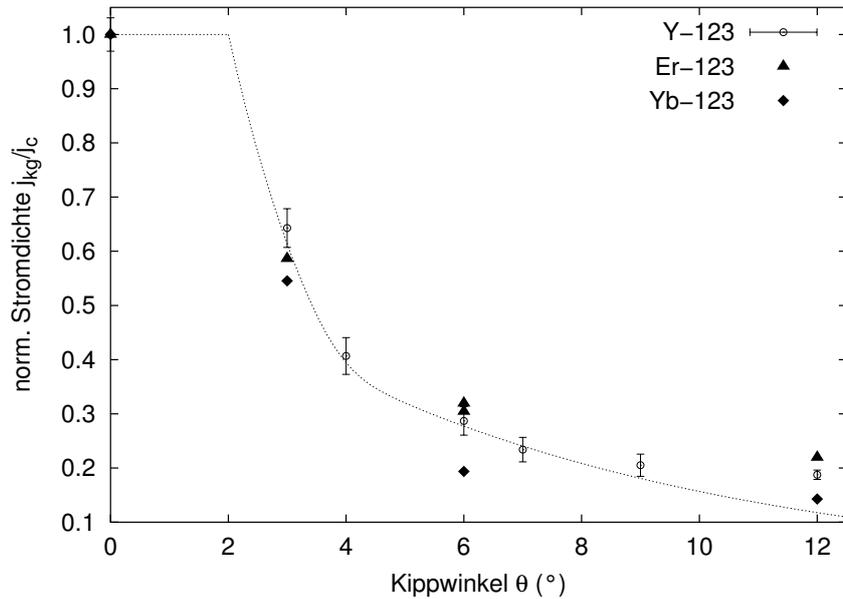
Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Annahme von kontinuierlich verbogenen Bändern im Y-123 System nur eine eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Vielmehr weisen experimentelle Ergebnisse der letzten Jahre immer mehr darauf hin, dass die Eigenschaften hochkorrelierter Elektronen in den Übergangsmetalloxiden, wie im supraleitenden Y-123, durch den Wettbewerb verschiedener, konkurrierender Grundzustände bestimmt werden. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse weisen verstärkt darauf hin, dass die supraleitenden Kuprate von Grund auf inhomogen sind und es zur elektronischen Phasenseparation auf einer Nanoskala kommen kann [55, 58, 57, 56]. Insbesondere in den isolierenden Bereichen an Korngrenzen ist es deshalb fraglich, inwieweit die im Korn zu beobachtende supraleitende Phase erhalten bleibt. Es ist vielmehr denkbar, dass sich im überdotierten Bereich des Phasendiagramms völlig neue elektronische Phasen ausbilden, die aufgrund mangelnder experimenteller Ergebnisse in den bekannten Phasendiagrammen nicht enthalten sind. In diesem Fall wären die isolierenden Eigenschaften von Korngrenzen in den Hochtemperatursupraleitern auf eine Phasenseparation zurückzuführen. Eine korrekte Beschreibung durch ein kontinuierliches Leitungsband ist dann natürlich nicht mehr möglich. Da eine derartige elektronische Korngrenzphase jedoch weiterhin isolierende Eigenschaften aufweisen sollte, kann das Bandmodell dennoch als vereinfachende Beschreibung verwendet werden. Die hier dargestellten Rechnungen haben deshalb

nicht den Anspruch, absolut exakte Ergebnisse zu liefern, vielmehr sollen sie die grundlegenden Mechanismen sowie die Veränderungen durch Kalziumsubstitution illustrieren.

### 8.3 Isovalente Substitution von $Y^{3+}$

Aufbauend auf den Experimenten zur Kalziumdotierung, bei denen die Ladungsträgerdichte in den  $CuO_2$  Ebenen durch heterovalente Substitution von  $Y^{3+}$  beeinflusst wird, wurden die supraleitenden Eigenschaften von bikristallinen Filmen der SE-123 Familie untersucht. Eine Valenzsummen-Analyse von *Samoylenkov et al.* [63] hat in diesem Zusammenhang gezeigt, dass im SE-123 System mit abnehmendem Ionenradius des Seltenerdions eine systematische Umverteilung der Ladungsträger von den  $CuO$  Ketten zu den  $CuO_2$  Ebenen zu erwarten ist (siehe auch Kap. 4.2.2 und die Abbildungen darin). In Analogie zum kalziumdotierten (20%Ca)Y-123 sollte sich eine Zunahme der Lochkonzentration in den  $CuO_2$  Ebenen in einer besseren Korngrenzkopplung bemerkbar machen. Es wurden aus diesem Grund Er-123 und Yb-123 Filme auf bikristallinen  $SrTiO_3$  Substraten mit symmetrischen  $3^\circ[001]$ ,  $6^\circ[001]$  und  $12^\circ[001]$  Kippkorngrenzen abgeschieden. Die Wahl fiel deshalb auf Er und Yb als Seltenerdion, da einerseits die Ionenradien bei achtfacher Koordination im Vergleich zum Y um 1.5% bzw. 3.0% kleiner ausfallen und sich andererseits gezeigt hat, dass sich Dünnschichten dieser Materialien unter den vom Y-123 bekannten Herstellungsparametern mittels gepulster Laserdeposition abscheiden lassen. Die Ergebnisse aus der magneto-optischen Charakterisierung der Filme sind in Abb. 8.10 im Vergleich zu den Y-123 Proben dargestellt. Während die Yb-123 Proben für alle untersuchten Korngrenzwinkel eine schlechtere intergranulare Kopplung zeigen, fällt die kritische Stromdichte im Er-123 bei  $\theta = 6^\circ$  bzw.  $12^\circ$  höher aus als in den Y-123 Referenzproben.

Ein Problem bei der Analyse der Ergebnisse ist sicherlich die mangelnde Statistik bei den Er-123 und Yb-123 Proben, da besonders aus Literaturdaten bekannt ist, dass die Schwankungsbreite der intergranularen Stromdichte zum Teil nicht zu vernachlässigen ist (vgl. *Hilgenkamp* und *Mannhart* [11]). So wird bei Bikristallexperimenten im Allgemeinen von einem konstanten Fehlorientierungswinkel der Substrate ausgegangen, der jedoch nur bis auf Abweichungen von ungefähr  $0.5^\circ$  für alle drei Raumrichtungen gewährleistet ist. Eine zusätzliche Verkippung oder Drehung um eine andere Achse als die  $[001]$  Richtung erzeugt wie bei der verkippten Grenzfläche in Kap. 8.1.2 eine komplexe Versetzungsstruktur, bei der eine Vorhersage der intergranularen Stromdichte problematisch wird. Sicherlich führt eine derartige Ungenauigkeit im Korngrenzwinkel nicht zu einer massiven Beeinflussung der intergranularen Stromdichte, weswegen



**Abb. 8.10:** Vergleich der supraleitenden Eigenschaften der SE-123 Familie mit  $SE=Y$ , Er, Yb.

dieser Aspekt bei den Experimenten zur Kalziumdotierung aufgrund der signifikanten Zunahme der Korngrenzstromdichte vernachlässigt werden konnte. Da im Gegensatz zum (20%Ca)Y-123, bei dem eine Zunahme der Lochkonzentration um 34% zu erwarten ist, die Ladungsträgerdichte in den  $CuO_2$  Ebenen im Er-123 und im Yb-123 lediglich um 3% bzw. 6% ansteigt (Abb. 4.6), fallen auch die zu erwartenden Unterschiede in der intergranularen Stromdichte deutlich geringer aus.

Durch eine lineare Interpolation der Ergebnisse der Elektronenholographie kann, unter Berücksichtigung der Ladungsdichte in den  $CuO_2$  Ebenen aus Ref. [63] die Fermi Energie für Er-123 und Yb-123 berechnet werden. Darauf aufbauend lässt sich schließlich im Rahmen des Bandverbiegungsmodells die Ladungsdichte als Funktion vom Abstand des Versetzungskerns darstellen. Man erhält so ein Maß für die Flächenzunahme der Grenzfläche mit supraleitender Kopplung. Für die Kalziumdotierung hatte diese Rechnung im vorangehenden Abschnitt eine Zunahme der intergranularen Stromdichte von 15% bis 27% vorhergesagt. Im Er-123 bzw. Yb-123 steigt die Korngrenzstromdichte nach dieser Rechnung um nicht mehr als 2% bis 3% an. Um einen experimentellen Nachweis für eine derart geringe Verbesserung der Stromdichte zu liefern, wäre sicherlich eine große Anzahl an untersuchten Proben notwendig.

Es darf dabei nicht vergessen werden, dass man im Allgemeinen nicht davon ausgehen darf, dass die Substitution von  $Y^{3+}$  durch andere Seltenerdionen lediglich eine Veränderung der Ladungsdichte zur Folge hat. Bei einer transmissionselektronenmikro-

skopischen Studie von Zwillingsgrenzen in Y-123 und Er-123 Massivkörpern hat sich gezeigt, dass die Korngrenzen im Y-123 eine deutlich höhere Unordnung besitzen als im Er-123. Durch magneto-optische Messungen konnte den Er-123 Proben eine höhere kritische Stromdichte senkrecht zu den Zwillingsgrenzen zugeordnet werden [159]. Dies zeigt, dass strukturelle Variationen im SE-123 System unter Umständen mitverantwortlich für Unterschiede in der intergranularen Stromdichte zwischen Y-123 und anderen SE-123 Materialien sind. Vom Standpunkt der elektronischen Modifikation sollten die Yb-123 Filme die besten Korngrenzeigenschaften aufweisen. Die TEM Studie an den Massivkörpern liefert jedoch Hinweise darauf, dass die Er-123 Proben den Yb-123 Filmen mikrostrukturell überlegen sein können, wie es sich auch in den hier durchgeführten magneto-optischen Untersuchungen widerspiegelt.

Eine abschließende Antwort auf die Frage nach einer Systematik in den Korngrenzeigenschaften in der Familie der SE-123 Materialien kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Es wäre in diesem Zusammenhang wünschenswert, die Zahl der Proben zu erweitern und mit TEM Untersuchungen zu kombinieren. Nach den hier vorgestellten Experimenten ist es jedoch nicht zu erwarten, dass ein Mitglied der SE-123 Gruppe ähnlich gute Korngrenzeigenschaften wie das (20%Ca)Y-123 zeigt. Dafür erscheinen sowohl die induzierten elektronischen als auch die mikrostrukturellen Veränderungen zu klein auszufallen.

# 9

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte das bisherige Verständnis der Mechanismen, die zur Stromunterdrückung an supraleitenden Kleinwinkelkorngrenzen führen, stark verbessert und in Bezug auf die Frage nach dem Vorzeichen der in der Korngrenze gebundenen Ladung korrigiert werden. Es wurden dazu mittels Magneto-Optik die supraleitenden Eigenschaften von symmetrischen,  $c$ -Achsen orientierten Kleinwinkelkorngrenzen mit Kippwinkeln bis zu  $12^\circ$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und isostrukturellen Materialien untersucht. Mit Hilfe ausgewählter, komplementärer Techniken konnten Zusammenhänge zwischen den Transporteigenschaften und mikrostrukturellen bzw. elektronischen Eigenschaften der Korngrenzen hergestellt werden. Auf diese Weise wurden Ergebnisse verschiedenster experimenteller Techniken für die Modellbildung zum Stromtransport in Kleinwinkelkorngrenzen zusammengeführt.

Die magneto-optische Abbildung zur orts aufgelösten Darstellung von Magnetisierungsstromverteilungen in supraleitenden Dünnschichten bietet durch ihre hohe Ortsauflösung von wenigen Mikrometern die Möglichkeit, die Stromverteilung in ausgedehnten Korngrenzen orts aufgelöst zu studieren und geht damit weit über eine einfache Charakterisierung der Transporteigenschaften hinaus. Es wurden in dieser Arbeit systematische Studien zur Stromverteilung in Korngrenzen mit Kippwinkeln zwischen  $3^\circ$  und  $12^\circ$  durchgeführt. Ergänzend wurde der Einfluss des äußeren Magnetfeldes und der Probengeometrie auf die Magnetisierungsstromverteilung untersucht. Anhand die-

ser Experimente konnte erstmals gezeigt werden, dass sich die intergranulare Stromdichte im Magnetisierungsexperiment inhomogen über die Korngrenze verteilt. Die Unterdrückung der Stromdichte zur Mitte der Grenzfläche konnte dabei in direkten Zusammenhang mit den durch die intragranularen Ströme hervorgerufenen, magnetischen Streufeldern und dem lokalen elektrischen Feld gesetzt werden. Eine detaillierte Analyse der elektrischen Feldverteilung sowie der dissipierten Leistung hat gezeigt, dass, entsprechend dem streng nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem lokalen elektrischen Feld und der kritischen Stromdichte, die geringeren intergranularen Stromdichten im Zentrum der Korngrenze auf ein niedrigeres Feldkriterium als in den Randbereichen der Korngrenze zurückzuführen sind.

Temperaturabhängige magneto-optische Untersuchungen konnten zeigen, dass bei Temperaturen um 60 K die Stromverteilung entlang der Korngrenze in einen homogenen Zustand übergeht. Dabei führt die makroskopische Umverteilung der Ströme zu einem Anstieg der intergranularen Stromdichte, die in diesem Fall für eine 4° Kippkorngrenze gegenüber der intragranularen Stromdichte nicht mehr unterdrückt ist. Aufgrund der bei diesen Temperaturen geringeren Stromdichten sind auch die magnetischen Streufelder stark reduziert, so dass davon auszugehen ist, dass sich in der Korngrenze bei hohen Temperaturen eine homogenere elektrische Feldverteilung auf einem hohen Niveau ausbildet und so zu einer Zunahme des Verhältnis aus inter- und intragranularer Stromdichte führt.

Aufbauend auf den systematischen Untersuchungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Dünnschichten auf  $\text{SrTiO}_3$  Bikristallsubstraten konnte über die Abscheidung einer texturierten Pufferschicht zwischen dem Substrat und dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Film ein Weg zur aktiven Manipulation der Korngrenzstromverteilung aufgezeigt werden. Auf diese Weise konnte die intergranulare Stromdichte für 4° bis 6° Kippkorngrenzen um 20% bis 30% verbessert werden. Mit Hilfe eines einfachen Modells, das die Texturverteilung im Bereich der Korngrenze bei gegebenem Fehlorientierungswinkel des Substrates mit der intergranularen Stromdichte in Zusammenhang setzt, konnten die Messergebnisse quantitativ beschrieben und eine durch die Textur bedingte lokale Abnahme des Korngrenzwinkels als Ursache für die verbesserten Transporteigenschaften vorgeschlagen werden.

Als alternative Route zur Erhöhung der intergranularen Stromdichte wurde die iso- und heterovalenten Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vorgestellt. Während die isovalente Substitution mit  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  keine eindeutigen Ergebnisse in Bezug auf eine Zunahme der Korngrenzstromdichte liefern konnte, hat die Dotierung mit  $\text{Ca}^{2+}$  zu einem signifikanten Anstieg in der intergranularen Stromdichte geführt. Mit Hilfe der Elektronenholographie ließ sich die bessere Korngrenzkopplung auf eine Abnahme der elektronischen Breite der Korngrenzversetzungen zurückführen. Dabei konnte über die

Elektronenholographie erstmals die Potentialverteilung entlang einer Kleinwinkelkorn-grenze in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  direkt gemessen werden. Es hat sich gezeigt, dass im Gegensatz zu dem bisherigen Verständnis ein negatives Korngrenzpotential in den Stufenverset-zungen zu beobachten ist. Zur Beschreibung der Ergebnisse wurde das von *J. Mannhart* und *H. Hilgenkamp* entwickelte Modell der kontinuierlichen Bandverbiegung [11] auf negative Potentiale übertragen und zur Vorhersage der intergranularen Stromdich-te in kalziumdotiertem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  herangezogen. Weiterhin konnte im Rahmen der Diskussion dieser Ergebnisse das Verständnis in Bezug auf eine elektrische Phasensepa-ration weiterentwickelt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Stromtransports in supraleitenden Kleinwinkelkorn-grenzen dar-stellt. Dabei ist hervorzuheben, dass mit Korngrenzwinkeln von  $3^\circ$  bis  $12^\circ$  der gesamte Kleinwinkelbereich untersucht wurde und so ein sehr umfassendes Bild der Eigenschaf-ten dieser Korngrenzen entstanden ist. Insbesondere haben die Untersuchungen zur Potential- und Ladungsverteilung in kalziumdotierten und undotierten Korngrenzen dazu geführt, das Modell einer positiven Grenzfläche zu revidieren und die Ladungsver-armung im Rahmen eines vollständig gefüllten Leitungsbandes zu beschreiben.

# Anhang

## Abkürzungsverzeichnis

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| $\Psi$                         | makroskopische Wellenfunktion der supraleitenden Ladungsträger     |
| $ \Psi ^2$                     | supraleitende Ladungsträgerdichte                                  |
| $\lambda$                      | Londonsche magnetische Eindringtiefe                               |
| $\xi$                          | Ginzburg-Landau Kohärenzlänge                                      |
| $\epsilon_L(\mathbf{r})$       | Linienenergie einer Flusslinie                                     |
| $j_0$                          | Paarbrechungsstromdichte   |
| $p$                            | Lochkonzentration, Lochdichte                                      |
| $T_c$                          | Sprungtemperatur   |
| $j_c$                          | intragranulare kritische Stromdichte                               |
| $j_{\perp}^{\text{kg}}$        | intergranulare kritische Stromdichte                               |
| $j_{\parallel}$                | Parallelkomponente der Stromdichte in der Korngrenzdomäne          |
| $\theta$                       | Fehlorientierungswinkel der Korngrenze                             |
| $B_z$                          | z-Komponente der Flussdichte                                       |
| $B_a$                          | externe magnetische Flussdichte                                    |
| $B_{\text{st}}$                | auf $j_{\parallel}$ basierende Streufeldkomponente der Flussdichte |
| $E(\mathbf{r})$                | lokales elektrisches Feld  |
| $\phi(\mathbf{r})$             | lokale Elektronenphase   |
| $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$   | elektrostatistisches Gesamtpotential                               |
| $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$ | wellenzahlabhängige dielektrische Funktion                         |
| $E_F$                          | Fermi Energie  |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $Z(E)$                  | Zustandsdichte   |
| $N(E)$                  | Zahl der besetzten Zustände  |
| $\Delta E_{\text{UHB}}$ | Bandbreite des unteren Hubbard Bandes                                    |
| $\phi_{\text{FWHM}}$    | Halbwertsbreite der <i>in-plane</i> Textur                               |
| $\omega_{\text{FWHM}}$  | Halbwertsbreite der <i>out-of plane</i> Textur                           |
| Y-123                   | $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                             |
| Y/Ca-123                | $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ |
| Er-123                  | $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                            |
| Yb-123                  | $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                            |
| STO                     | $\text{SrTiO}_3$   |
| CGO                     | Gd dotiertes $\text{CeO}_2$  |
| Ni-CGO                  | Schichtsystem bestehend aus Nickel und CGO                               |
| KG                      | Korngrenze   |
| HTSL                    | Hochtemperatursupraleiter  |

# Abbildungsverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Schemazeichnung zur Ordnungsparametersymmetrie. . . . .  | 8  |
| 2.2 | Magnetische und elektrische Ausdehnung einer Flusslinie. . . . .   | 9  |
| 2.3 | Magnetisches Phasendiagramm eines Typ II Supraleiters. . . . .   | 10 |
| 2.4 | Flussdichte- und Stromverteilung in einem dünnen Steg im Rahmen des Bean Modells. . . . .                    | 15 |
| 2.5 | Zweidimensionale Stromverteilung in einer quadratischen Probe. . . . .                                       | 16 |
| 3.1 | Messprinzip zur magneto-optischen Abbildung von Flussdichteverteilungen. . . . .                             | 18 |
| 3.2 | Kalibrierung der lokalen Flussdichte. . . . .  | 22 |
| 3.3 | Aufbau des magneto-optischen Polarisationslichtmikroskopes. . . . .  | 24 |
| 3.4 | Magneto-optisch gemessene Flussdichteverteilung mit überlagerten Stromlinien. . . . .                        | 29 |
| 3.5 | Vergleich einer simulierten Flussdichteverteilung mit einer mittels Magneto-Optik gemessenen. . . . .        | 30 |
| 4.1 | Aufbau der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Einheitszelle. . . . .                               | 34 |
| 4.2 | Phasendiagramm von Y-123. . . . .  | 35 |
| 4.3 | Elektronische Niveaus der $\text{CuO}_2$ Ebenen. . . . .   | 36 |
| 4.4 | Schemazeichnung zum Mott-Hubbard Übergang und zur Lochdotierung. . . . .                                     | 37 |
| 4.5 | Die Entwicklung der Gitterparameter in der SE-123 Familie als Funktion des Ionenradius. . . . .              | 40 |
| 4.6 | Sprungtemperatur und Lochkonzentration der $\text{CuO}_2$ Ebenen und $\text{CuO}$ Ketten von SE-123. . . . . | 41 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.7  | Schemazeichnung der Laserablationskammer. . . . .  | 42 |
| 4.8  | Kristallographie von symmetrischen Kipp- und Drehkorn Grenzen. . . . .   | 46 |
| 4.9  | Schematische Darstellung der Defektstruktur einer symmetrischen Kippkorn Grenze. . . . .   | 47 |
| 4.10 | TEM Aufnahme einer symmetrischen 4° Kippkorn Grenze in Y-123. . . . .  | 49 |
| 4.11 | Ordnungsparameterkopplung an Korngrenzen. . . . .  | 49 |
| 4.12 | Schematische Darstellung zum Bandverbiegungsmodell. . . . .  | 51 |
| 4.13 | Stromlinien von Abrikosov- und Abrikosov-Josephson Flusslinien. . . . .  | 55 |
| 4.14 | Durch Flusslinienkernverankerung induzierte intergranulare Stromdichte. . . . .  | 56 |
| 4.15 | Flusslinienanordnung bei der Berechnung der magnetischen Wechselwirkungskraft. . . . .   | 57 |
| 4.16 | Durch magnetische Wechselwirkung der Flusslinien induzierte intergranulare Stromdichte. . . . .  | 58 |
| 4.17 | Beansche Stromverteilung in einer bikristallinen Dünnschichtprobe. . . . .   | 59 |
| 4.18 | Probengeometrie für die magneto-optische Abbildung. . . . .  | 59 |
| 5.1  | Fluss- und Stromdichteverteilung in bikristallinem Y-123 . . . . .   | 62 |
| 5.2  | Teileingedrungene und remanente Fluss- und Stromdichteverteilung. . . . .  | 64 |
| 5.3  | Experimentelle und theoretische magnetische Eindringtiefe. . . . .   | 66 |
| 5.4  | Flussdichteverteilung in bikristallinen Y-123 Dünnschichten für unterschiedliche Korngrenzwinkel. . . . .                                  | 67 |
| 5.5  | Ortsabhängige Korngrenzstromverteilung bei der Simulation von Flussdichteverteilungen. . . . .   | 68 |
| 5.6  | Vergleich der experimentellen Flussdichteprofile entlang der Korngrenze mit simulierten Daten. . . . .                                     | 69 |
| 5.7  | Schemazeichnung zum Flusseindringen im Bereich der Korngrenze. . . . .   | 69 |
| 5.8  | Schematische Darstellung einer E-j-Kennlinie. . . . .  | 70 |
| 5.9  | Inter- und intragranulare elektrische Feldverteilung in bikristallinen Er-123 Dünnschichten. . . . .                                       | 71 |
| 5.10 | Verteilung der dissipierten Leistungsdichte $ \mathbf{p}  =  \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} $ in bikristallinen Er-123 Dünnschichten. . . . . | 72 |
| 5.11 | Magnetische Feldabhängigkeit von $j_c$ und $j_{\perp}^{\text{kg}}$ bei variabler Temperatur. . . . .                                       | 75 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.12 | Fluss- und Stromdichteverteilung einer stegförmigen und einer quadratischen Yb-123 Probe. . . . .  | 77  |
| 5.13 | Intergranulare kritische Stromdichte als Funktion des Korngrenzwinkels. . . . .  | 80  |
| 6.1  | Flussdichteverteilung in vollständig magnetisiertem Y-123 mit einer 4° Korngrenze bei variierendem Restfeld. . . . .   | 84  |
| 6.2  | Entwicklung des $d$ -Linienwinkels und des Stromdichteverhältnisses als Funktion des Restfeldes. . . . .   | 85  |
| 6.3  | Quotient aus $j_{\perp}^{\text{kg}}$ und $j_c$ als Funktion des externen Restfeldes $B_a^{\text{rest}}$ in 4° Y-123. . . . .                                 | 86  |
| 6.4  | Temperaturabhängige kritische Stromdichte von vollständig magnetisierten 4° Y-123 Filmen in verschiedenen externen Restfeldern $B_a^{\text{rest}}$ . . . . . | 87  |
| 6.5  | Korngrenzstromdichte in 4° Y-123 als Funktion der Temperatur. . . . .  | 88  |
| 6.6  | Stromdichte eines vollständig magnetisierten 4°[001] Y-123 Dünnsfilms im remanenten Zustand bei 50 K. . . . .  | 89  |
| 7.1  | Parallelschaltung von zwei Korngrenzen, deren Missorientierungswinkel um $\pm\delta\phi$ vom Substratwinkel $\theta$ abweicht. . . . .                       | 93  |
| 7.2  | Schematische Darstellung der verwendeten Bikristallsubstrate für die Modifikation der Korngrenzenmikrostruktur. . . . .                                      | 94  |
| 7.3  | Schemazeichnung zur Textur in dünnen Schichten. . . . .  | 95  |
| 7.4  | Vergleich der Fluss- und Stromdichteverteilung für eine 3° Korngrenze in Y-123 auf Ni-CGO und STO. . . . .   | 97  |
| 7.5  | Vergleich der Fluss- und Stromdichteverteilung für eine 6° Korngrenze in Y-123 auf Ni-CGO und STO. . . . .   | 98  |
| 7.6  | Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichte in Y-123 auf STO bzw. Ni-CGO Bikristallsubstraten. . . . .   | 99  |
| 7.7  | Temperaturabhängigkeit der normierten Stromdichte $j_{\perp}^{\text{kg}}/j_c$ für Y-123 auf Ni-CGO und STO 6° Bikristallsubstraten. . . . .                  | 100 |
| 7.8  | Verteilungsfunktion der lokalen Abweichung $\delta\phi$ vom Korngrenzwinkel $\theta$ . . . . .   | 101 |
| 7.9  | Experimentelle und berechnete Winkelabhängigkeit der Stromdichte für von Y-123 auf STO und Ni-CGO Bikristallsubstraten. . . . .                              | 103 |
| 7.10 | Zunahme des Schwellenwinkels $\theta_0$ als Funktion der intragranularen Stromdichte $j_c$ . . . . .   | 106 |

---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 8.1  | Vergleich der normierten intergranularen Stromdichte in kalziumdotierten und undotierten, bikristallinen Y-123 Filmen. . . . .                | 110 |
| 8.2  | TEM und EELS Messungen zur Ionenverteilung in den kalziumdotierten (20%Ca)Y-123 Bikristallfilmen. . . . .                                     | 113 |
| 8.3  | Schematische Darstellung zur Elektronenholographie in einem modifizierten Transmissionselektronenmikroskop. . . . .                           | 117 |
| 8.4  | Hochauflösendes TEM Bild und rekonstruierte Elektronenphase von einem dotierten und einem undotierten Y-123 Bikristall. . . . .               | 119 |
| 8.5  | Gemittelte, radiale Potentialverteilung für kalziumdotiertes und undotiertes $4^\circ[001]$ Y-123 . . . . .                                   | 120 |
| 8.6  | 3D-Farbdarstellung der Gesamtladungsverteilung für eine Korngrenzversetzung in kalziumdotiertem und undotiertem Y-123. . . . .                | 121 |
| 8.7  | Vergleich der Ladungsverteilung um einen Versetzungskern in Y-123 und (20%Ca)Y-123. . . . .   | 124 |
| 8.8  | Bandverbiegungsmodell zur Beschreibung der Lochverarmung an Kleinwinkelkorngrenzen auf der Basis eines negativen Korngrenzpotentials. . . . . | 127 |
| 8.9  | Schematische Darstellung der Bandverbiegung bei einem positiven bzw. negativen Grenzflächenpotential. . . . .                                 | 129 |
| 8.10 | Vergleich der supraleitenden Eigenschaften der SE-123 Familie mit SE=Y, Er, Yb. . . . .   | 133 |

# Literaturverzeichnis

- [1] H. K. Onnes. *Comm. Leiden*, **120b** (1911). 1
- [2] P. G. deGennes. *Superconductivity of Metals and Alloys* (Addison-Wesley, 1966). 1, 11
- [3] J. G. Bednorz und K. A. Müller. *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986). 1, 34
- [4] D. R. Harshman und A. P. Mills Jr.. *Phys. Rev. B*, **45**(18), 10684 (1992). 1, 33, 34
- [5] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno und O. Kohno. *Physica C*, **185**, 1959 (1991). 2, 43
- [6] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno und Y. Ikeno. *Appl. Phys. Lett.*, **60**(6), 769 (1992). 2, 43
- [7] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. Arendt, J. Townsend, C. Adams, I. H. Campbell, P. Tiwari, Y. Coulter und D. E. Peterson. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1969 (1994). 2, 43
- [8] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales und F. A. List. *Science*, **274**, 755 (1996). 2, 43
- [9] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield und V. K. Sikka. *Appl. Phys. Lett.*, **69**(12), 1795 (1996). 2, 43
- [10] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart und F. K. LeGoues. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 219 (1988). 2, 48, 79, 82, 115

- [11] H. Hilgenkamp und J. Mannhart. *Rev. Mod. Phys.*, **74**, 485 (2002). 2, 47, 110, 130, 132, 137
- [12] S. E. Babcock und J. L. Vargas. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 193 (1995). 2, 49, 50, 116, 129
- [13] N. Browning, J. Buban, P. Nellist, D. Norton, M. Chisholm und S. Pennycook. *Physica C*, **294**, 183 (1998). 2, 47, 50, 116, 129
- [14] D. Dimos, P. Chaudhari und J. Mannhart. *Phys. Rev. B*, **41**, 4038 (1990). 2, 48, 49, 79, 82, 115
- [15] M. Chisholm und M. Pennycook. *Nature*, **351**, 47 (1991). 2, 47, 48, 49, 109, 115
- [16] N. F. Heinig, R. D. Redwing, J. E. Nordman und D. C. Larbalestier. *Phys. Rev. B*, **60**, 1409 (1999). 2, 48, 79, 82, 115
- [17] Ch. Jooss, J. Albrecht, H. Kuhn, S. Leonhardt und H. Kronmüller. *Rep. Prog. Phys.*, **65**, 651 (2002). 2, 20
- [18] A. A. Polyanskii, A. Gurevich, A. E. Pashitski, N. F. Heinig, R. D. Redwing, J. E. Nordman und D. C. Larbalestier. *Phys. Rev. B*, **53**(13), 8687 (1996). 2, 59, 85
- [19] A. Gurevich und E. Pashitskii. *Phys. Rev. B*, **57**(21), 13878 (1998). 2, 46, 47, 48
- [20] E. Dagotto. *Nanoscale phase separation and colossal magneto-resistance* (Springer, 2003). 5, 36, 53
- [21] B. A. Bernevig, R. B. Laughlin und D. I. Santiago. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 147003 (2003). 5
- [22] R. B. Laughlin. *ArXiv:cond-mat/0209269* (2002). 5
- [23] F. C. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 207002 (2003). 5
- [24] W. Meissner und W. Ochsenfeld. *Naturwissenschaft*, **21**, 787 (1933). 6
- [25] F. London und H. London. *Z. Phys.*, **96**, 359 (1935). 6
- [26] V. L. Ginzburg und L. D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **20**, 1064 (1950). 7
- [27] M. Prohammer und J. P. Carbotte. *Phys. Rev. B*, **43**, 5370 (1991). 8
- [28] P. J. Hirschfeld und N. Goldenfeld. *Phys. Rev. B*, **48**, 4219 (1993). 8

- 
- [29] H. Won und K. Maki. *Physica C*, **282**, 1837 (1997). 8
- [30] G. Blatter, M. V. Feigel'man, A. I. Larkin und V. M. Vinokur. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1125 (1994). 9, 13
- [31] M. Tinkham. Introduction to superconductivity (McGraw-Hill, 1975). 10
- [32] J. R. Clem. *J. Low Temp. Phys.*, **18**, 427 (1975). 11
- [33] I. Maggio-Aprile, C. Renner, A. Erb, E. Walker und O. Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2754 (1995). 11, 38
- [34] J. Mannhart, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, A. Catana, C. Gerber, K. A. Müller und D. G. Schlom. *Z. Phys. B*, **86**, 177 (1992). 12, 44
- [35] H. Douwes, P. Kes, C. Gerber und J. Mannhart. *Cryogenics*, **33**, 486 (1993). 12, 44
- [36] Ch. Jooss, R. Warthmann und H. Kronmüller. *Phys. Rev. B*, **61**, 12433 (2000). 12, 44
- [37] T. Haage, J. Zegenhagen, J. Q. Li, H. Habermeier, M. Cardona, Ch. Jooss, R. Warthmann, A. Forkl und H. Kronmüller. *Phys. Rev. B*, **56**, 8404 (1997). 12, 44
- [38] Ch. Jooss. Verankerung von Flulinien in YBaCuO-Schichten. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (1998). 13
- [39] C. P. Bean. *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 31 (1964). 14
- [40] E. H. Brand, M. V. Indenbom und A. Forkl. *Europhys. Lett.*, **22**, 735 (1993). 14
- [41] E. H. Brant. *Phys. Rev. B*, **46**, 8628 (1992). 15, 26
- [42] R. P. Hübener. Magnetic flux structures in superconductors, Springer series in solid state sciences vol 6 (Springer, Berlin, 1979). 20
- [43] L. A. Dorosinskij, M. V. Indenbom, V. I. Nikitenko, Y. A. Ossip'yan, A. A. Polyanskii und V. K. Vlasko-Vlasov. *Physica C*, **203**, 149 (1992). 20
- [44] T. H. Johansen, M. Baziljevich, H. Bratsberg, Y. Galperin, P. E. Lindelof, Y. Shen und P. Vase. *Phys. Rev. B*, **54**(22), 16264 (1996). 21
- [45] V. Born. Mechanismen der Vortexdynamik im Hochtemperatursupraleiter YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. Doktorarbeit, Institut für Materialphysik, Göttingen (2004). 23, 31, 72

- [46] H. Theuss, A. Forkl und H. Kronmüller. *Physica C*, **190**, 345 (1992). 26
- [47] Ch. Jooss, R. Warthmann, A. Forkl und H. Kronmüller. *Physica C*, **299**, 215 (1998). 27
- [48] Ch. Jooss. Private Mitteilung (2003). 30
- [49] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987). 34
- [50] J. Ye und K. Nakamura. *Phys. Rev. B*, **48**(10), 7554 (1993). 35
- [51] O. Eibl und B. Roas. *J. Mat. Res.*, **5**, 2620 (1990). 35
- [52] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer und V. Turounov. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **6**, 7963 (1994). 35, 40, 41, 125
- [53] C. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki und O. Fischer. *Phys. Rev. B*, **51**, 9208 (1995). 35
- [54] C. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki und O. Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, **80**(1), 149 (1998). 35, 36
- [55] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisakißk, S. Uchidaß und J. C. Davis. *Nature*, **415**, 412 (2002). 36, 53, 131
- [56] J. Zaanen und O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B*, **40**, 7391 (1989). 36, 131
- [57] J. Zaanen. *Nature*, **404**, 714 (2000). 36, 53, 131
- [58] J. Zaanen. *Nature*, **415**, 379 (2002). 36, 53, 131
- [59] E. Dagotto. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 763 (1994). 36
- [60] N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, J. Fink, S. L. Molodtsov, C. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrup, A. Erb und G. Müller-Vogt. *Phys. Rev. B*, **51**(13), 8529 (1995). 36
- [61] W. M. Temmerman, Z. Szotec und G. Y. Guo. *J. Phys. C*, **21**, L867 (1988). 36
- [62] D. C. Harris und T. Hewston. *Journ. of S. St. Chem.*, **69**, 182 (1987). 37
- [63] S. V. Samoylenkov, O. Y. Gorbenko und A. R. Kaul. *Physica C*, **278**, 49 (1997). 37, 41, 123, 125, 132, 133

- 
- [64] Y. Tokura, J. B. Torrance und T. C. Huang. *Phys. Rev. B*, **38**(10), 7156 (1998). 37
- [65] D. H. Ha, S. Byon und K. W. Lee. *Physica C*, **340**, 243.350 (2000). 37
- [66] O. Chmaissem, Y. Eckstein und C. G. Kuper. *Phys. Rev. B*, **63**, 174510 (2001). 37
- [67] J. L. Tallon. *Physica C*, **168**, 85 (1990). 37
- [68] D. A. Bonn und W. N. Hardy. Physical properties of high temperature superconductors (World Scientific, 1995). 38
- [69] D. A. Bonn, S. Kamal, K. Zhang, R. Liang und W. N. Hardy. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1941 (1995). 38
- [70] B. Keimer, J. W. Lynn, R. W. Erwin, F. Dogan, W. Y. Shih und I. A. Aksay. *J. Appl. Phys.*, **76**, 6778 (1994). 38
- [71] R. Hopfengärtner, B. Hensel und G. Saemann-Ischenko. *Phys. Rev. B*, **44**, 741 (1991). 38
- [72] B. Fischer, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner und A. Knizhnik. *Phys. Rev. B*, **47**(10) (1993). 38, 39, 111
- [73] A. Schmehl. Transport properties of grain boundaries in overdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films. Diplomarbeit, Universität Augsburg (1999). 38, 39
- [74] A. Schmehl, B. Goetz, R. R. Schulz, C. W. Schneider, H. Bielefeld, H. Hilgenkamp und J. Mannhart. *Europhys. Lett.*, **47**, 110 (1999). 38, 108, 109
- [75] K. Guth. Transporteigenschaften Ca-dotierter, texturierter und bikristalliner  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Filme. Diplomarbeit, Universität Göttingen (2000). 39, 108, 110
- [76] K. Guth, H. U. Krebs, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. *Phys. Rev. B*, **64**, 140508 (2001). 39, 108, 109
- [77] R. G. Buckley, D. M. Pooke, J. L. Tallon, M. R. Presland, N. E. Flower, M. P. Staines, H. L. Johnson, M. Meylan, G. V. M. Williams und M. Bowden. *Physica C* (1991). 39, 108, 110
- [78] A. Tokiwa, Y. Syono, M. Kikuchi, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi, T. Sasaki, O. Nakatsu und Y. Muto. *J. J. Appl. Phys.*, **27**(6), 1009 (1988). 39, 108, 110

- [79] X. S. Wu, F. Z. Wang, J. S. Liu, S. S. Jiang und J. Gao. *Physica C*, **320**, 206 (1999). [39](#), [40](#)
- [80] G. Böttger, I. Mangelschots, E. Kaldis, P. Fischer, C. Krüger und F. Fauth. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **8**, 8889 (1996). [39](#)
- [81] R. C. Weast. Handbook of chemistry and physics (CRC Press, 1977), 57. ed. [40](#)
- [82] R. Wördenweber. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, R86 (1999). [42](#)
- [83] T. Araki und I. Hirabayashi. *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, R71 (2003). [42](#)
- [84] D. Shi, Y. Xu, S. X. Wang, J. Lian, L. M. Wang, S. M. McClellan, R. Buchanan und K. C. Goretta. *Physica C*, **371**, 97 (2002). [42](#)
- [85] A. Morimoto und T. Shimizu. Handbook of thin film process technology, chap. A 1.5 (Institut of Physics Publishing, 1995). [42](#)
- [86] A. Usoskin, H. C. Freyhardt und H. U. Krebs. *Appl. Phys. A*, **69**, 823 (1999). [43](#)
- [87] A. Usoskin, F. Garcia-Moreno, H. C. Freyhardt, J. Knoke, S. Sievers, L. Gorkhovev, A. Hofmann und F. Pink. *Appl. Phys. A*, **69**, 423 (1999). [43](#)
- [88] M. G. Norton und C. B. Carter. Interfaces in high- $T_c$  superconducting systems, pp. 1–27 (Springer, New York, 1994). [44](#)
- [89] X. W. Zheng, C. H. Lowndes, S. Zhu, J. D. Budai und R. J. Warmack. *Phys. Rev. B*, **45**, 7584 (1992). [44](#)
- [90] R. D. Lang, R. Sum, H. Haefke und Güterodt. *J. All. Comp.*, **195**, 97 (1993). [44](#)
- [91] J. Huijbregste, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klaasen, R. Elberse, J. H. Rector und R. Griessen. *Phys. Rev. B*, **62**, 1338 (2000). [45](#)
- [92] A. P. Sutton und R. W. Balluffi. Interfaces in Crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1995). [46](#), [51](#), [116](#)
- [93] K. Guth, V. Born, C. Brandt, S. Sievers, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, 65 (2004). [48](#), [93](#), [115](#)
- [94] Die TEM- und Elektronenhologramm-messungen sind bei einer Zusammenarbeit mit M. A. Schofield, M. Beleggia, Y. Zhu und Ch. Jooss am Brookhaven National Laboratory (Upton, New York 11973, U.S.A.) entstanden. [49](#), [116](#)
- [95] M. F. Chisholm und D. A. Smith. *Phil. Mag. A*, **59**(2), 181 (1989). [49](#)

- 
- [96] B. H. Moeckly, D. K. Lathrop und R. A. Buhrman. *Phys. Rev. B*, **47**, 400 (1993). 49
- [97] H. Hilgenkamp, J. Mannhart und B. Mayer. *Phys. Rev. B*, **53**(21), 14586 (1996). 50, 92
- [98] C. Traeholt, J. G. Wen, H. W. Zandbergen, Y. Shen und J. W. M. Hilgenkamp. *Physica C*, **230**, 425 (1994). 50
- [99] N. D. Browning und S. J. Pennycook. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 1779 (1996). 50
- [100] W. E. Taylor, N. H. Odell und H. Y. Fan. *Phys. Rev.*, **88**, 867 (1952). 51, 116
- [101] J. Mannhart und H. Hilgenkamp. *Mat. Sci. En. B*, **56**, 77 (1998). 51, 52
- [102] Z. Trybula, J. Stankowski und J. Baszynski. *Physica C*, **156**, 485 (1988). 53
- [103] J. Humlicek, J. Kirchner, H. Habermaier, M. Cardona und A. Röseler. *Physica C*, **190**, 383 (1992). 53
- [104] G. Rietveld, N. Y. Chen und D. van der Marel. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2578 (1992). 53
- [105] X. J. Zhou, P. Bogdanov, S. A. Kellar, T. Noda, H. Eisaki, S. Uchida, Z. Hussain und Z.-X. Shen. *Science*, **286**, 268 (1999). 53
- [106] T. Noda, H. Eisaki und S. Uchida. *Science*, **286**, 265 (1999). 53
- [107] H. A. Mook, P. Dai, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring und F. Dogan. *Nature*, **395**, 580 (1998). 53
- [108] R. F. Service. *Science*, **283**, 1106 (1999). 53
- [109] C. Stock, W. J. L. Buyers, R. Liang, D. Peets, Z. Tun, D. Bonn, W. N. Hardy und R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. B*, **69**, 14502 (2004). 53
- [110] A. Gurevich und L. D. Cooley. *Phys. Rev. B*, **50**, 13563 (1994). 54, 55
- [111] A. Gurevich. *Phys. Rev. B*, **48**, 12857 (1993). 54, 55
- [112] Ch. Jooss und J. Albrecht. *Z. Metallkd.*, **93**, 1065 (2002). 56
- [113] J. Albrecht, R. Warthmann, S. Leonhardt und H. Kronmüller. *Physica C*, **341-348**, 1459 (2000). 57

- [114] B. Bringmann. Stromtransport durch Kleinwinkelkorngrenzen in schmelztexturiertem YBCO. Doktorarbeit, Institut für Materialphysik, Göttingen (2001). 57
- [115] E. H. Brandt. *Phys. Rev. B*, **52**, 15442 (1995). 73
- [116] Y. B. Kim, C. F. Hempstead und A. R. Strnad. *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 306 (1962). 74
- [117] J. Albrecht, S. Leonhardt und H. Kronmüller. *Phys. Rev. B*, **63**, 14507 (2000). 75
- [118] J. Albrecht. Kritische Ströme über Kleinwinkelkorngrenzen in YBCO. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (2001). 80, 81, 82
- [119] P. Chaudhari und S. Y. Lin. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1084 (1994). 92
- [120] 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). 92
- [121] E. Terzioglu und M. R. Beasley. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **8**, 48 (1998). 92
- [122] R. R. Schulz, B. Chesca, B. Goetz, C. W. Schneider, A. Schmehl, H. Bielefeldt, H. Hilgenkamp, J. Mannhart und C. C. Tsuei. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 912 (2000). 92
- [123] Die verwendeten Ni und CGO Schichten sind von Frau C. Brandt und Frau S. Sievers am Materialphysikalischen Institut der Universität Göttingen hergestellt worden. 94
- [124] D. Eyidi, M. D. Croitoru, O. Eibl, R. Nemetschek und W. Prusseit. *J. Mater. Res.*, **18**(1), 14 (2003). 96
- [125] Ch. Jooss, L.-O. Kautschor, M. P. Delamare, B. Bringmann, K. Guth, V. Born, S. sievers, H. Walter, J. Dzick, J. Hoffmann, H. C. Freyhardt, B. de Boer, B. Holzapfel und F. Sandiumenge. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **659**, 117 (2001). 97
- [126] A. Tonomura. *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 639 (1987). 107, 116
- [127] M. A. Schofield, L. Wu und Y. Zhu. *Phys. Rev. B*, **67**, 224512 (2003). 107, 116, 117, 118
- [128] R. V., R. P. Rodrigues und V. P. Dravid. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4063 (1995). 107

- 
- [129] V. Ravikumar, R. P. Rodrigues und V. P. Dravid. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1117 (1997). [107](#)
- [130] S. B. Desu und D. A. Payne. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3391 (1990). [108](#), [114](#), [116](#)
- [131] H. A. Sauer und S. S. Flaschen. in “Proc. of the 7<sup>th</sup> Electronic Components Symposium,” pp. 41–46 (Washington, DC, 1956). [108](#)
- [132] M. Kosuge, B. Okai, K. Tokahashi und M. Ohta. *J. J. Appl. Phys.*, **27**(6), 1022 (1988). [108](#)
- [133] G. A. Daniels, A. Gurevich und D. C. Larbalestier. *Appl. Phys. Lett.*, **77**(18), 1 (2000). [108](#)
- [134] A. Berenov, C. Farvacque, X. Qi, J. L. MacManus-Driscoll, D. MacPhail und S. Foltyn. *Physica C*, **372-376**, 1059 (2002). [108](#)
- [135] G. Hammerl, A. Schmehl, R. R. Schulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C. W. Schneider, H. Hilgenkamp und J. Mannhart. *Nature*, **407**, 162 (2000). [109](#)
- [136] C. W. Schneider, R. R. Schulz, B. Goetz, A. Schmehl, H. Bielefeldt und H. Hilgenkamp. *Appl. Phys. Lett.*, **75**(6), 850 (1999). [110](#)
- [137] J. Mannhart, H. Bielefeldt, B. Goetz, H. Hilgenkamp, A. Schmehl, C. W. Schneider und R. R. Schulz. *Philos. Mag. B*, **80**(5), 827 (2000). [110](#), [115](#), [116](#), [128](#), [129](#)
- [138] J. T. Kucera und J. C. Bravman. *Phys. Rev. B*, **51**(13), 8582 (1995). [110](#)
- [139] Die TEM und EELS Messungen sind bei einer Zusammenarbeit mit F. Sandiunmenge und J. Arbiol vom Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) in Barcelona entstanden. [112](#), [113](#)
- [140] Y.-M. Chiang und T. Takagi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3278 (1990). [114](#), [116](#)
- [141] J. C. Fischer. *J. Appl. Phys.*, **22**, 74 (1951). [115](#)
- [142] J. C. Hwang und R. W. Balluffi. *J. Appl. Phys.*, **50**, 1339 (1979). [115](#)
- [143] H. Hilgenkamp und J. Mannhart. *Appl. Phys. Lett.*, **73**(2), 265 (1998). [115](#), [116](#), [125](#), [128](#), [129](#)
- [144] H. Hilgenkamp, C. W. Schneider, R. R. Schulz, B. Goetz, A. Schmehl und H. Bielefeldt. *Physica C*, **326-327**, 7 (1999). [115](#), [116](#), [128](#), [129](#)

- [145] S. E. Babcock und D. C. Larbalestier. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**(10), 1125 (1994). 116, 129
- [146] M. A. Schofield, M. Beleggia, Y. Zhu, K. Guth und Ch. Jooss. *accepted to Phys. Rev. Lett.* (2003). 116, 117
- [147] Y. Zhu. Private Mitteilung. 116
- [148] W. Lauterborn und T. Kurz. *Coherent Optics* (Springer, 2003), 2nd ed. 117
- [149] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid state physics* (Saunders college publishing, 1976). 122
- [150] J. Mannhart und H. Hilgenkamp. *Physica C*, **317-318**, 383 (1999). 125, 128, 129
- [151] P. F. McBrien, R. H. Hadfield, W. E. Booij, A. Moya, F. Kahlmann, M. G. Blamire, C. M. Pegrum und E. J. Tarte. *Physica C*, **339**, 88 (2000). 130
- [152] J. Mannhart, J. Ströbel, J. G. Bednorz und C. Gerber. *Appl. Phys. Lett.*, **62**(6), 630 (1993). 130, 131
- [153] T. Frey, J. Mannhart, J. G. Bednorz und E. J. Williams. *Phys. Rev. B*, **51**(5), 3257 (1995). 130, 131
- [154] K. Joosse, Y. M. Boguslavskij, G. J. Gerritsma, H. Rogalla, J. G. Wen und A. G. Sivakov. *Physica C*, **224**, 179 (1994). 130, 131
- [155] X. X. Xi, C. Doughty, A. Walkenhorst, C. Kwon, Q. Li und T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 1240 (1992). 130, 131
- [156] Z. G. Ivanov, E. A. Stepantsov, A. Y. Tzalenchuk und T. Claeson. *Physica B*, **194-196**, 2187 (1994). 130, 131
- [157] T. S. Orlova, B. I. Smirnov und Y. P. Laval, J. Y. Stepanov. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 356 (1999). 130, 131
- [158] E. H. Taheri, J. W. Cochrane und G. J. Russell. *J. Appl. Phys.*, **77**(2), 761 (1995). 130
- [159] F. Sandiumenge, B. Bringmann und Ch. Jooss. Private Mitteilung (2001). 134

# Liste der Veröffentlichungen

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- K. Guth. Transporteigenschaften Ca-dotierter, texturierter und bikristalliner  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Filme. Diplomarbeit, Institut für Materialphysik der Georg-August Universität Göttingen (2000).
- K. Guth, H. U. Krebs, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. Modification of transport properties in low-angle grain boundaries via calcium doping of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films. *Phys. Rev. B*, **64**, 140508 (2001).
- K. Guth, H. U. Krebs, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. Modifying transport properties in small-angle grain boundaries by Ca-doping of YBCO thin films. *Proc. IWCC Workshop*, **10**, 34 (2001).
- K. Guth, V. Born, C. Brandt, S. Sievers, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. Improved grain boundary currents in textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$  thin films on bicrystalline Ni substrates. *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, 65 (2004).
- K. Guth, V. Born, S. Sievers, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. Magneto optical imaging of small angle grain boundaries on different bi-crystalline substrates. *to appear in NATO Science Series, Magneto-Optical Imaging, Kluwer Academic Publishers* (2004).
- K. Guth, V. Born, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss. Grain boundary critical currents in high- $T_c$  superconductors: A magneto-optical study. *to appear in Advances in Cryogenic Engineering*, **50** (2004)

## Weitere Veröffentlichungen

- Ch. Jooss, L.-O. Kautschor, M. P. Delamare, B. Bringmann, K. Guth, V. Born, S. Sievers, H. Walter, J. Dzick, J. Hoffmann, H. C. Freyhardt, B. de Boer, B. Holzappel und F. Sandiumenge. Magneto-optical study of grain boundaries, interfaces

and grain boundary networks in YBaCuO. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **659**, II7.1 (2001).

- Ch. Jooss, K. Guth, V. Born und J. Albrecht. Electric field distribution at low-angle grain boundaries in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, **65**, 014505 (2001).
- V. Born, K. Guth, H. F. Freyhardt und Ch. Jooss. Self-enhanced flux penetration into small angle grain boundaries in YBCO thin films. *Supercond. Sci. Technol.* **17**,380 (2004).
- M. A. Schofield, M. Beleggia, Y. Zhu, K. Guth und Ch. Jooss. Direct evidence for negative grain boundary potential in Ca-doped and undoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *to appear Phys. Rev. Lett.* (2004).

## Danksagung

Ich denke, es ist nicht nur die wissenschaftliche Leitung und Betreuung, die das Gelingen dieser Arbeit ermöglicht hat, vielmehr kann die Unterstützung meiner Familie, insbesondere meiner Mutter und Eva, gar nicht hoch genug bewertet werden. Aus diesem Grund gilt mein erster Dank euch beiden.

Priv. Doz. Dr. Christian Jooß gilt mein Dank für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Besonders die fortwährende Bereitschaft zur Diskussion experimenteller Ergebnisse hat mir geholfen, Resultate richtig einzuordnen und entsprechende Schlussfolgerungen zu ziehen. Es soll hierbei auch nicht das private Interesse vergessen werden, dass immer für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt hat.

Herrn Prof. Dr. Freyhardt danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete Förderung.

Bei Prof. Dr. H. U. Krebs und der gesamten PLD Gruppe bedanke ich mich für die Möglichkeit, die Laserablationsanlage zur Herstellung unzähliger supraleitender Schichten zu benutzen.

Bei Volker, Harald, Eva und Wilko bedanke ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit und Unterstützung. Es hat wirklich viel Spass gemacht, all die vielen Arbeitstage mit euch zu verbringen.

Ich danke weiterhin allen Mitgliedern des Instituts für Materialphysik, insbesondere den Mitgliedern der elektronischen und feinmechanischen Werkstatt, die mir bei allen technischen Fragen immer hilfreich zur Seite standen.

Schließlich danke ich meinem Freund und Mitbewohner Oliver für eine tolle gemeinsame Zeit in Göttingen. Auch die Unterstützung bei vielen mathematischen Problemen, die oftmals leichter zu lösen waren als vermutet, darf nicht vergessen werden.

Zu guter Letzt danke ich meinem Bruder, Alex B., Ingmar, Elke, Bernhard, Christian und Alex H. sowie allen Freunden, die hier nicht namentlich genannt sind.

Danke.

## Lebenslauf

Am 9. Mai 1975 wurde ich, Karsten Guth, als Sohn von Gabriele und Klaus Guth in Menden im Sauerland geboren. Meine Staatsangehörigkeit ist deutsch. Von 1981 bis 1985 besuchte ich zunächst die Langewann Grundschule in Ludwigshafen am Rhein. Im Anschluss daran besuchte ich von 1985 bis 1987 das ebenfalls in Ludwigshafen ansässige Max Planck Gymnasium. Von dort wechselte ich im Jahre 1987 an das Walburgisgymnasium in Menden, wo ich 1994 die allgemeine Hochschulreife erwarb.

Nachdem ich meinen Zivildienst im Bereich mobiler Altenpflege absolviert hatte, begann ich im Oktober 1995 das Studium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen. Nach der Vordiplomsprüfung im Herbst 1997 wechselte ich für ein Auslandssemester an die University of Oxford. Nach meiner Rückkehr nach Göttingen fertigte ich am Institut für Materialphysik unter der Leitung von Prof. Dr. H. C. Freyhardt meine Diplomarbeit mit dem Titel „Transporteigenschaften Ca-dotierter, texturierter und bikristalliner  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Filme“ an. Im November 2000 legte ich die Diplomprüfung ab.

Seit Januar 2001 arbeite ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialphysik. Dort entstand unter der Betreuung von Prof. Dr. H. C. Freyhardt und unter der Anleitung von Priv. Doz. Dr. Ch. Jooß die vorliegende Arbeit.