

AC-Leitfähigkeit in dotierten und undotierten Hoch- T_c -Supraleitern

Dissertation
zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Peter Lunkenheimer
geboren in Bad Kreuznach

Mainz 1992

1. Gutachter: Professor Dr. A. Loidl

2. Gutachter: Professor Dr.

Datum der mündlichen Prüfung:

für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung	6
2. Theorie	10
2.1 Elektrische Meßgrößen	10
2.2 Frequenzabhängigkeit elektrischer Meßgrößen	13
2.2.1 Dielektrische Relaxation	13
2.2.2 Hüpfleitfähigkeit	15
2.2.3 Skineffekt	24
2.2.4 Drude-Peak	25
2.3 Hoch- T_c -Supraleiter Modelle	27
2.3.1 Kondensation von Bipolaronen	27
2.3.2 Kohärenz-Peak	29
2.4 Ersatzschaltbilder	34
3. $YBa_2Cu_3O_7$ und $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_7$	38
4. Experiment und Proben	40
4.1 Experimentelle Anordnung	40
4.1.1 Reflektometrische Messungen	40
4.1.2 Vierpunktmessungen	42
4.1.3 Meßfehler	43
4.2 Proben und Substrate	44
5. Ergebnisse und Diskussion	46
5.1 Allgemeine Vorbemerkungen	46
5.2 Undotiertes $YBa_2Cu_3O_7$	48
5.2.1 Vorbemerkungen	48
5.2.2 Proben mit kapazitiver Charakteristik	48
5.2.3 Proben mit induktiver Charakteristik	76
5.2.4 Zusammenfassung undotierte Proben	93
5.3 Dotiertes $YBa_2Cu_3O_7$	96
5.3.1 Vorbemerkungen	96
5.3.2 $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_7$	96
5.3.3 $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_7$	110
5.3.4 Zusammenfassung dotiertes $YBa_2Cu_3O_7$	112

5.4 Leitfähigkeit bei $T < T_c$	113
5.4.1 Vorbemerkungen	113
5.4.2 Ergebnisse	113
5.4.3 Diskussion	120
6. Zusammenfassung	128
Literaturverzeichnis	131

1. EINLEITUNG

Die Entdeckung von Supraleitung bei ca. 35K in mit Ba dotiertem La_2CuO_4 , 1986 von Bednorz und Müller [Be86] und die wenige Monate später erfolgte Entdeckung von Supraleitung oberhalb des Siedepunktes von Stickstoff in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Wu87] löste einen regelrechten Goldrausch in der Festkörperphysik aus. Auch jetzt, 6 Jahre später, hält die Flut von Veröffentlichungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur zu diesem Thema an. Trotz aller Anstrengungen ist es jedoch bislang nicht gelungen, eine allgemein anerkannte theoretische Erklärung für das hohe T_c oder auch nur für die ungewöhnlichen normalleitenden Eigenschaften der Hoch- T_c - (HTC-) Supraleiter zu finden. Auch auf experimentellem Gebiet bleibt noch viel zu tun.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Impedanz Z und die komplexe Leitfähigkeit σ von dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz und Dotierungsgrad untersucht. Dies erfolgte sowohl oberhalb als auch unterhalb T_c und bei Frequenzen $10 \text{ Hz} < \nu < 1 \text{ GHz}$.

Schon bald nach der Entdeckung der HTC-Supraleiter wurde die Kondensation von Bipolaronen als Ursache für die Supraleitung in den Kupraten vorgeschlagen [Al87, Pr87, De88a, De88b]. Diese Bipolaronen sollten schon deutlich oberhalb der Übergangstemperatur T_c vorgeformt sein und bei T_c durch Bose-Einstein-Kondensation zur Supraleitung führen. Daher wäre der Nachweis polaronischer Leitungsmechanismen im normalleitenden Zustand der HTC-Supraleiter eine wichtige Bestätigung dieser theoretischen Ansätze. Ein solcher Nachweis sollte durch Messung der Wechselstromleitfähigkeit möglich sein.

Insgesamt ist der Leitungsmechanismus im normalleitenden Bereich der HTC-Supraleiter bislang ungeklärt. Naheliegender ist eine Leitung durch Hüpfen von lokalisierten Ladungsträgern, wie sie in vielen Übergangsmetalloxiden gefunden wurde [Pi72, Lu91]. Tatsächlich wurde mit Hilfe frequenzabhängiger Messungen der Leitfähigkeit Hüpfleitung auch in den nicht supraleitenden "Muttersubstanzen" La_2CuO_4 [Ch90, Ch91, Lu92a] und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [Sa90] nachgewiesen. Zur Frequenzabhängigkeit von σ in den HTC-Supraleitern liegen jedoch bislang nur wenige, zudem widersprüchliche Untersuchungen vor. Berichtet wurde über eine starke Frequenzabhängigkeit von σ [Sc87], ein frequenzunabhängiges σ [Be89, Mi91a] und das Auftreten von Relaxationsphänomenen [Na91]. Zudem bleiben die meisten Messungen auf einen sehr kleinen Frequenzbereich beschränkt oder sind mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet.

Die teilweise Substitution des Kupfers in den Kuprat-Supraleitern ist ein wichtiges Instrument zur Aufklärung ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften [s. z.B. Ma89]. Insbesondere Zink hat sich als interessantes Dotierungsmaterial erwiesen, das entgegen den Erwartungen zu einer deutlich stärkeren T_c -Absenkung führt als z.B. das magnetische Ni [s. z.B. Ta88, Ja88]. Die Mechanismen der T_c -Unterdrückung und der Änderungen im Temperaturverhalten des Widerstandes sind ungeklärt. Vorgeschlagen wurde eine durch das Fremd-Ion hervorgerufene Lokalisierung der Ladungsträger [Ze88, Ja88, Ag91], was sich mit Hilfe frequenzabhängiger Leitfähigkeitsmessungen nachweisen lassen sollte. Solche Messungen sind bislang nicht durchgeführt worden.

Ein wichtiger Prüfstein für die Anwendbarkeit der BCS-Theorie oder verwandter Theorien auf die HTC-Supraleiter ist das Auftreten von Kohärenzphänomenen in der Streurate der normalleitenden Quasiteilchen bei $T < T_c$. So wird sowohl für die Relaxationsrate der Kernspinresonanz (NMR) als auch für den Realteil der Wechselstromleitfähigkeit σ' ein sogenannter "Kohärenzpeak" knapp unterhalb T_c vorhergesagt, der eine direkte Konsequenz der Paarung der Ladungsträger und der Entstehung einer Bandlücke ist [Sc64]. In NMR-Experimenten an HTC-Supraleitern konnte kein solcher Peak gefunden werden [s. z.B. Wa87, Ha89a, Wa91], was als Nachweis für nicht-konventionelle Supraleitung gewertet wurde. Kürzlich jedoch wurde ein signifikanter Peak in $\sigma'(T)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ bei Mikrowellen-Frequenzen nachgewiesen und als Kohärenz-Peak interpretiert [Ho91a, K192]. Eine Erklärung dieser Diskrepanz im Rahmen der BCS-Theorie fällt schwer [Ma91a]. Daher wurden verschiedene alternative Erläuterungsmöglichkeiten für den Peak in $\sigma'(T)$ vorgeschlagen, z.B. Fluktuationseffekte des Ordnungsparameters [Ho91c] oder eine Verteilung von Übergangstemperaturen [O191, O192]. Auch die marginale Fermiflüssigkeits-Theorie kann zu einem kohärenz-ähnlichen Peak führen [Nu91, Ni91]. Zu einer endgültigen Klärung sind systematische Untersuchungen dieses Peaks nötig. Insbesondere sollte es anhand der Frequenzabhängigkeit der komplexen Leitfähigkeit und der Abhängigkeit des Peaks von der Reinheit der Probe möglich sein, eine Entscheidung zugunsten einer dieser Theorien herbeizuführen [Ma91a, Ni91, Ho91c]. Leider erlauben die bisher durchgeführten Mikrowellenexperimente nur die Untersuchung bei einer Frequenz. Auch wird die Leitfähigkeit nicht direkt gemessen, sondern muß unter gewissen Annahmen aus den primären Meßgrößen berechnet werden. Untersuchungen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad liegen bislang nicht vor, und auch der Imaginärteil der Leitfähigkeit wurde bislang nicht systematisch untersucht.

Ein Ziel dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung des Leitungsmechanismus bei $T > T_c$ für undotiertes und dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Dies soll mit Hilfe frequenzabhängiger Messungen der komplexen Leitfähigkeit erreicht werden: Für Hüpfleitung wird eine signifikante Frequenzabhängigkeit von σ erwartet [s. z.B. El87, Lo82].

Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung des kohärenz-ähnlichen Peaks in $\sigma'(T)$ im supraleitenden Zustand. Hier soll erstmals eine Untersuchung der Frequenzabhängigkeit dieses Phänomens und der Abhängigkeit vom Dotierungsgrad durchgeführt werden.

Für Messungen zwischen 10 Hz und 10 MHz standen ein Impedanz-Analysator und ein Lock-In Meßplatz zur Verfügung. Für Frequenzen zwischen 1 MHz und 1 GHz wurde ein reflektometrisches Meßverfahren angewandt [Bö89]. Beide Verfahren erlauben im Gegensatz zu Mikrowellenexperimenten die direkte Bestimmung von σ' und σ'' und ermöglichen eine kontinuierliche Durchstimmung der Frequenz. Da reflektometrische Messungen konzeptionsbedingt eine Kontaktierung nach der Zweipunkt-Methode verlangen, mußten geeignete Verfahren zur Berücksichtigung der Kontaktbeiträge mit Hilfe von Ersatzschaltbildern entwickelt werden.

Untersucht wurden dünne Filme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$ mit $\text{M}=\text{Zn}$ und Ni auf verschiedenen Substraten. Dünne Filme bieten gegenüber Einkristallen den Vorteil leichterer Herstellbarkeit bei hoher Kristallinität. Auch liegt der Widerstand aufgrund der Geometrieunterschiede deutlich höher als bei Einkristallen. Dies erhöht die Meßgenauigkeit bei den hier durchgeführten Experimenten. Allerdings kann das Substrat unter gewissen Bedingungen die Meßergebnisse beeinflussen. Die Untersuchung dieser Effekte und deren Berücksichtigung im Auswerteverfahren war ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Der Aufbau dieser Arbeit ist wie folgt: Kapitel 2 faßt einige theoretische Grundlagen zusammen. Nach einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten elektrischen Meßgrößen wird auf Mechanismen, die zu einer Frequenzabhängigkeit dieser Größen führen können, eingegangen. Besondere Aufmerksamkeit wird hier der Hüpfleitfähigkeit gewidmet. Es folgt eine Betrachtung einiger Modelle zu den HTC-Supraleitern im Hinblick auf deren Aussagen zur Wechselstromleitfähigkeit im normal- und supraleitenden Bereich. Anschließend folgt eine Zusammenfassung der verwendeten Ersatzschaltbilder. Kapitel 3 faßt einige wichtige Eigenschaften des undotierten und dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zusammen

und stellt die bisherigen Messungen der Wechselstromleitfähigkeit in diesem Material vor. In Kapitel 4 wird auf den experimentellen Aufbau und die verwendeten Proben eingegangen. In Kapitel 5 erfolgt dann die Vorstellung und Diskussion der Meßergebnisse. Zunächst wird im wesentlichen der normalleitende Bereich betrachtet, und zwar aufgeteilt nach undotierten (Abschnitt 5.2) und dotierten Proben (Abschnitt 5.3). In Abschnitt 5.4 werden dann die Ergebnisse unterhalb T_c bei einigen ausgewählten Proben, bei denen das Substrat keine Rolle spielt, vorgestellt. Der in $\sigma'(T)$ auftretende Peak wird im Rahmen verschiedener Modelle diskutiert. In Kapitel 6 erfolgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

2. THEORIE

2.1 Elektrische Meßgrößen

Das Verhalten eines Materials bei Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes läßt sich mit verschiedenen komplexen Meßgrößen erfassen. Am gebräuchlichsten sind die Impedanz Z (der komplexe Widerstand), die Admittanz Y (der komplexe Leitwert) und die komplexe Kapazität C^* . Unter Einbeziehung der Geometrie der Probe lassen sich hieraus die Materialkonstanten spezifischer Widerstand ρ , Leitfähigkeit σ und Dielektrizitätskonstante ϵ gewinnen. Selten findet auch der Modulus $M \equiv 1/\epsilon$ Verwendung.

All diese Größen sind durch einfache arithmetische Beziehungen verknüpft. Bei hohen Frequenzen (Mikrowellen) werden die Ergebnisse oft in Form der Oberflächenimpedanz Z_s dargestellt (wobei allerdings meist eine Beschränkung auf den Realteil - den Oberflächenwiderstand erfolgt). Zur Berechnung der übrigen Größen aus Z_s sind gewisse Annahmen bezüglich der Eindringtiefe des Feldes nötig. Es folgen eine kurze Definition der einzelnen Meßgrößen und einige wichtige Umrechnungsvorschriften.

- Impedanz:

Es wird definiert: $Z \equiv U/I$, wobei U die anliegende Spannung und I der resultierende Strom ist. Der Realteil der Impedanz ist der Widerstand R (manchmal auch Wirkwiderstand oder Resistanz genannt), der Imaginärteil die Reaktanz X (der Blindwiderstand). In dieser Arbeit wird verwendet: $Z = R + iX$. Vereinzelt findet man auch die Definition $Z = R - iX$. Der Betrag von Z wird oft als Scheinwiderstand bezeichnet.

Der spezifische Widerstand ergibt sich aus der Definition $\rho = \rho' + i\rho'' \equiv A/l \cdot Z$, wobei A der stromdurchflossene Querschnitt und l die Länge des Leiters ist.

- Admittanz:

Es wird definiert: $Y \equiv I/U$, also gilt $Y = 1/Z$. Der Realteil der Admittanz ist der Leitwert G' (auch Wirkleitwert, Konduktanz). Der Imaginärteil ist die Suszeptanz G'' (auch Blindleitwert). Hier wird verwendet: $Y = G' + iG''$. Oft findet man auch $Y = G' - iG''$. Der spezifische Leitwert - die Leitfähigkeit - berechnet sich aus der Geometrie der Probe zu $\sigma = \sigma' + i\sigma'' \equiv 1/A \cdot Y$.

Aus $Y = 1/Z$ ergeben sich folgende Umrechnungsformeln:

$$G' = \frac{R}{R^2 + X^2} \qquad G'' = - \frac{X}{R^2 + X^2} \qquad (1)$$

$$R = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} \qquad X = - \frac{G''}{G'^2 + G''^2} \qquad (2)$$

- Kapazität:

Während Impedanz und Admittanz meist zur Charakterisierung des Ladungstransportes von Metallen oder Halbleitern verwendet werden, findet die komplexe Kapazität bzw. die geometrieunabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ bei Systemen mit kleinen Leitfähigkeiten Verwendung, deren elektrische Eigenschaften von Polarisierungseffekten dominiert werden.

Die Kapazität C' ist definiert als $C' \equiv Q/U$. Hierbei ist Q die bei Anlegen der Spannung U auf zwei beliebig geformten Leitern vorhandene Ladung. Meist haben die Leiter die Form paralleler Platten. Die Kapazität hängt von der Permittivität ϵ_p des zwischen den Platten befindlichen Materials ab. ϵ_p ist definiert als $\epsilon_p \equiv D/E$, wobei D die dielektrische Verschiebung und E das elektrische Feld bezeichnen. Bei einem Plattenkondensator ergibt sich $C = \epsilon_p \cdot A/d$. A ist die Fläche und d der Abstand der Platten. Die dimensionslose Dielektrizitätskonstante ϵ ist definiert als $\epsilon \equiv \epsilon_p/\epsilon_0$. Hier ist ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. (Anmerkung: Oft wird auch ϵ_p als Dielektrizitätskonstante und ϵ als relative Dielektrizitätskonstante oder relative Permittivität bezeichnet.)

Die in jedem Material vorhandene Leitfähigkeit läßt sich durch Einführen einer komplexen Kapazität $C^* \equiv C' - iC''$ erfassen, wenn man definiert: $Y = i\omega C^* \equiv I/U$. ω ist die Kreisfrequenz des elektrischen Wechselfeldes. Man erkennt leicht, daß der Imaginärteil von C^* (bzw. ϵ) ein Maß für die Verluste ist. Es ergibt sich $C'' = G'/\omega$ und $C' = G''/\omega$. Oft wird auch der Verlustwinkel δ angegeben. Es gilt $\tan \delta = C''/C' = \epsilon''/\epsilon'$.

- Oberflächenimpedanz:

Bei Anlegen eines Wechselfeldes an einen Leiter führt der Skineneffekt zu einer Verdrängung des Feldes an die Oberfläche der Probe (s. Abschnitt 2.2.3). Für die Eindringtiefe gilt $\delta \sim \sqrt{\rho/\omega}$. Bei hohen Frequenzen und kleinem ρ kann δ in den Bereich der Probendimensionen d kommen. Dies führt zu einer frequenzab-

hängigen Impedanz. Wenn bei sehr hohen Frequenzen (z.B. in Mikrowellen-Experimenten) nur noch eine dünne Haut der Probe stromdurchflossen ist, hängt die gemessene Impedanz nicht mehr von der Dicke der Probe ab. Multipliziert man die Meßgröße mit dem Faktor b/l , wobei b die Breite und l die Länge der Probe ist, erhält man die Oberflächenimpedanz Z_s , die in Ohm angegeben wird. Sie ist wie ρ eine Materialkonstante. Bei Betrachtung der Frequenzabhängigkeit muß allerdings bedacht werden, daß der Skineneffekt stets einen Beitrag liefert und bei der Berechnung von σ oder ρ aus Z_s berücksichtigt werden muß. D.h. die Formeln (1) und (2) gelten nur, solange $\delta > d$ gegeben ist. Im übrigen wird in allen Fällen, wo die Eindringtiefe des Feldes begrenzt ist und gilt $\delta \ll d$, die Oberflächenimpedanz gemessen, z.B. auch in Supraleitern bei $T < T_c$, wo statt δ die Londonsche Eindringtiefe λ zu verwenden ist.

2.2 Frequenzabhängigkeit elektrischer Meßgrößen

In diesem Abschnitt soll eine kurze Übersicht über die wichtigsten Mechanismen, die zu einer Frequenzabhängigkeit elektrischer Meßgrößen führen können, gegeben werden. Auch wird kurz die Relevanz des jeweiligen Prozesses für die Hoch- T_c -Supraleiter erörtert.

2.2.1 Dielektrische Relaxation

Kürzlich wurde über das Auftreten von Relaxationsmechanismen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ berichtet [Na91]. Auch in der Hoch- T_c -"Muttersubstanz" La_2CuO_4 wurde charakteristisches Relaxationsverhalten gefunden [Ta89]. Daher soll im folgenden kurz auf die wichtigsten Aspekte der dielektrischen Relaxation eingegangen werden.

Mit dielektrischer Relaxation wird die Antwort eines dipolaren Systems auf ein zeitlich veränderliches Feld bezeichnet. Das Dipolmoment kann dabei entweder permanenter Natur sein (z.B. CN-Moleküle in $\text{KBr}_{1-x}(\text{CN})_x$) oder durch einen zwischen zwei (oder mehr) Positionen hüpfenden Ladungsträger (z.B. ein Proton in einer Wasserstoffbrücken-Bindung) erzeugt sein. Allgemein kann ein Dipol in einem Festkörper durch ein Teilchen in einem Doppel- (oder Mehrfach-) Muldenpotential angenähert werden. Die Potentialminima entsprechen bestimmten bevorzugten Ausrichtungen des Dipols. Zum Beispiel führt die räumliche Behinderung durch die umgebende Kristallmatrix zur Entstehung einer Energiebarriere, die bei einer Drehung des CN-Moleküls überwunden werden muß.

Ein solches System ist durch seine Relaxationszeit τ gekennzeichnet, die die Dynamik des aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkten Dipols angibt. Die Annahme scheint plausibel, daß die zeitliche Änderung der Auslenkung α nach Abschalten des Feldes proportional der Auslenkung selbst ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die inverse Relaxationszeit: $\partial\alpha(t) / \partial t = -1/\tau \cdot \alpha(t)$.

Nimmt man ferner an, daß die Dipole unabhängig und mit gleicher Relaxationszeit τ relaxieren, ergibt sich für die zeitabhängige Polarisation P nach Abschalten des Feldes: $P(t) = P_0 \exp(-t/\tau)$. Hier bezeichnet P_0 die Anfangspolarisation. Hieraus läßt sich mit Hilfe einer Fouriertransformation die Frequenzantwort

des Systems in Form der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten ermitteln zu:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) / (1 + i\omega\tau) \quad (3)$$

ε_{∞} rührt von der ionischen und elektronischen Polarisierbarkeit her und kann bei den in dieser Arbeit benutzten Frequenzen als konstant angenommen werden. ε_s ist die statische Dielektrizitätskonstante, die die Antwort des Systems auf ein statisches elektrisches Feld beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit folgt bei Annahme eines thermisch aktivierten Überspringens der Energiebarriere E einem Arrheniusgesetz, $\tau \sim \exp(E/kT)$. k ist die Boltzmannkonstante. Formel (3) führt zu einem Maximum in $\varepsilon''(\omega)$ bei $\omega\tau=1$. Entsprechend weist $\varepsilon(\tau)$ bei $\omega\tau=1$ einen Wendepunkt auf und fällt stufenartig von ε_s auf ε_{∞} ab. Die Halbwertsbreite der Verlustkurve $\varepsilon''(\omega)$ beträgt 1.144 Dekaden.

Das beschriebene Frequenz- und Zeitverhalten wird als Debye-Fall bezeichnet. Der Debye-Fall kommt in der Natur nur äußerst selten vor. Meist sind die Verlustkurven wesentlich verbreitert und zudem oft asymmetrisch. Die Flanken der Verlustkurve folgen meist Exponentialgesetzen ω^m bzw. ω^{s-1} , mit $0 < m < 1$ und $0 < s < 1$ [Jo83]. Zur Erklärung der experimentellen Befunde wird oft eine Verteilung von Relaxationzeiten $g(\tau)$ herangezogen:

$$\varepsilon(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau$$

Die Annahme einer Verteilung von Relaxationszeiten liegt nahe, da τ in Abhängigkeit von der mikroskopischen Umgebung des Relaxators lokal variieren sollte. Allerdings ist es meist unmöglich, die sich ergebenden Verteilungen physikalisch zu erklären.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der dielektrischen Antwort eines Systems versucht die Beobachtungen auf eine geeignete Antwortfunktion $P(t)$ zurückzuführen. Oft wird eine gedehnte Exponentialfunktion (die sogenannte Williams-Watts-Funktion) benutzt: $P(t) \sim \exp[-(t/\tau)^\alpha]$. Hiermit können die $\varepsilon(\omega)$ -Daten allerdings nur unvollkommen beschrieben werden, da nur zwei Parameter zur Verfügung stehen.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß es kein Modell gibt, das das Frequenz- oder Zeitverhalten eines dielektrischen Systems auf der Basis der bekannten Struktur und atomarer Eigenschaften vorherzusagen vermag.

2.2.2 Hüpfleitfähigkeit

Die Elektronen in Metallen und im Leitungsband von Halbleitern sind aufgrund von Bloch-Wellen fast frei beweglich. Ihre Wellenfunktion dehnt sich über den gesamten Festkörper aus. Eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit tritt erst bei sehr hohen Frequenzen auf (s. Abschnitt 2.2.4). Voraussetzung für die Ausbildung von Bloch-Wellen ist die Periodizität des Kristallgitters. Das Vorhandensein von Unordnung irgendwelcher Art (z.B. bei amorphen Materialien, Defektzentren usw.) führt zur Lokalisierung der Wellenfunktionen, wie Anderson [An58] gezeigt hat.

Diese lokalisierten Ladungsträger können auf das Anlegen eines elektrischen Feldes durch Hüpfen auf einen benachbarten lokalisierten Platz reagieren. Die Aufenthaltszeit an einem Platz ist dabei stets größer als die Hüpfzeit. Dieses Hüpfen kann durch thermisch aktiviertes Überspringen oder durch Durchtunneln der zwischen den Plätzen vorhandenen Energiebarrieren geschehen. Unabhängig davon haben diese Hüpf-Übergänge stark unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten je nach Hüpfdistanz, der Höhe der Energiebarriere und der Energiedifferenz zwischen den lokalisierten Zuständen. Diese Größen unterliegen aber aufgrund der vorausgesetzten Unordnung einer Zufallsverteilung.

Ein solches System hat stets eine frequenzabhängige Leitfähigkeit. Das läßt sich in folgendem stark vereinfachten Bild leicht anschaulich machen. Bei hohen Frequenzen bewegt sich der Ladungsträger im wesentlichen zwischen zwei Plätzen. Bei kleineren Frequenzen werden größere Distanzen zurückgelegt, d.h. es erfolgen mehrere Sprünge, bevor die Feldumkehr auftritt. Mit abnehmender Frequenz steigt die Wahrscheinlichkeit, auf hohe Energiebarrieren oder einen einen relativ weiten Sprung erfordernden Gitterplatz zu stoßen. Daher ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit mit abnehmender Frequenz fällt. Tatsächlich wird bei vielen Materialien Hüpfleitfähigkeit in Verbindung mit einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit beobachtet. Die Frequenzabhängigkeit läßt sich dabei in fast allen Fällen in folgender Weise parametrisieren:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^s, \quad s < 1 \quad (4)$$

σ_{dc} ist hier die Gleichstromleitfähigkeit, die nicht notwendigerweise von demselben Prozeß wie die Wechselstromleitfähigkeit $\sigma_0 \omega^s$ herrühren muß. Der Exponent s ist stets kleiner als 1 und oftmals temperaturabhängig. Ein solches

Verhalten wurde in amorphen Halbleitern, kristallinen Halbleitern mit Defektzuständen, Gläsern, Polymeren, Ionenleitern und einer Vielzahl anderer System gefunden [für eine Übersicht s. Jo83].

Es existiert eine große Zahl von Theorien zur Erklärung des Potenzgesetzes in $\sigma(\omega)$, die z.T. nur auf bestimmte Stoffgruppen anwendbar sind. Einige bekanntere sind:

1. Das "Variable Range Hopping"-Modell

Die Ladungsträger sind Elektronen. Der Ladungstransport erfolgt durch Durchtunneln der Energiebarriere.

2. Modelle zum Polaronen-Tunneln

Hierbei sind die tunnelnden Elektronen von einer Gitterverzerrung umgeben. Man unterscheidet "Small Polaron Tunneling" und "Overlapping large Polaron Tunneling", wo ein merklicher Überlapp der Verzerrungswolken die zum Hüpfen nötige Energie herabsetzt.

3. Das "Correlated Barrier Hopping"-Modell

Hierbei überspringen thermisch aktivierte Ladungsträger die Energiebarriere. Die Höhe der Energiebarriere wird durch den Überlapp der Coulombpotentiale benachbarter Gitterplätze (oder Defektzentren) herabgesetzt und ist somit mit der Hüpfedistanz korreliert.

Außerdem existiert eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung von Ionenleitung durch Hüpfen, z.B. das "Jump Relaxation"-Modell von Funke [Fu91] oder das "Diffusion Controlled Relaxation"-Modell von Elliott [El89].

Im Folgenden sollen einige für diese Arbeit relevante Modelle etwas näher behandelt werden. Hierbei folge ich im wesentlichen den Ausführungen von Elliott [El87] und Long [Lo82]. Am Ende dieses Abschnitts steht eine kurze Darstellung des Konzeptes der "Universal Dielectric Response" von Jonscher [Jo83], das eine Beschreibung der Wechselstromleitfähigkeit der meisten Hüpf-Systeme erlaubt.

- Das "Variable Range Hopping"-Modell (VRH)

Dieses Modell wurde erstmals von Pollak und Geballe zur Beschreibung der Wechselstromleitfähigkeit von dotiertem kristallinem Si angewandt [Po61]. Auch eine Vielzahl amorpher Halbleiter folgt diesem Modell [Mo71]. VRH ist auch der dominante Transportprozeß in La_2CuO_4 , der Ausgangssubstanz der

La-Sr-Cu-O-Supraleiter, und zwar sowohl für die Gleichstrom- [Ka88] als auch für die Wechselstromleitfähigkeit [Ch90, Ch91, Lu92a]. Für die Gleichstromleitfähigkeit führt das VRH-Modell zu dem bekannten Mottschen $T^{1/4}$ -Gesetz, d.h. $\sigma' \sim \exp\{(-T_0/T)^{1/4}\}$ [Mo71].

Zur Ableitung der Wechselstromleitfähigkeit wird zunächst angenommen, daß die sogenannte Paar-Approximation gilt, d.h. Hüpfen findet zwischen einem einfach besetzten Paar von Plätzen ohne Wechselwirkung mit anderen Ladungsträgern statt. Außerdem wird schnell hintereinander erfolgendes Mehrfachhüpfen ausgeschlossen. Es wird angenommen, daß die zwischen diesen Paaren hüpfenden Ladungsträger dem Debeye-Verhalten folgen (s. Abschnitt 2.2.1). Die Unordnung im System führt zu einer Verteilung von Relaxationszeiten $n(\tau)$. Die Leitfähigkeit ist dann gegeben durch:

$$\sigma' = \int_0^{\infty} p \, n(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \, d\tau \quad (5)$$

wobei p die Polarisierbarkeit eines Paares ist. Sie berechnet sich zu [Po61]:

$$p = \frac{e^2 r^2}{12 kT} \cdot \frac{1}{\cosh^2(\Delta / 2kT)} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (6),$$

wobei r die Hüpfedistanz und Δ die Energiedifferenz der beiden Zustände des Paares ist. Die Relaxationszeit bei dem Tunnelprozeß ist proportional zu $\exp(2\alpha r)$, wobei angenommen wurde, daß die lokalisierte Wellenfunktion des Ladungsträgers mit $\exp(-\alpha r)$ abfällt. Berücksichtigt man noch die Energiedifferenz Δ ergibt sich:

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp(2\alpha r)}{\cosh(\Delta/2kT)} \quad (7)$$

$1/\tau_0$ ist eine Versuchsfrequenz und wird oft als typische Phononenfrequenz gewählt. Nun wird angenommen, daß die zur Verfügung stehenden lokalen Plätze zufällig im Material verteilt sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß der nächste Nachbar eines gegebenen Platzes in einem Abstand $R+dR$ liegt, ist dann

$$P(R) \, dR = 4\pi N R^2 \, dR \quad (8),$$

also proportional dem Volumen einer Kugelschale um den betrachteten Platz. N ist die Dichte der Plätze. Mit (8) und (7) erhält man $n(\tau)$. Einsetzen von $n(\tau)$ und p in (5) führt dann zu:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi N^2 e^2 \omega}{6 \alpha kT} \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} r^4 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau},$$

wobei $\Delta=0$ angenommen wurde. r variiert nur relativ schwach mit τ (Gleichung (7)), während die Funktion $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)$ ein scharfes Maximum bei $\omega\tau=1$ zeigt, und daher näherungsweise wie eine δ -Funktion behandelt werden kann. r kann also aus dem Integral herausgezogen werden und erhält den Wert $r_\omega \equiv R(\omega\tau=1)$. D.h. bei gegebener Frequenz tragen nur Paare mit "passender" Hüpfdistanz (d.h. passender Relaxationsrate $\tau=1/\omega$) bei:

$$r_\omega = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) \quad (9)$$

Dies rechtfertigt den Begriff "Variable Range Hopping", der von Mott bei der Herleitung der Gleichstromleitfähigkeit geprägt wurde [Mo71]. Es ergibt sich:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 kT}{24 \alpha} N^2(E_F) \omega r_\omega^4 \quad (10)$$

Hierbei ist $N(E_F)$ die Zustandsdichte (pro m^3) an der Fermikante, wobei angenommen wurde, daß nur Zustände innerhalb kT um E_F beitragen.

Parametrisiert man die Frequenzabhängigkeit mit $\sigma' \sim \omega^s$ mit $s = d \ln(\sigma') / d \ln(\omega)$, ergibt sich:

$$s = 1 + \frac{4}{\ln(\omega \tau_0)} \quad (11)$$

Der Exponent s nimmt also mit der Frequenz ab, ist aber temperaturunabhängig. Ein temperaturunabhängiges s ist ein wichtiges Charakteristikum des VRH, da aus den meisten anderen Hüpftheorien ein temperaturabhängiges s folgt. Nimmt man an $10^{-14} \leq \tau_0 \leq 10^{-12}$ ergibt sich für den in dieser Arbeit relevanten Frequenzbereich MHz-GHz ein Wertebereich für s von 0.2-0.8.

Der Imaginärteil $\sigma''(\omega)$ läßt sich ähnlich herleiten. Es ergibt sich:

$$\frac{\sigma''}{\sigma'} = \frac{2}{5\pi} \ln \left(\frac{1}{\omega\tau_0} \right)$$

Es sei hier angemerkt, daß bei strenger Gültigkeit eines Potenzgesetzes für $\sigma'(\omega)$, d.h. bei frequenzunabhängigem s , für $s < 1$ gelten muß: $\sigma''/\sigma' = \tan(s\pi/2)$. Dies folgt aus der Kramers-Kronig-Relation, die Real- und Imaginärteil verknüpft.

- Polaronen-Tunneln

Bose-Kondensation von im normalleitenden Zustand vorgeformten Bipolaronen wurde als Ursache der Supraleitung in den Hoch- T_c -Supraleitern vorgeschlagen [Al87, Pr87, De88a, De88b]. Daher sind die verschiedenen Polaronen-Hüpftheorien für die Hoch- T_c -Supraleiter besonders relevant. Man unterscheidet zwei Fälle:

- "Small Polaron Tunneling" (SPT)

Das tunnelnde Elektron ist von einer Verzerrungswolke des Gitters umgeben, die seine Energie erniedrigt. Die Relaxationszeit wird mit

$$\tau = \tau_0 \exp(W_H/kT) \exp(2\alpha r) \quad (12)$$

angesetzt [Em69]. W_H ist die zur Verlagerung der Gitterverzerrung erforderliche Energie, die durch thermische Anregung zur Verfügung gestellt wird. Die Ableitung der Wechselstromleitfähigkeit erfolgt wie beim VRH-Modell. Die Hüpfdistanz ergibt sich zu:

$$r_\omega = \frac{1}{2\alpha} \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_H}{kT} \right]$$

Wegen des von R unabhängigen Aktivierungsterms in (12) ist σ' durch denselben Ausdruck wie beim VRH-Modell gegeben (Formel (10)). Das temperaturabhän-

gige r_ω führt zu einem temperaturabhängigen Exponenten s :

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0) - W_H/kT}$$

Das Verhältnis σ''/σ' ist ebenfalls temperatur- und frequenzabhängig.

- "Overlapping Large Polaron Tunneling" (OLPT)

Die die Elektronen umgebenden Verzerrungswolken des Gitters sind nun größer als der Abstand zwischen den lokalisierten Plätzen, was zu einer Erniedrigung der zum Hüpfen nötigen Aktivierungsenergie führt [Au69]:

$$W_H = W_0 (1 - r_0/r)$$

r_0 ist der Polaronenradius und W_0 die ohne Überlapp nötige Energie. Auf ähnliche Weise wie beim VRH-Modell erhält man:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^4}{12} e^2 (kT)^2 N^2(E_F) \frac{\omega r_\omega^4}{2 \alpha kT + W_0 r_0 / r_\omega^2}$$

mit einer Hüpfedistanz:

$$r_\omega = \frac{1}{4\alpha} \left[\left\{ \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_0}{kT} \right\} + \left\{ \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_0}{kT} \right]^2 + \frac{8\alpha r_0 W_0}{kT} \right\}^{1/2} \right]$$

Auch beim OLPT-Modell ist s (und auch σ''/σ') frequenz- und temperaturabhängig:

$$s = 1 - \frac{1}{2\alpha r_\omega} \frac{4 + 3W_0 \alpha r_0 / kT \alpha^2 r_\omega^2}{(1 + W_0 \alpha r_0 / 2 kT \alpha^2 r_\omega^2)^2} \quad (13)$$

- "Correlated Barrier Hopping"-Modell (CBH)

Eine Anwendbarkeit dieses Modells auf die Cuprat-Supraleiter liegt nahe, da die Wechselstromleitfähigkeit verschiedener Übergangsmetall-Oxide dem CBH-Modell folgt. Erstmals wurde es von Pike zur Beschreibung der Leitfähigkeit von Scandiumoxid eingeführt [Pi72]. Auch NiO läßt sich gut mit dem CBH-Modell beschreiben [Lu91]. Tatsächlich wurde in der halbleitenden "Muttersubstanz" der 123-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ CBH nachgewiesen [Sa90].

Im CBH-Modell wird angenommen, daß die zwischen zwei Plätzen liegende Energiebarriere durch thermische Aktivierung überwunden wird. Die Energiebarriere wird von den die Lokalisierungsplätze umgebenden Coulombpotentialen erzeugt. Deren Überlapp führt zu einer Absenkung der effektiven Barrierehöhe W . W ist also mit der Entfernung r zwischen zwei Plätzen korreliert, und ergibt sich zu:

$$W = W_m - \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 r}$$

W_m ist die Energiebarriere ohne Überlapp der Potentiale und kann im Bändermodell mit der Anregungsenergie ins Leitungsband gleichgesetzt werden. Die Relaxationszeit kann also mit:

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp(W/kT)}{\cosh(\Delta/2kT)}$$

angesetzt werden. Die Leitfähigkeit ergibt sich, wieder unter der Annahme einer zu vernachlässigenden Asymmetrie Δ ("narrow band limit"), zu:

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{24} \pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega r^6$$

mit der Hüpfedistanz:

$$r_\omega = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 [W_m - kT \ln(1/\omega\tau_0)]}$$

Der Exponent s läßt sich mit:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_m - kT \ln(1/\omega\tau_0)}$$

angeben.

Leicht modifizierte Formeln gelten für den Fall $kT > \Delta$ ("broad band limit") und bei Einführung einer Korrelation zwischen den Ladungsträgern. In allen Fällen sind s und σ''/σ' frequenz- und temperaturabhängig.

Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von s , wie sie sich aus den hier beschriebenen Modellen für typische Parameter ergibt, ist in Abb. 1 dargestellt.

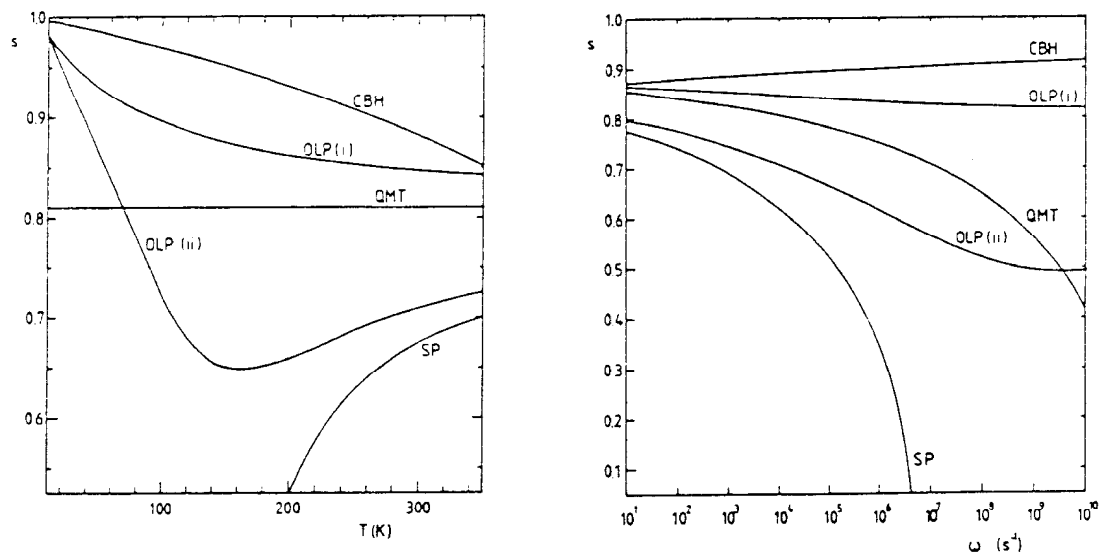


Abb. 1: Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Exponenten s für verschiedene Hüpfleitfähigkeits-Modelle (aus [E187]). Es bedeuten CBH: "Correlated Barrier Hopping", SP: "Small Polaron Tunneling", OLP: "Overlapping Large Polaron Tunneling" und QMT: "Quantum-Mechanical Tunneling" (\cong "Variable Range Hopping"). Die Kurven OLP(i) und OLP(ii) ergeben sich mit zwei unterschiedlichen Polaronenradien.

- "Universal Dielectric Response" (UDR)

Dieser Begriff wurde erstmals 1977 von Jonscher [Jo77, Jo83] geprägt. Er beschreibt eine bei der Betrachtung einer Vielzahl sehr unterschiedlicher Materialien festgestellte Universalität in der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit σ

bzw. der Dielektrizitätskonstante ϵ . Und zwar findet man sowohl bei Systemen, die ein Relaxationsmaximum in ϵ'' aufweisen, oberhalb der Peakfrequenz ω_p , als auch bei den meisten Hüpfleitfähigkeits-Systemen eine Wechselstromleitfähigkeit $\sigma' \sim \omega^s$, $\sigma'' \sim \omega^s$. Hierbei ist s , im Gegensatz zu den Vorhersagen der meisten Hüpftheorien, frequenzunabhängig. Das Verhältnis σ''/σ' ergibt sich dann aus der Kramers-Kronig-Relation zu $\sigma''/\sigma' = \tan(s\pi/2)$. Insgesamt gilt also:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^s, \quad \sigma'' = \tan(s\pi/2) \sigma_0 \omega^s \quad \text{mit } s < 1 \quad (14)$$

Laut Jonscher [Jo83] sind alle bisherigen Theorien unbefriedigend, da sie stets willkürliche Annahmen über eine Verteilung von Relaxationzeiten machen. Auch vermögen die meisten Theorien, die beobachtete Universalität nicht zu erklären, da sie oft nur auf bestimmte Materialien zugeschnitten sind. Die meisten Hüpftheorien ergeben zudem ein frequenzabhängiges s , was nicht mit den Ergebnissen von über einen ausreichend großen Frequenzbereich durchgeführten Messungen übereinstimmt.

Die Vermutung liegt nahe, daß es nur einen Mechanismus gibt, der zu dem beobachteten UDR führt. Das Verhältnis des Energieverlusts pro Zyklus ΔE zur gesamten im System gespeicherten Energie E_g ist stets durch ϵ''/ϵ' bzw. σ'/σ'' gegeben. Beim UDR gilt also:

$$\Delta E / E_g = \cot(s\pi/2) = \text{konst.}$$

Da $\sigma' = \sigma_0 \omega^s$ die einzige Funktion ist, die (bis auf einen Faktor) invariant unter Kramers-Kronig-Transformation ist [Jo83], muß obiges "Energie-Kriterium" von jedem Modell zur Erklärung der UDR erfüllt werden.

Jonscher selbst schlägt das "Screened Hopping Modell" als Erklärung des UDR vor. Bei diesem Modell reduziert ein Abschirmprozeß die effektive Ladung des lokalisierten Teilchens auf einen Bruchteil des ursprünglichen Wertes. Dies ist allerdings ein sehr qualitatives Modell, das keine Aussagen z.B. über die Temperaturabhängigkeit des Exponenten s erlaubt. Daher wird auf eine Darstellung hier verzichtet.

Nichtsdestoweniger liefert der UDR eine sehr einfache Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von σ in einer großen Zahl sehr unterschiedlicher Materialien und wurde daher bei den Hüpf-Leitfähigkeit zeigenden Proben in dieser Arbeit stets zum Anpassen der Daten verwendet.

2.2.3 Skineffekt

Mit Skineffekt wird die Verdrängung des elektrischen Wechselstromes an die Oberfläche eines elektrischen Leiters bei hohen Frequenzen bezeichnet. Die Ursache hierfür ist das von dem elektrischen Wechselfeld E erzeugte magnetische Wirbelfeld H , das wiederum ein elektrisches Wirbelfeld E_{ind} induziert. (Abb 2).

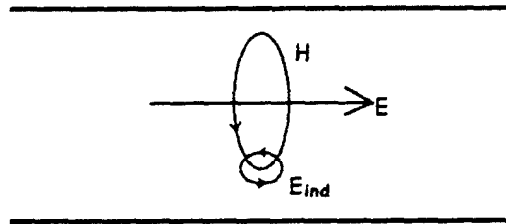


Abb. 2: Entstehung des Skineffekts

Aus Abb. 2 erkennt man leicht, daß das induzierte Feld E_{ind} innen das elektrische Wechselfeld E teilweise kompensiert und außen verstärkt, d.h. das resultierende Feld und damit der Strom nehmen nach außen zu. Genauere Betrachtungen [s. z.B. So77] führen zu der wichtigsten Größe zur Beschreibung des Skineffekts, der Eindringtiefe δ , bei der der Strom auf $1/e$ des Oberflächenwertes abgenommen hat:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu\mu_0\omega}} \quad (15)$$

Darin bedeuten ρ und μ den spezifischen Widerstand bzw. die Permeabilität des Probenmaterials, μ_0 die Induktionskonstante und ω die Kreisfrequenz.

Bei einem von Wechselstrom durchflossenen Leiter äußert sich der Skineffekt in erster Linie in einer durch die Verkleinerung des stromdurchflossenen Querschnitts hervorgerufenen Erhöhung des Widerstandes gegenüber dem Gleichstromwert. Die exakte Lösung für die frequenzabhängige Impedanz eines Leiters mit kreisförmigem Querschnitt enthält Besselfunktionen, für die sich für die Grenzfälle großer und kleiner Frequenzen Näherungsformeln verwenden lassen [So77]. Der Zwischenbereich mittlerer Frequenzen wurde von Zennek angegeben [Ze03]. Man erhält insgesamt:

$$R / R_0 = \begin{array}{ll} 1 + k^4 / 3 & \text{für } k < 1 \\ 0.997 k + 0.277 & \text{für } 1 < k < 10 \\ k + 0.25 + 3 k / 64 & \text{für } k > 10 \end{array} \quad (16)$$

mit $k = r / 2\delta$. r ist der Radius des Leiters und R_{dc} der Gleichstromwiderstand. Für kleine Frequenzen steigt R also quadratisch an und geht bei hohen Frequenzen in $R \sim \omega^{1/2}$ über. Letztere Abhängigkeit wird meist bei Mikrowellenexperimenten zur Berechnung von σ und ρ aus der gemessenen Oberflächenimpedanz vorausgesetzt.

2.2.4 Drude-Peak

Die Gleichstromleitfähigkeit eines Metalles läßt sich mit $\sigma_{dc} = ne^2 \tau / m$ angeben. Hierbei bezeichnen n und m die Konzentration bzw. die Masse der Ladungsträger. τ ist die Relaxationszeit, wobei angenommen wurde, daß die durch das Feld erzeugte Zusatzgeschwindigkeit der Ladungsträger nach Abschalten desselben exponentiell mit der Zeitkonstante τ auf Null abfällt. Diese Formel wurde von Drude mit einer rein klassischen Theorie gefunden [Dr00]. Auch für die Frequenzabhängigkeit des Widerstands eines Fermigases liefert die klassische Theorie brauchbare Ergebnisse. Als Bewegungsgleichung der Elektronen setzt man an:

$$m a = -m v / \tau - e E$$

Die abbremsende Wirkung der Stöße der einzelnen Elektronen mit den Gitterfehlern und Phononen ist hierin durch den Reibungsterm $-mv/\tau$ erfaßt. Als Lösung für ein Wechselfeld ergibt sich:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + i\omega\tau} \quad (17)$$

Für kleine Frequenzen $\omega \ll 1/\tau$ ist $\sigma' = \sigma_{dc}$. Bei $\omega \approx 1/\tau$ beginnt der frequenzabhängige Abfall von σ' . Dies führt zu dem bei Metallen im Infrarotbereich zu beobachtenden Drude-Peak in $\sigma'(\omega)$ bei $\omega \rightarrow 0$.

In den sogenannten "Schwere Fermionen"-Systemen, die sich durch eine große

effektive Masse und eine in gleichem Maße erhöhte Relaxationszeit auszeichnen, tritt der erwähnte Abfall in $\sigma'(\omega)$ schon bei wesentlich kleineren Frequenzen auf [s. z.B. Be88]. Auch in der Hoch-Tc-"Muttersubstanz" La_2CuO_4 gibt es Berichte über eine sehr große effektive Masse [Re89].

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß eine in Serie mit einem (frequenzunabhängigen) Widerstand geschaltete Spule der Induktivität L zu einem mit Gleichung (17) identischen Frequenzverhalten führt. σ_{dc} ist hier mit $1/R$ und τ mit L/R gleichzusetzen (s. Abschnitt 2.4).

2.3 Hoch- T_c -Supraleiter Modelle

Seit der Entdeckung von Supraleitung in mit Barium dotiertem La_2CuO_4 1986 [Be86] reißt die Flut an theoretischen Veröffentlichungen zu den Hoch- T_c -Supraleitern nicht ab. Dennoch gibt es bislang keine allgemein akzeptierte Theorie zur Erklärung der supraleitenden Eigenschaften dieser Materialien. Dasselbe gilt für die ungewöhnlichen Eigenschaften im normalleitenden Zustand. Einige bekanntere Alternativ-Vorschläge zur BCS-Theorie sind: Die "Resonating-Valence-Bond"-Theorie von Anderson [An87a, An87b, An88], Theorien zur Bose-Kondensation von Bipolaronen [Al87, Pr87, De88a, De88b] oder Spin-Bipolaronen [Mo90a, Mo90b] und die marginale Fermiflüssigkeits-Theorie von Varma [Va89, Ku90].

Es kann nicht Aufgabe dieses Abschnitts sein, einen Überblick über die bestehenden theoretischen Ansätze zur HTC-Supraleitung zu liefern. Stattdessen beschränke ich mich auf einige für diese Arbeit besonders relevante Theorien. Kurz vorgestellt wird die Theorie von deJongh [De88a, De88b], wo eine Kondensation von Bipolaronen als Mechanismus der Supraleitung vorgeschlagen wird. Diese Polaronen sollten im normalleitenden Zustand mit der hier angewandten Meßmethode nachzuweisen sein. Ein weiterer Schwerpunkt wird bei den Voraussagen verschiedener Modelle zur Wechselstromleitfähigkeit bei $T < T_c$ gesetzt.

2.3.1 Kondensation von Bipolaronen

Schon vor der Entdeckung der HTC-Supraleiter wurde die Kondensation von Bipolaronen als möglicher Supraleitungs-Mechanismus erörtert [Al81, Br81]. Kurz nach der Entdeckung der HTC-Supraleiter wurde dieser Paarungs-Mechanismus zur Erklärung der ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Materialien vorgeschlagen und wird bis heute diskutiert [Pr87, Al87, De88a, De88b, Al92]. Dies wird unterstützt von einer Vielzahl von experimentellen Befunden, die auf die Wichtigkeit polaronischer Effekte in diesen Materialien hinweisen [Mi90b, Ra91]. Bei der folgenden kurzen Darstellung dieses Paarungs-Mechanismus folge ich im wesentlichen den Ausführungen von deJongh [De88a, De88b]. Alle HTC-Supraleiter sind gemischt-valente Systeme. Erzeugt wird dies durch

Einbau von Defekten in den Ladungsspeicher-Schichten zwischen den für die Supraleitung verantwortlichen CuO_2 -Ebenen. In $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ wird z.B. das La^{3+} durch Sr^{2+} ersetzt, oder es werden zusätzlich O^{2-} -Ionen an Zwischengitterplätzen eingebaut. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist der Sauerstoffgehalt der Cu-O-Ketten der die Valenz bestimmende Parameter. Als Reaktion auf diese Änderungen der Zusammensetzung werden Elektronen aus den CuO_2 -Ebenen in die Ladungsspeicher-Schichten überführt - es entstehen Löcher in den CuO_2 -Ebenen. Also liegt in diesen Ebenen Kupfer im Oxidationszustand 2+ und 3+ und/oder Sauerstoff im Oxidationszustand 2- und 1- vor. DeJongh geht von einer Cu^{2+} - Cu^{3+} -Mischung aus. (Nimmt man eine stärkere Lokalisierung der Löcher am Sauerstoff an, ändert sich nichts an der folgenden Argumentation.) Die Cu-Ionen in den CuO_2 -Ebenen sind in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ oktaedrisch und in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pyramidenförmig von Sauerstoff-Ionen umgeben. Die Änderung der Valenz des Kupfers auf 3+ führt zu einer Verzerrung der O-Umgebung dieses Ions gegenüber der des Cu^{2+} -Ions. So ist z.B. der CuO_6 -Oktaeder in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ bei Cu^{2+} aufgrund des Jahn-Teller-Effekts verlängert, was bei Cu^{3+} nicht der Fall ist. Die zusätzliche Ladung des Cu^{3+} ist im Gitter beweglich. Es wird der sogenannte anti-adiabatische Fall angenommen, d.h. die Bewegung der Löcher ist langsam im Vergleich mit der optischen Phononenfrequenz der Deformation der O-Umgebung. Die Deformation vermag also der Ladung zu folgen - ein Polaron liegt vor.

Diese Polaronen können sich zu Bipolaronen zusammenschließen, sofern die Anziehungskräfte ausreichen, die Coulomb-Abstoßung zu überwinden. Zwei Prozesse tragen zum Energiegewinn durch Paarung bei. Zum einen führt die elastische Gitterenergie zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen zwei Polaronen, da sie im Fall einer direkten Nachbarschaft einen Teil der Gitterverzerrung teilen können. Der zweite Prozeß rührt von der starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Cu^{2+} -Ionen in den CuO_2 Ebenen her. Die Cu^{3+} -Defekte haben kein magnetisches Moment. D.h. durch Einführen zweier solcher Defekte werden acht antiferromagnetische Bindungen gebrochen. Die Bildung eines Bipolarons führt zu einem Energiegewinn, da dann nur noch sieben Bindungen gebrochen sind. DeJongh schätzt die Paarungsenergie zu 0.03-0.1eV ab. Daher sollten die Bipolaronen schon deutlich oberhalb T_c existieren. Bose-Einstein-Kondensation der Bipolaronen bei T_c führt dann zur Supraleitung. Dies ähnelt dem Übergang zur Supraflüssigkeit in ^4He . Im Gegensatz zur BCS-Supraleitung tritt also bei Über-

schreitung von T_c kein Aufbrechen der Paare auf. Auch ist die Kohärenzlänge wesentlich kleiner als bei der BCS-Supraleitung, da die die Paare bildenden Polaronen räumlich eng benachbart sind (im Bereich einer Gitterkonstanten). Ein weiterer Unterschied zu BCS-Supraleitern ist, daß hier alle Ladungsträger gepaart sind.

2.3.2 Kohärenz-Peak

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Voraussagen verschiedener Modelle zur Wechselstromleitfähigkeit im supraleitenden Zustand eingegangen werden.

- *BCS-Theorie* :

Die folgenden Ausführungen zur Entstehung des Kohärenz-Peaks basieren im wesentlichen auf dem Buch von Schrieffer [Sc64]. Der Zustand eines Elektrons in einem Metall sei durch k, σ (Impuls und Spin) beschrieben. In einem normalleitenden Metall ist die Streuung eines Elektrons vom Zustand k, σ in einen Zustand k', σ' völlig unabhängig von allen anderen Übergängen, insbesondere auch von dem Übergang $-k', -\sigma' \rightarrow -k, -\sigma$. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zu $|B_{k\sigma, k'\sigma'}|^2$ bzw. $|B_{-k'-\sigma', -k-\sigma}|^2$, dem Quadrat des Matrixelements für den Streuprozess. Die Gesamt-Übergangswahrscheinlichkeit ist die Summe über k, σ und k', σ' der Einzel-Übergangswahrscheinlichkeiten. Im Supraleiter führt jedoch die Kohärenz der gepaarten Elektronen mit den Zuständen k, σ und $-k, -\sigma$ zu einer Korrelation der beiden Übergänge. Die beiden obigen Beiträge zur Streuung sind also nicht mehr unabhängig, und die zugeordneten Matrixelemente müssen vor dem Quadrieren addiert werden. Die sich ergebenden Interferenzterme nennt man Kohärenzfaktoren.

Zum Beispiel sei ein Übergang eines Quasiteilchens (d.h. eines ungepaarten Elektrons) ohne Umklappen des Spins von k, σ nach k', σ' betrachtet. Dieser Übergang kann zum einen "direkt" erfolgen ($k, \sigma \rightarrow k', \sigma'$), zum anderen auch, indem ein Cooper-Paar $k', \sigma' - -k', -\sigma$ aufgebrochen wird und eine Streuung $-k', -\sigma \rightarrow -k, -\sigma$ stattfindet. Das resultierende Elektron $-k, -\sigma$ bildet mit dem ursprünglichen Elektron k, σ wieder ein Cooper-Paar, und übrig bleibt das Elektron k', σ' des ersten Cooper-Paares. Der Übergang $k, \sigma \rightarrow k', \sigma'$ ist also nicht unabhängig von dem Übergang $-k', -\sigma \rightarrow -k, -\sigma$.

Die Matrixelemente für die Übergänge $k, \sigma \rightarrow k', \sigma'$ und $-k', -\sigma' \rightarrow -k, -\sigma$ unterschei-

den sich höchstens durch das Vorzeichen, da sich in beiden Fällen der Impuls um $k'-k$ und der Spin um $\sigma'-\sigma$ ändert. Je nach Streuprozeß unterscheidet man zwei Fälle:

Fall 1: $B_{k'\sigma',k\sigma} = \Theta_{\sigma\sigma'} B_{-k-\sigma,-k'-\sigma'}$ mit $\Theta_{\sigma\sigma'} = \pm 1$ für $\sigma = \pm\sigma'$

Fall 2: $B_{k'\sigma',k\sigma} = -\Theta_{\sigma\sigma'} B_{-k-\sigma,-k'-\sigma'}$

Fall 1 trifft bei der Wechselwirkung der Elektronen mit einem skalaren Potential zu, da die Wechselwirkung hier nicht von der Richtung von k oder σ abhängt. Dies ist der Fall bei Ultraschall-Absorption. Fall 2 trifft bei den richtungsabhängigen Wechselwirkungen der Elektronen mit elektromagnetischen Feldern zu. Auch bei der Hyperfein-Wechselwirkung, die bei der Kernspin-Relaxation (NMR) eine Rolle spielt, findet Fall 2 Anwendung. Die Kohärenzfaktoren führen für den Fall 1 zu einem steilen Abfall der Absorption unterhalb T_c . Für den Fall 2 nimmt die Absorption unterhalb T_c zunächst zu und fällt dann exponentiell ab (Abb. 3).

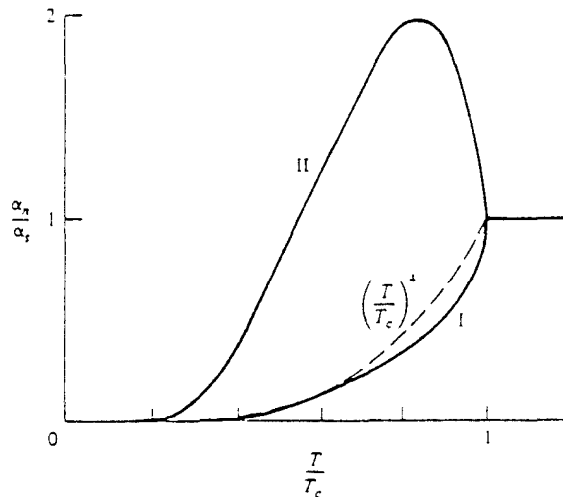


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der Absorption bei $T < T_c$ für die Fälle 1 und 2 (s.o). Zusätzlich ist eine Kurve für ein einfaches Zwei-Flüssigkeits-Modell eingezeichnet (gestrichelte Linie). (nach [Ti75])

Die Absorption elektromagnetischer Energie in einem Supraleiter rührt von Strömen her, die in Phase mit dem elektrischen Feld sind und ist somit proportional dem Realteil der Leitfähigkeit σ' . Für die Frequenzabhängigkeit von σ unterhalb T_c ergibt sich im Rahmen der BCS-Theorie eine logarithmische Di-

vergenz von σ' mit abnehmender Frequenz. Der Imaginärteil ist für kleine Frequenzen durch

$$\frac{\sigma''}{\sigma_n} = \frac{\pi \Delta(T)}{h \nu} \tanh \left(\frac{\Delta(T)}{2kT} \right) \quad (18)$$

gegeben. Δ ist die Energielücke des Supraleiters.

Das Auftreten eines Peaks in der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der NMR-Relaxationsrate läßt sich leicht plausibel machen. Die Absorption ist umso größer, je größer die Zahl der thermisch angeregten Quasiteilchen und je größer deren Zustandsdichte an der Fermikante ist. Das Auftreten der Energielücke unterhalb T_c führt zu einer Anhäufung von Zuständen zu beiden Seiten von Δ . Dies erzeugt den Anstieg der Absorption dicht unterhalb T_c . Bei niedrigeren Temperaturen wird $\Delta(T) > kT$ und die Zahl der Quasiteilchen (und somit die Absorption) nimmt exponentiell ab. Bei der Ultraschallabsorption ist das Matrixelement für die Streuung der Quasiteilchen durch Phononen aufgrund der Kohärenz-Faktoren sehr klein und hebt gerade die hohe Zustandsdichte an der Fermikante auf. Daher wird hier kein Maximum beobachtet. Bei der elektromagnetischen Absorption und der Hyperfeinwechselwirkung findet diese Unterdrückung des Peaks aufgrund anderer Kohärenzfaktoren nicht statt.

Sowohl das Auftreten des Peaks als auch der Unterschied zwischen den verschiedenen Absorptionsprozessen ist also unmittelbar auf die Entstehung von Cooper-Paaren zurückzuführen und läßt sich nicht mit einem Zweiflüssigkeitsmodell beschreiben. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse von NMR- und Ultraschallabsorptions-Experimenten mit den Voraussagen der BCS-Theorie war daher ein wichtiger Beweis für deren Gültigkeit. Kürzlich konnte ein Kohärenz-Peak auch in der Leitfähigkeit von supraleitendem Blei nachgewiesen werden [Ho91b].

In den HTC-Supraleitern allerdings konnte kein Peak in der NMR-Relaxationsrate gefunden werden [s. z.B. Wa87, Ha89a, Wa91], was als Hinweis auf nicht-konventionelle Supraleitung interpretiert wurde. Im Gegensatz dazu steht die Beobachtung eines Peaks in $\sigma'(T)$ bei Mikrowellenfrequenzen [s. z.B. Ni88, Ho91a, Kl92]. Diese Diskrepanz läßt sich im Rahmen der BCS-Theorie nur schwer verstehen, da bei beiden Streuprozessen dieselben Kohärenz-Faktoren zur Anwendung kommen. Hierauf wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen.

Eine wichtige Annahme bei der Entwicklung der BCS-Theorie ist die Gültigkeit des Grenzfalles der schwachen Kopplung: $kT_c \ll \hbar\nu_c \approx \Theta$. Hier ist Θ die Debeye-Temperatur und $\hbar\nu_c$ die mittlere Phononenenergie. Es wird angenommen, daß der Wechselwirkungsparameter $V_{kk'}$ zwischen den Elektronen isotrop und konstant ist für alle Elektronen in einer dünnen, die Fermikugel einschließenden Schale, deren Dicke kleiner als $\hbar\nu_c$ ist. Für alle anderen Elektronen soll $V_{kk'}$ verschwinden. Diese Annahme führt letztlich zu der Beziehung $2\Delta/kT_c = 3.52$. Bei den HTC-Supraleitern findet man jedoch meist höhere Werte, was auf eine stärkere Kopplung schließen läßt. Eine Berechnung der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Kopplungsstärken im Rahmen der Eliashberg-Theorie wurde kürzlich von Marsiglio veröffentlicht [Ma91a]. Hier wurde auch die Abhängigkeit vom Reinheitsgrad der Probe untersucht.

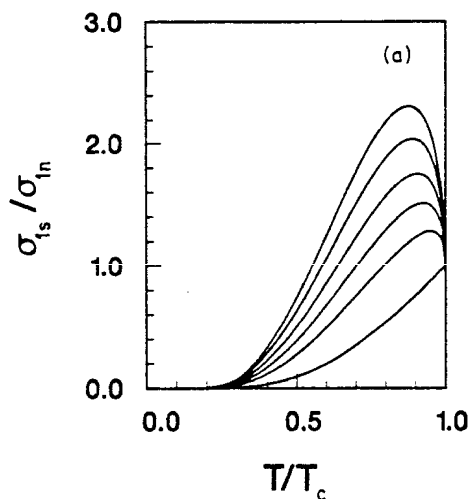


Abb.4: Leitfähigkeit (bezogen auf den normalleitenden Wert) gegen T/T_c für verschiedene Streuraten. Die Streurrate nimmt von der untersten zur obersten Kurve zu (aus [Ma91a]).

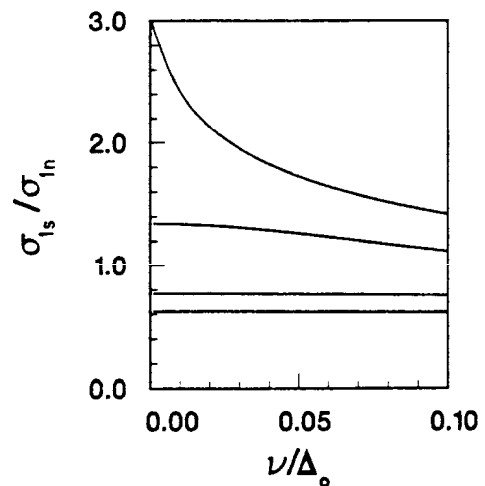


Abb. 5: Leitfähigkeit (bezogen auf den normalleitenden Wert) gegen Frequenz (normalisiert auf die Energielücke) für verschiedene Kopplungsstärken. Die Kopplungsstärke nimmt von der obersten zur untersten Kurve zu (aus [Ma91a]).

Es ergibt sich eine Unterdrückung des Kohärenzpeaks in $\sigma'(T)$ bei hoher Kopplungsstärke. Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis ist, daß der Peak mit zunehmendem Verunreinigungsgrad zunehmen sollte (Abb. 4). Außerdem wird eine Abnahme von σ' mit der Frequenz vorausgesagt, die umso schwächer ist, je

größer die Kopplungsstärke ist (Abb. 5). Auch im Rahmen dieser theoretischen Untersuchungen war es nicht möglich, die oben erwähnten Diskrepanzen zwischen NMR- und Leitfähigkeitsmessungen zu erklären. Sind die gepaarten Ladungsträger Löcher statt Elektronen, ergeben sich keine wesentlichen Änderungen zu den oben beschriebenen Voraussagen [Ma91b].

- Marginale Fermiflüssigkeits- (MFF-) Theorie:

Diese ursprünglich zur Erklärung der normalleitenden Eigenschaften der HTC-Supraleiter entwickelte phänomenologische Theorie [Va89] läßt sich auch auf den supraleitenden Zustand anwenden und erklärt u.a. die Abweichung vom BCS-Wert für $2\Delta/kT_c$ und das Fehlen eines Kohärenz-Peaks in der NMR-Relaxationrate [Ku90]. Allerdings fehlt bislang eine überzeugende Interpretation der Grundannahmen der MFF-Theorie, weshalb hierauf nicht näher eingegangen werden soll. Es sei nur erwähnt, daß die MFF-Theorie zu einem starken Abfall der inelastischen Streurrate von Quasiteilchen unterhalb T_c führt. Bei abnehmender Temperatur führt das Zusammenspiel dieser wachsenden Relaxationszeit und einer fallenden Zustandsdichte zu einem Peak in $\sigma'(T)$. Die Abhängigkeit dieses Peaks von Frequenz und Reinheitsgrad der Probe wurde kürzlich untersucht [Ni91]. Es ergibt sich eine Abnahme von σ' mit der Frequenz, die schließlich zu einer Unterdrückung der Peaks führt. Im Gegensatz zur BCS-Theorie wird eine Unterdrückung des Peaks mit zunehmendem Verunreinigungsgrad vorhergesagt (Abb. 6).

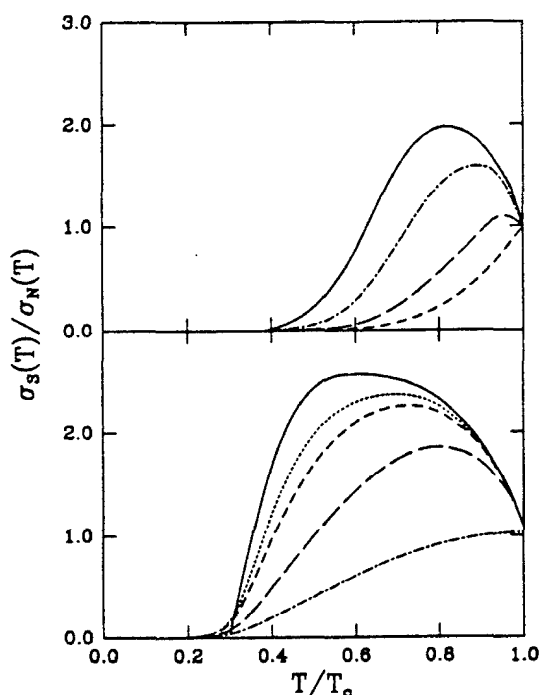


Abb. 6: Leitfähigkeit (bezogen auf den normalleitenden Wert) gegen T/T_c . Im oberen Rahmen nimmt die Frequenz von der obersten zur untersten Kurve zu. Im unteren Rahmen nimmt die Streurrate von der obersten zur untersten Kurve zu (aus [Ni91]).

2.4 Ersatzschaltbilder

Die Frequenzabhängigkeit des Leitwertes (oder des Widerstandes) läßt sich oft mit Ersatzschaltbildern beschreiben [Jo83]. Dies ist besonders angebracht, wenn der Leitwert von verschiedenen Beiträgen herrührt. Die beiden wichtigsten verwendeten Einzelemente sind:

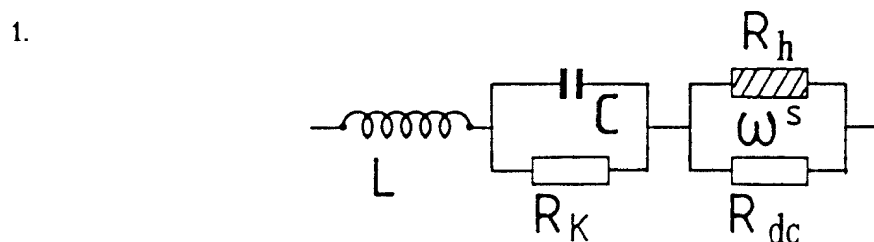


Dieses Element erfaßt Hüpfleitfähigkeit, die sich gemäß dem „Universal Dielectric Response“ (UDR) verhält (Formel (14)). R_{dc} ist der Gleichstrom-Widerstand. R_h ist komplex und erfaßt die reine Wechselstromleitfähigkeit (s. Abschnitt 2.2.1).



Mit einem solchen verlustbehafteten Kondensator wird der Beitrag der Kontakte erfaßt [Jo83]. Die Kontakte sind oft mit einer Kapazität verknüpft, da sich an Metall-Nichtmetall-Übergängen oft Zonen geringer Ladungsträgerkonzentrationen ausbilden (Schottky-Dioden). Auch kann unmittelbar in der Nähe der Kontaktfläche die Stöchiometrie des Probenmaterials Abweichungen aufweisen.

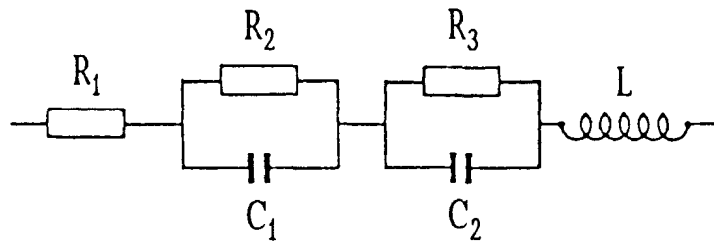
Im folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Ersatzschaltbilder zusammengestellt.



Dieses Schaltbild dient der Charakterisierung einer Probe mit kapazitiven Kontakten und Hüpfleitfähigkeit. Die Kontakte ($R_k \parallel C$) und Zuleitungen (L) sind in Serie mit einem UDR-Element ($R_h \parallel R_{dc}$) geschaltet. Es ergibt sich mit steigen-

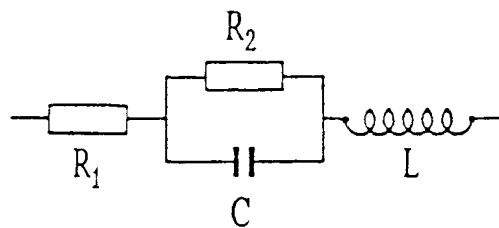
der Frequenz ein stufenartiger Anstieg von G' , verursacht durch die Kontakte. Dann erfolgt ein ω^S -Anstieg, gemäß dem UDR. Bei den höchsten Frequenzen erfolgt ein Abfall von G' aufgrund der Induktivität L . Allerdings kann L bei Frequenzen unterhalb dieses Abfalls einen Anstieg von G' verursachen, wie sich aus einer genaueren Analyse ergibt. Die Beiträge der Kontakte und des UDR-Elements können auch in umgekehrter Reihenfolge auftreten oder aufeinanderliegen.

2.



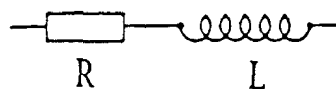
Die zwei RC-Glieder dieses Schaltbildes können z.B. von zwei unterschiedlichen Kontakten herrühren.

3.



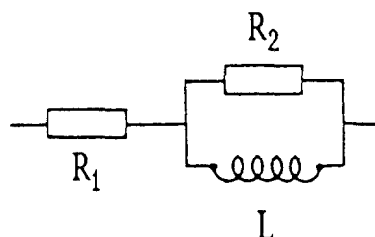
Dieses Schaltbild beschreibt eine Probe (R_1) mit kapazitiven Kontakten ohne intrinsische Frequenzabhängigkeit.

4.

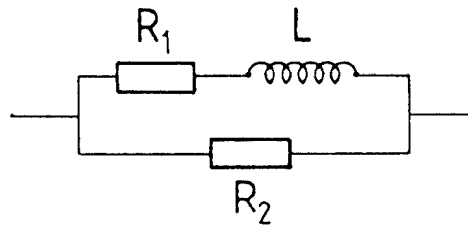


Dies ist das Schaltbild eines Metalls. R ist frequenzunabhängig, G' jedoch zeigt einen stufenförmigen Abfall auf Null, begleitet von einem Minimum in G'' .

5.

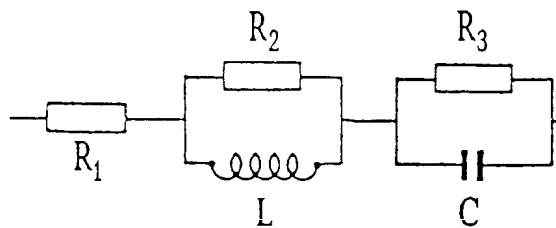


6.



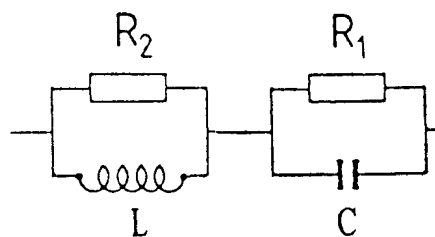
Die Schaltbilder 5 und 6 ergeben nahezu identische Frequenzabhängigkeiten von G . G' fällt stufenartig auf einen endlichen Wert. Für den Fall $R_2 \gg R_1$ sind die Schaltbilder 4 und 5 bzw. 6 anhand der Frequenzabhängigkeit von G' nur schwer unterscheidbar, insbesondere, wenn das hochfrequente Ende der Stufe in $G'(v)$ nicht im verfügbaren Frequenzfenster liegt. Die Frequenzabhängigkeit von G'' ist in beiden Fällen identisch. Einfacher ist eine Unterscheidung, wenn der Imaginär- gegen den Realteil aufgetragen wird. Es ergeben sich Halbkreise, die sich leicht zu hohen Frequenzen extrapolieren lassen. Zur Interpretation von Schaltbild 5 und 6 s. Abschnitt 5.2.3.

7.

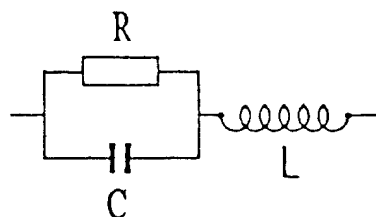


Dieses Schaltbild enthält zusätzlich zu Schaltbild 5 noch ein RC-Glied zur Erfassung von Kontakten oder anderen kapazitiven Beiträgen.

8.



9.



Bei den Schaltbildern 8 und 9 ist parallel zu Probenwiderstand R_1 ein Kondensator C geschaltet, der die Kapazität des Substrats erfaßt.

Zu beachten ist, daß diese Ersatzschaltbilder starke Vereinfachungen der tatsächlichen Verhältnisse in den Proben sind. Zum Beispiel werden die beiden Kontakte stets nur durch ein RC-Glied erfaßt, obwohl sie nicht notwendigerweise gleichgroß sein müssen. Auch erweist sich bei vielen Proben bei der Auswertung der Temperaturabhängigkeit von C , daß hierzu sowohl die Kontakte als auch das Substrat beitragen (Abschnitte 5.2, 5.3).

3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ UND $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$

In diesem Abschnitt werden einige für diese Arbeit relevante Eigenschaften von dotiertem und undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zusammengestellt [für eine Übersicht s. z.B. Ta91].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist das am umfassendsten untersuchte HTC-System. Der Sauerstoffgehalt kann von 6 bis 7 Atomen pro Einheitszelle variieren. Reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ besitzt eine orthorhombische, perovskit-ähnliche Struktur (Abb. 7).

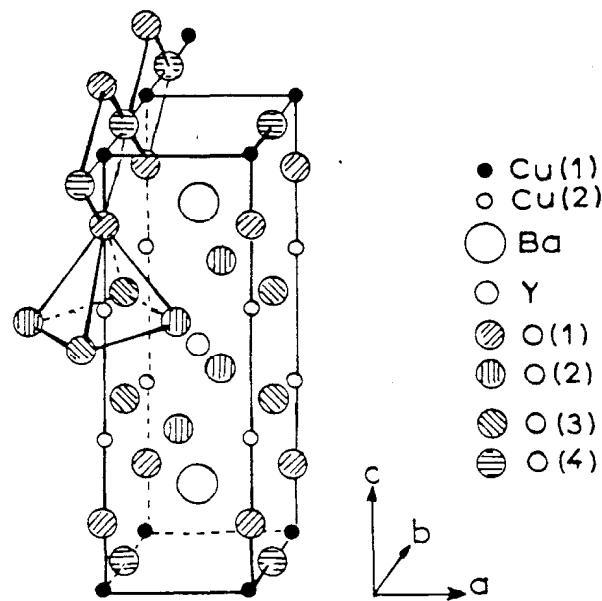


Abb. 7: Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (nach [De88b])

Man erkennt zwei eng benachbarte CuO_2 -Ebenen (in der a,b -Ebene) und CuO -Ketten in b -Richtung. Die CuO_2 -Ebenen treten bei allen Kuprat-Supraleitern auf und werden als entscheidend für die Supraleitung angesehen. Der Halbleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ weist eine tetragonale Struktur auf. Hier fehlen die mit O(4) bezeichneten Sauerstoff-Ionen, es sind keine CuO -Ketten vorhanden.

Supraleitung tritt im Bereich $\delta < 0.6$ auf. Das größte T_c (92K) wird für $\delta=0$ erreicht. Mit fallendem δ nimmt T_c ab. Der Sauerstoffgehalt bestimmt den Oxidationszustand der Cu(1)-Ionen. Für $\delta=6.5$ liegt Cu^{2+} vor. Für höhere δ erhöht sich die Oxidationszahl, was zu einem Ladungstransfer zwischen den CuO_2 -Ebenen und der Ebene der Ketten führt. Daher werden letztere auch als Ladungs-Speicher-Schichten bezeichnet. Die Ladungsträger sind also Löcher in den CuO_2 -Ebenen.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ist antiferromagnetisch. Auch in den supraleitenden Phasen existieren antiferromagnetische Korrelationen.

Die Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hängen besonders bei dünnen Filmen stark von kleinen Änderungen der Herstellungsbedingungen ab. Als Maß für die Qualität der Proben wird oft das Widerstandsverhältnis $R(300\text{K})/R(100\text{K})$ angenommen, wobei ein Wert von 3 als optimal angesehen wird. D.h. bei einer "guten" Probe sollte der normalleitende Widerstand für $T \rightarrow 0$ auf Null extrapolieren.

Die Untersuchung der Auswirkungen einer teilweisen Substitution des Kupfers in den Kuprat-Supraleitern durch andere Übergangs-Metalle kann wertvolle Aufschlüsse über diese Materialien liefern [s. z.B. Ma89]. Im Allgemeinen führt eine solche Dotierung zu einer Absenkung von T_c , wobei der Mechanismus hierfür bislang noch ungeklärt ist. Zum Beispiel ist die T_c -Unterdrückung bei Substitution mit dem unmagnetischen Zn mit ca. $10\text{K} / 1\%\text{Zn}$ wesentlich größer als für das magnetische Ni [s. z.B. Ja88, Ta88, Ma89, To90b]. Umstritten ist auch das von Zn oder Ni bevorzugt ersetzte Cu-Ion (Cu(1) oder Cu(2), s. Abb. 7), wobei aber die meisten Veröffentlichungen zu einer Cu(2)-Ersetzung tendieren [s. z.B. Xi88, Sh90, Ma89]. Ein weiterer Effekt der Dotierung ist eine zunehmende Abweichung von $R(T)$ von der linearen, metall-ähnlichen Temperaturabhängigkeit des reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Als Ursache der Dotierungseffekte wurde eine Lokalisierung der Ladungsträger vorgeschlagen [Ja88, Ze88, Ag91].

Zur Frequenzabhängigkeit von ρ oder σ bei $T > T_c$ von undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ liegen bislang nur wenige Untersuchungen vor: Veira et al. [Ve88] finden ein frequenzunabhängiges ρ für polykristalline Proben bei Frequenzen bis 2 kHz. Schlesinger et al. [Sc87, Sc88] fand eine Frequenzabhängigkeit von ρ bei $\nu < 30$ kHz, die allerdings auf eine schlechte Qualität der ebenfalls polykristallinen Probe zurückgeführt wurde. Behrooz und Zetl [Be89] finden bei Messungen des Widerstandes von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen bei 14 MHz und 1 GHz deutliche Abweichungen vom Gleichstromwiderstand, die allerdings innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Miguez et al. [Mi91a] finden einen frequenzunabhängigen Widerstand für Frequenzen bis 120 kHz. Die Frequenzabhängigkeit von ϵ' und ϵ'' bei Frequenzen $5\text{ Hz} < \nu < 13\text{ MHz}$ wurde von Nag et al. [Na91] an polykristallinen Proben untersucht. Bei Raumtemperatur ergab sich ein breiter Relaxationspeak in $\epsilon''(\nu)$ bei ca. 1 MHz. Dies wurde als Summe von Debye-Relaxationsprozessen interpretiert.

Auch für Temperaturen $T < T_c$ liegen verschiedene Untersuchungen der Wechselstromleitfähigkeit vor. Darauf wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen.

4. EXPERIMENT UND PROBEN

4.1. Experimentelle Anordnung

4.1.1 Reflektometrische Messungen

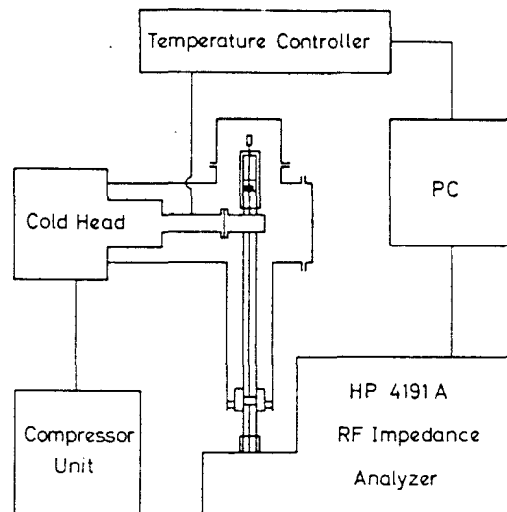


Abb. 8: Übersicht des Versuchsaufbaus für reflektometrische Messungen

Eine Übersicht des Versuchsaufbaus bietet Abb. 8. Zur Messung der Wechselstromleitfähigkeit sind je nach Frequenzbereich verschiedene Meßprinzipien anwendbar. Im Mikrowellengebiet werden in der Regel Resonanzmethoden benutzt, was jedoch den Nachteil der Beschränkung auf feste Frequenzen mit sich bringt. Für Frequenzen bis ca. 1GHz bietet sich daher die Verwendung des Reflexionsprinzips an, bei dem das Verhältnis und die Phasenverschiebung von einfallender und reflektierter Welle bestimmt werden. Hier kann die Frequenz innerhalb weiter Grenzen durchgestimmt werden.

Hier wurde der HP4191A Impedanz-Analysator von Hewlett-Packard verwendet. Er arbeitet im Frequenzbereich $1\text{ MHz} < \nu < 1\text{ GHz}$ und ermöglicht eine stufenlose Frequenzeinstellung. Primär wird der komplexe Reflexionskoeffizient Γ der Probe bestimmt, woraus dann der Leitwert und andere Größen (Impedanz, Kapazität etc.) berechnet werden können. Hierzu besitzt das Gerät entsprechende Rechenkapazitäten. Der gemessene Reflexionskoeffizient stimmt in der Regel nicht mit dem "wahren" Γ der Probe überein, da allein schon bedingt durch den Weg, den die Radiowellen bis zur Probe zurückzulegen haben, eine zusätzliche Phasenverschiebung eingeführt wird und außerdem unerwünschte Reflexionen an Über-

gangsstellen (z.B. zur verwendeten Leitung, s.u.) auftreten. Zur Korrektur dieser Effekte bietet der Impedanz-Analysator die Möglichkeit der Kalibration mit drei Standardwiderständen (0Ω , 50Ω , $0S$).

Um Tieftemperaturmessungen mit dem HP4191A Impedanz-Analysator durchführen zu können, ist es nötig, durch Verwendung einer Koaxialleitung Test-Port und Probenhalter thermisch zu entkoppeln. Hierzu wurde eine im Hause gebaute Koaxial-Luftleitung verwendet [Bö89] (Abb. 9).

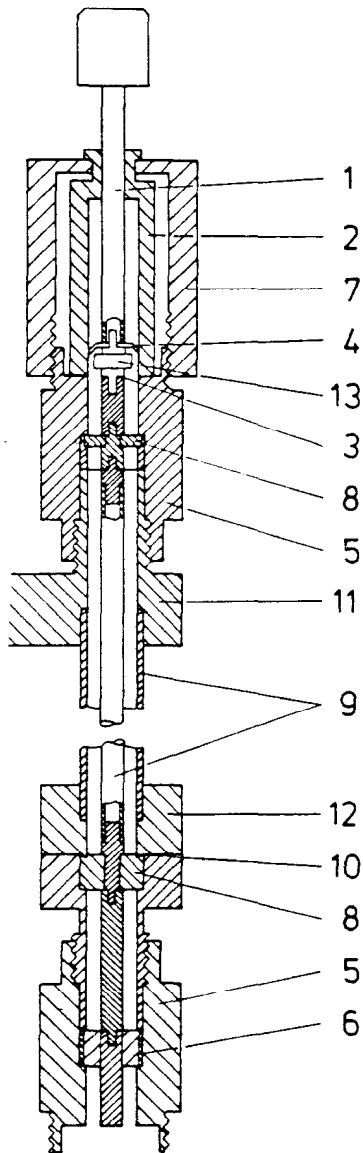


Abb. 9: Koaxial-Luftleitung (schematisch).
 (1) Schraube, (2) Erdungs-Zylinder, (3) Pin,
 (4) Feder, (5) PC7-Verbinder (äußerer Teil),
 (6) PC7-Verbinder (innerer Teil), (7) äußerer
 Zylinder, (8) Teflon-Ring, (9) VA-Stahlroh-
 re, (10) Dichtlippe, (11) Kupferblock, (12)
 Vakuumdurchführung, (13) Probe

Innen- und Außenleiter bestehen aus mit Gold beschichtetem VA-Stahl, der wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit gewählt wurde. Zur Befestigung und Kontaktierung der Probe diente ein Probenhalter HP16091A. Hierin ist die Probe (13 in Abb. 9) zwischen zwei Pins (3) eingespannt. Während der untere Pin für die Verbindung der Probe mit dem Innenleiter sorgt, gewährleistet der obere Pin über die Feder (4) die Verbindung mit dem Außenleiter. Die Probe kann bei

dieser Anordnung maximal 20mm lang sein bei einem Durchmesser von maximal 9.5mm.

Das obere Ende der Leitung ist über einen Kupferblock mit dem Kaltkopf einer Helium-Kältemaschine mit geschlossenem Kreislauf (CTI-Cryogenics) verbunden. Leitung, Probenhalter und die Kältestufen des Kaltkopfes sind von einem Vakuumschild umgeben (Abb. 8). Zur Regelung und Messung der Temperatur dient ein Temperaturkontroller. Er mißt die Temperatur über zwei Siliziumdioden und steuert eine Heizspule an. Sie befindet sich auf einem Zylinder aus Kupfer, der die Verbindung zwischen Kaltkopf und Kupfer-Block (11 in Abb. 9) herstellt. Die Temperatur der Probe wurde von einem an dem oberen PC7-Adapter (5) befestigten Sensor ermittelt. Der Temperaturkontroller ermöglicht eine Genauigkeit besser als 0.1K. Allerdings besteht eine nur schlechte Temperaturankopplung zwischen der Probe und dem Sensor, da die Probe im wesentlichen nur über die obere Feder (4) und den relativ schlecht wärmeleitenden Stützring (14) thermisch mit dem Außenleiter verbunden ist. Dies wirkt sich besonders bei langen Proben und Temperaturen $T < 50K$ aus. Eine Verbesserung kann nur bei Benutzung von Austauschgas erreicht werden.

Die Steuerung des Experiments erfolgte über IEC-Bus mit einem PC.

4.1.2 Vierpunktmessungen

Für die Vierpunktmessungen wurde meist ein Impedanz-Analysator HP4192A von Hewlett-Packard verwendet, der Messungen im Frequenzbereich $5\text{ Hz} < \nu < 13\text{ MHz}$ erlaubt. Dieses Gerät arbeitet nach dem Vektor-Strom-Spannungs Meßverfahren. Hierbei werden die Ströme durch die Probe und eine in Serie geschaltete Referenz-Impedanz mit Hilfe einer durch einen Modulator geregelten Gegenspannung auf gleiche Amplitude und Phase gebracht. Aus der hierzu nötigen Phasen- und Amplitudenverschiebung läßt sich die Impedanz der Probe berechnen.

Bei einigen Proben wurden außerdem Real- und Imaginärteil der Impedanz mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers bestimmt. Hierbei wird die interne Oszillatorspannung des Lock-In Verstärkers an eine Serienschaltung der Probe und eines Referenzwiderstandes (eine Widerstandsdekade) angelegt. Zur Bestimmung des Stromes wird die Spannung an dem Referenzwiderstand mit einem Multimeter gemessen. Die (kleinere) Spannung an der Probe wird mit dem Lock-In Ver-

stärker gemessen. Durch Verstellen der Widerstands-Dekade kann die Schaltung der Größenordnung der zu messenden Impedanz angepaßt werden.

In beiden Fällen erfolgte die Kühlung wieder mit einem geschlossenen Helium-Kühlsystem, wobei Probe und Temperatursensor direkt benachbart auf der Endplatte des Kaltkopfes befestigt waren.

4.1.3 Meßfehler

Die Meßgenauigkeit der HP4191A und HP4192A Impedanz-Analysatoren hängt von der Größe der Meßwerte und von der Frequenz ab und kann entsprechenden Graphen im Handbuch entnommen werden. Bei den reflektometrischen HF-Messungen ist die Meßgenauigkeit konzeptionsbedingt für Impedanzen um 50Ω am größten. Der HP4192A Impedanz-Analysator zeigt am Rande des verfügbaren Frequenzbereiches oft erhebliche Abweichungen (einige 100%). Der Haupt-Meßfehler bei den HF-Messungen rührt von der problematischen Temperaturan-
kopplung der Probe her und hängt in erheblichem Maße von der Form der Probe ab. Für diese Arbeit werden nur Ergebnisse verwendet, bei denen die Temperaturdifferenz zwischen HF- und NF-Messung kleiner als 3K ist. Bei den Vierpunktmessungen läßt sich die Temperaturabweichung mit $\delta T < 0.5K$ abschätzen. Bei der Berechnung von σ aus G muß ein Fehler von 50% angenommen werden, da die Dicke der Filme nur ungenau bestimmt wurde.

4.2 Proben und Substrate

Die verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$ -Filme wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Adrian an der Technischen Hochschule Darmstadt hergestellt. Hierbei wurde eine DC-Sputtertechnik mit einem stöchiometrischen Target angewandt [To90a, To90b]. Die Dicke der Filme lagen im Bereich von 100-300nm. Die Kontakte wurden durch Aufdampfen von Silber und anschließende Temperbehandlung in O_2 -Atmosphäre hergestellt [To90a, To90b]. Die Temperbehandlung führt vermutlich zu einer Eindiffusion des Silbers in den Film.

Verschiedene Substratmaterialien fanden Verwendung. Zur Erzielung hoher Übergangstemperaturen und guter Kristallinität der Schicht hat sich in der Vergangenheit SrTiO_3 als besonders geeignet erwiesen. Dieses Material hat allerdings den Nachteil einer stark temperaturabhängigen und v.a. bei tiefen Temperaturen sehr großen Dielektrizitätskonstante ϵ . So variiert ϵ' zwischen 300 bei Raumtemperatur und 2000 bei 4.2K [Sa62]. Nach Sawaguchi [Sa62] folgt $\epsilon'(T)$ von SrTiO_3 der Barret'schen Formel [Ba52]:

$$\epsilon' = \frac{M}{(T_1/2) \coth(T_1/2T) - T_0} \quad (19)$$

mit den Parametern: $M=9 \cdot 10^4\text{K}$, $T_0=38\text{K}$ und $T_1=84\text{K}$. Leichte Abweichungen von dieser Formel [Mü79] sind für diese Arbeit vernachlässigbar.

Über den Verlustfaktor ϵ'' von SrTiO_3 liegen nur wenige Informationen vor. Rupprecht und Bell [Ru62] finden für Einkristalle bei Frequenzen $3\text{GHz} < \nu < 36\text{GHz}$:

$$\tan \delta = \frac{6.53 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2.54 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} \cdot T^2}{T - 37\text{K}} \cdot \frac{\nu}{2.2 \cdot 10^{10} \text{Hz}} \quad (20)$$

Diese Formel stimmt allerdings nur oberhalb ca. 100K genau, wobei die Abweichungen bei tieferen Temperaturen für Einkristalle aber nur gering sind [Ru62]. Berechnet man ϵ'' mit den Formeln (19) und (20), erhält man z.B. für $T=40\text{K}$ und $\nu=1\text{GHz}$ einen Wert von 2.6, was für die hier verwendeten Probengeometrien einem Widerstand von einigen 1000Ω entspricht ($R=1/\omega C''$). Dies ist gegenüber dem parallel geschalteten Widerstand des Films von einigen 10Ω stets zu vernachlässigen, so daß das Substrat in den Ersatzschaltbildern durch einen rein

reellen Kondensator erfaßt werden kann.

Die übrigen verwendeten Substrate MgO , ZrO_2 und LaGaO_3 haben relativ kleine Dielektrizitätskonstanten, so daß hier keine Substratbeiträge zu erwarten sind.

Es folgt eine Zusammenstellung der verwendeten Kontaktgeometrien. Die für die Zweipunktmessungen verwendeten Kontakte sind jeweils ausgefüllt dargestellt.

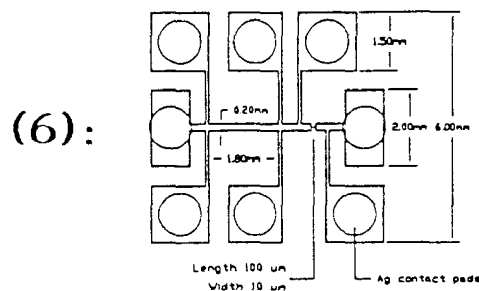
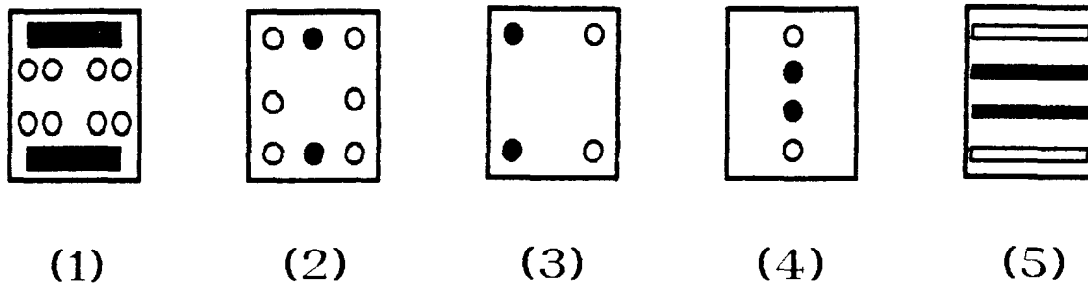


Abb.10: Kontaktgeometrien. Geometrie 6 nach [To90a]

Die Strukturierung der Proben mit Geometrie 6 wurde durch einen Ätzprozeß erreicht [To90a, To90b].

Für die Vierpunktmessungen erfolgte die Verbindung der Anschlußdrähte mit den Kontakten mit Leitsilber. Für die HF-Messungen wurden die Pins (Abschnitt 4.1.1) mit Epoxy-Kleber an den Kanten des Substrats befestigt. Die Verbindung zwischen Kontakten und Pins erfolgte ebenfalls mit Leitsilber, wobei z.T. die weiter außen liegenden, nicht benötigten Kontakte mit aufgeklebten Kupferstreifen überbrückt wurden. Ein Teil der Proben wurde zur Erreichung einer besseren Temperaturankopplung, zur Verringerung der Induktivität der Zuleitungen und zur Vermeidung von Resonanzen im SrTiO_3 bis zu den inneren Kontakten verkürzt.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Für die Präsentation der Ergebnisse elektrischer Messungen stehen verschiedene Darstellungsformen zur Auswahl (s. Abschnitt 2.1): Impedanz $Z=R+iX$ und Admittanz $Y=G'+iG''$, komplexe Kapazität $C=C'-iC''$ bzw. die entsprechenden geometrieunabhängigen Größen $\rho=\rho'+i\rho''$, $\sigma=\sigma'+i\sigma''$ und $\epsilon=\epsilon'-i\epsilon''$ usw. Obwohl diese Größen durch einfache arithmetische Beziehungen verknüpft sind, kann es durchaus sinnvoll sein, dieselben Meßdaten in verschiedenen Darstellungen vorzustellen, um verschiedene Aspekte der Ergebnisse besonders deutlich zu machen. Außerdem lassen sich die Daten in Abhängigkeit von der Frequenz ν und der Temperatur T darstellen oder als sogenannter Cole-Cole-Plot, wo der Realteil als Funktion des Imaginärteils aufgetragen wird. Aufgrund dieser Vielfalt der Darstellungsmöglichkeiten und der Vielzahl der untersuchten Proben ist eine Auswahl der hier zu präsentierenden Ergebnisse unumgänglich. Hierbei wurde wie folgt vorgegangen:

i. $YBa_2Cu_3O_7$ undotiert und dotiert (Abschnitte 5.2 und 5.3)

Die Präsentation des Temperaturverhaltens erfolgt in Form der komplexen Impedanz, da hier der supraleitende Phasenübergang am deutlichsten wird. Meist wird zunächst die Temperaturabhängigkeit des Niederfrequenz-Widerstandes, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie, bei zwei Frequenzen gezeigt. Dies gibt Aufschluß über die "Qualität" der Probe (s. Abschnitt 3) und demonstriert eine etwaige Frequenzabhängigkeit von R und G im Niederfrequenzbereich (bei kleinen Frequenzen ist $X=\omega L \approx 0$ und somit $G \approx 1/R$). Falls nicht anders erwähnt, erfolgten die Niederfrequenz-Messungen mit dem HP4192 Impedanz-Analysator. Anschließend erfolgt die Darstellung des Hochfrequenzwiderstandes und der HF-Reaktanz, gemessen in Zweipunkt-Methode bei mehreren Frequenzen $\nu > 1$ MHz. Im Vergleich mit der Niederfrequenzmessung wird der Einfluß der Kontakte sichtbar. Diese Auftragung erlaubt zudem bereits Schlüsse auf die Charakteristik (kapazitiv/induktiv) der Probe. Bei Proben mit ähnlichen Eigenschaften beschränke ich mich auf die Präsentation des Temperaturverhaltens nur einer Probe. Zur Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Probeneigenschaften wurde stets der komplexe Leitwert $G=G'+iG''$ gewählt. Evtl. vorhandene Beiträge der Kontakte lassen sich hier am einfachsten von den intrinsischen

Eigenschaften der Probe trennen. Meist wird $G(\nu)$ nur oberhalb 1MHz gezeigt, da bei tiefen Frequenzen keine signifikante Frequenzabhängigkeit auftrat. Wenn die Anordnung der Kontakte eine exakte Definition der Geometrie erlaubt, wird statt G die spezifische Leitfähigkeit $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ gezeigt. Die $G(T)$ bzw. $\sigma(T)$ -Bilder enthalten stets Fitkurven, berechnet aus geeigneten Ersatzschaltbildern. Hierbei wurden stets Real- und Imaginärteil simultan angepaßt. Es folgen (teils als Einschub) die resultierenden Fitparameter in Abhängigkeit von T . Dies wird, falls nötig, durch weitere Darstellungen (Fits mit alternativen Schaltbildern, G' - G'' -Plots usw.) ergänzt.

2. $T < T_c$, Kohärenzpeak (Abschnitt 5.4)

Hier werden Proben betrachtet, deren Verhalten oberhalb T_c bereits dargestellt wurde. Als Ergänzung werden $\sigma'(T)$ und $\sigma''(T)$ für $T < T_c$ bei Hoch- und Niederfrequenz gezeigt. Außerdem wird auf die Frequenzabhängigkeit im supraleitenden Bereich eingegangen.

Primäre Meßgrößen waren stets Widerstand und Reaktanz. Hieraus wurden nach Gleichung (1) Real- und Imaginärteil des Leitwertes berechnet. Die Anwendung von Gleichung (1) ist, wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, nur dann gerechtfertigt, wenn das Feld die Probe völlig durchdringt. D.h. im normalleitenden Zustand muß gelten $\delta \gg d$, wobei δ die Skineffekt-Eindringtiefe und d die Dicke der Probe (hier maximal 230nm) ist. Mit Formel (15) ergibt sich bei 1GHz und unter Annahme eines typischen spezifischen Widerstandes von $100\mu\Omega\text{cm}$ eine Skineffekt-Eindringtiefe von ca. $16\mu\text{m}$. D.h. eine durch Skineffekt verursachte Frequenzabhängigkeit (s. Abschnitt 2.2.3) ist im normalleitenden Bereich nicht zu erwarten, und Formel (1) ist stets anwendbar. Im supraleitenden Bereich tritt die Londonsche-Eindringtiefe λ an die Stelle von δ . Sie beträgt einige 100nm bei tiefen Temperaturen [s. z.B. Kr89, Ha89b] und ist zumindest in dem in Abschnitt 5.4 betrachteten Temperaturbereich ebenfalls größer als d .

Alle untersuchten Proben wurden in der Reihenfolge ihres Erhalts durchnummeriert. Kleine Nummern bezeichnen somit Proben aus einem frühen Herstellungszeitraum, hohe Nummern solche aus einer späteren Herstellungsphase. Insgesamt standen 24 Filme zur Verfügung. Hier werden Messungen von 17 Proben präsentiert.

5.2 Undotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

5.2.1 Vorbemerkungen

Die untersuchten undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme lassen sich (bis auf eine Ausnahme) nach der Frequenzabhängigkeit des Leitwertes in zwei Klassen einteilen:

1. Proben mit kapazitiver Charakteristik, $\partial G/\partial \nu > 0$ (Proben 2-8)
2. Proben mit induktiver Charakteristik, $\partial G/\partial \nu < 0$ (Proben 11-16, außer 13)

Probe 13 paßt nicht in dieses Schema, wird aber zusammen mit den Proben der Kategorie 2 behandelt.

5.2.2. Proben mit kapazitiver Charakteristik

5.2.2.1. Probe 2

- *Probe:*

Diese Probe besaß Kontaktgeometrie Nr. 1 (Abschnitt 4.2) Die Kontakte waren temperbehandelt. Das Substrat war SrTiO_3 .

- *Temperaturabhängigkeit:*

Abb. 11 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R dieser Probe, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie für 100Hz und 338kHz. Für Temperaturen oberhalb T_c zeigt sich halbleitendes Verhalten ($\partial R/\partial T < 0$). $T_{c,\text{mid}}$ liegt bei ca. 50K. Dies ist typisch für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Proben schlechter Qualität (s. Abschnitt 3) und kann vermutlich auf Abweichungen von der Stöchiometrie und/oder schlechte Orientierung der c -Achse gegenüber der Substratoberfläche zurückgeführt werden. Für die beiden gezeigten Frequenzen ist kein signifikanter Unterschied in $R(T)$ festzustellen. Oberhalb ca. 500kHz trat eine leichte Frequenzabhängigkeit auf, die jedoch auf systematische Meßfehler des HP4192 Impedanz-Analysators am Rande des verfügbaren Frequenzbereiches zurückzuführen ist.

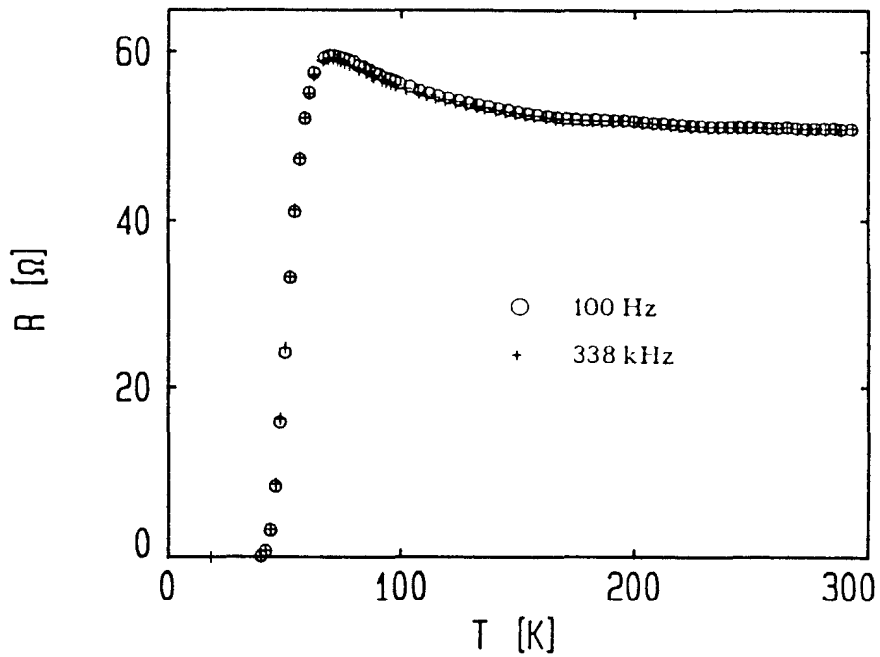


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 2 für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

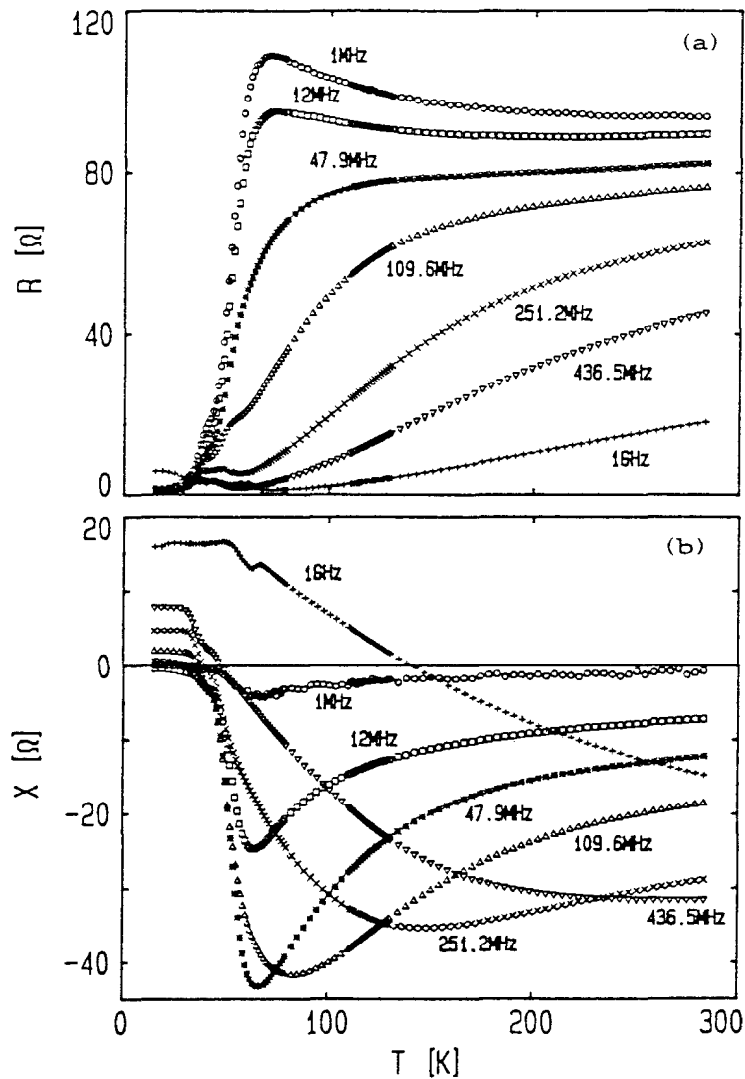


Abb. 12: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R (a) und der Reaktanz X (b) von Probe 2 für verschiedene Frequenzen $\nu > 1$ MHz.

Abb. 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R und der Reaktanz X zwischen 1MHz und 1GHz (Zweipunkt-Messung). Die 1MHz-Kurve stimmt gut mit $R(T)$ aus den Niederfrequenzmessungen überein (vgl. Abb. 11). Wegen der unterschiedlichen Kontaktgeometrien bei NF- und HF-Messung lassen sich die Absolutwerte nicht vergleichen. Bei höheren Frequenzen fällt der Widerstand für kleine T zwar immer noch fast auf Null ab (außer für 1GHz), ein Sprung bei T_c ist jedoch nicht mehr feststellbar. Zudem zeigt $R(T > T_c)$ mit steigender Frequenz zunehmend metallische Charakteristik. Auch die Reaktanz X besitzt eine komplizierte, je nach Frequenz stark unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Allen $X(T)$ -Kurven (außer bei 1GHz) gemeinsam ist ein Übergang von kapazitivem Verhalten ($X < 0$) für $T > 40K$ zu induktivem Verhalten ($X > 0$) für $T < 40K$.

- *Frequenzabhängigkeit:*

Abb. 13 zeigt Real- und Imaginärteil des Leitwertes $G = G' + iG''$ in Abhängigkeit von der Frequenz bei einigen Temperaturen $T \geq 89K$. G' ist zunächst nur schwach frequenzabhängig und steigt erst bei den höchsten Frequenzen stark an. Dieser Anstieg ist bei Temperaturen knapp oberhalb T_c am ausgeprägtesten und ist als der niederfrequente Teil eines Peaks zu verstehen, wie bei 89K deutlich wird. Hierzu entsprechend weist $G''(\nu)$ einen Nulldurchgang bei der Position des Maximums auf. Die Einschübe zeigen, daß der Anstieg bei tiefen Frequenzen nicht gleichmäßig erfolgt, sondern verschiedene Krümmungen aufweist. Daher muß der beobachtete Anstieg durch mindestens zwei Prozesse verursacht sein. Es liegt nahe, die Ursache hierfür in den intrinsischen Probeneigenschaften einerseits und den Kontakten andererseits zu vermuten. Also muß die Probe mit einem geeigneten Ersatzschaltbild beschrieben werden.

- *Fits:*

Die Linien in Abb. 13 sind Fitkurven mit dem angedeuteten Schaltbild (Schaltbild 1, Abschnitt 2.4), wobei Real- und Imaginärteil simultan gefittet wurden. Die beiden Beiträge zum Anstieg von G' liefern der verlustbehaftete Kondensator ($R_k \parallel C$) und der komplexe frequenzabhängige Widerstand R_h . Das RC-Glied erfaßt die Einflüsse der Kontakte, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben. R_h ist mit dem intrinsischen AC-Widerstand der Probe gleichzusetzen (s. Abschnitt 2.2.2) und soll hier dem sog. "Universal Dielectric Response" (UDR) Verhalten [Jo83] folgen. Hierbei sind, wie in Abschnitt 2.2.2 näher ausgeführt, sowohl Realteil G' als auch Imaginärteil G'' des Leitwertes proportional zu ω^s , mit $s < 1$ und s frequenzunabhängig. Das Verhältnis G''/G' ist durch $\tan(s\pi/2)$ gegeben. Dieses

universelle Potenzgesetz ist der einfachste Weg zur Beschreibung des Einflusses von Hüpfleitfähigkeit auf die Frequenzabhängigkeit des Leitwertes. Eine etwaige Frequenzabhängigkeit des Exponenten s oder des Verhältnisses G''/G' , wie es von den meisten hopping Theorien vorausgesagt wird [Lo82, El87], wird hier allerdings vernachlässigt. Die Berücksichtigung dieser Frequenzabhängigkeiten würde zu weit komplizierteren Fitformeln führen. Dies erscheint aufgrund der mit dem UDR erzielbaren guten Fits nicht gerechtfertigt. Der DC-Widerstand der Probe wird durch das rein reelle und frequenzunabhängige R_{dc} erfaßt, das parallel zu R_h geschaltet ist. Somit trägt R_{dc} , wie von der Theorie gefordert, nur zum Realteil der intrinsischen Leitfähigkeit bei. Die Spule L erzeugt den Abfall von G' bei den höchsten Frequenzen und hat ihre Ursache in erster Linie in der Induktivität der Verbindungen zwischen Probenkontakten und den Pins des Probenhalters (s. Abschnitte 4.1.1, 4.2). Außerdem liefert die Spule auch Beiträge bei Frequenzen unterhalb des Maximums (s. Abschnitt 2.4), was eine Festlegung von L auch bei hohen Temperaturen erlaubt. Etwaige intrinsische induktive Beiträge der Probe werden ebenfalls durch L erfaßt.

- *Zusammensetzung der Fits:*

Abb. 14 verdeutlicht die Zusammensetzung der Fitkurve (durchgezogene Linie) bei 89K. Die strichpunktierte Linie zeigt das intrinsische Verhalten der Probe, d.h. $G' = G_{dc} + G_0 \cdot \omega^s$. Bei tiefen Frequenzen ist nahezu keine Frequenzabhängigkeit mehr vorhanden, was mit den Ergebnissen der Vierpunkt-Niederfrequenzmessung übereinstimmt (vgl. Abb. 11). Die gestrichelten Linien ergeben sich aus dem Ersatzschaltbild unter Annahme eines frequenzunabhängigen, aber komplexen R_h . Hierbei wurde für R_h der Wert bei 1MHz (untere gestrichelte Linie) und bei 1GHz (obere gestrichelte Linie) gewählt. Bei tiefen Frequenzen ist der Widerstand der Kapazität hoch ($\sim 1/\omega C$), d.h. R_k in Serie mit dem Probenwiderstand bestimmt den gemessenen Leitwert. Also ist der beobachtete leichte Anstieg des Leitwerts mit der Frequenz unterhalb ca. 100MHz auf die Abnahme des intrinsischen Probenwiderstandes zurückzuführen. Der bei diesen Frequenzen gemessene, im Vergleich mit dem intrinsischen Leitwert (strichpunktierte Linie) deutlich erniedrigte Absolutwert von G' , ist dahingegen auf den relativ hohen Kontaktwiderstand zurückzuführen. Bei Frequenzen oberhalb 100MHz wird der Kontaktwiderstand über den nun kleinen Kondensatorwiderstand kurzgeschlossen - der Leitwert steigt stark an. Die in Serie geschaltete Induktivität ($X = \omega L$) schließlich führt zu dem Abfall von G' kurz unterhalb 1GHz.

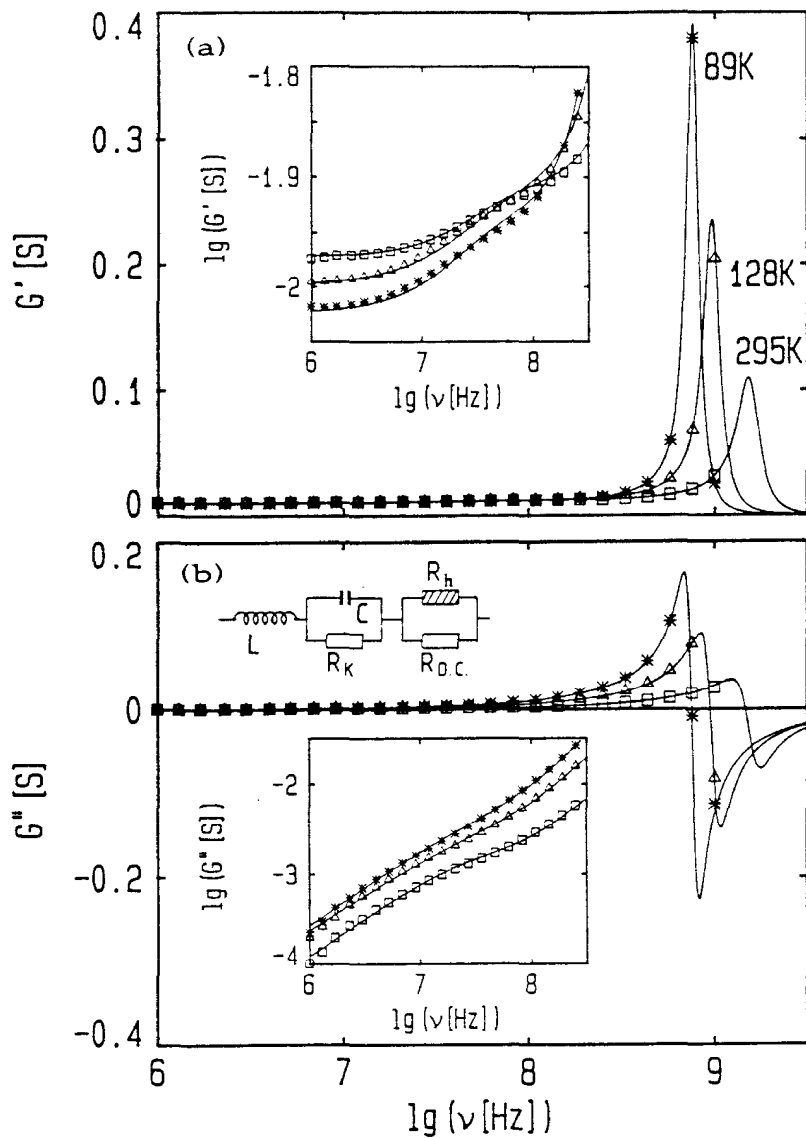


Abb. 13: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 2 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Einschübe zeigen die Daten unterhalb des Peaks in doppellogarithmischer Darstellung. Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild.

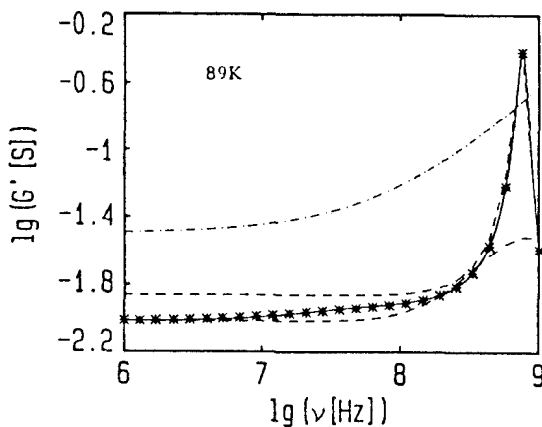


Abb. 14: Zusammensetzung des Fits für 89K (doppellogarithmische Auftragung). Sterne: Messung; durchgezogene Linie: Fit mit Schaltbild 1; strichpunktigte Linie: aus den Fitparametern berechneter intrinsischer Leitwert des Films; gestrichelte Linien: berechnet aus Ersatzschaltbild unter Annahme einer frequenzunabhängigen Probenimpedanz (s. Text).

- *Alternatives Modell:*

Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Verfahren wurde versucht, die Meßwerte ohne Annahme eines frequenzabhängigen intrinsischen Probenwiderstandes zu beschreiben. Den notwendigen zweiten Beitrag zum Anstieg von G' mit der Frequenz liefert hier ein zweites RC-Glied (Schaltbild 2, Abschnitt 2.4). Dies könnte zum Beispiel auf eine starke Unterschiedlichkeit der beiden Kontakte zurückgeführt werden oder auf Korngrenzen innerhalb der Schicht. In Abb. 15, die die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' unterhalb des Maximums für zwei Temperaturen zeigt, sind Fits mit beiden Schaltbildern enthalten. Schaltbild 1 mit frequenzabhängigem Probenwiderstand beschreibt die Meßwerte deutlich besser (durchgezogene Linie) als Schaltbild 2 ohne intrinsische Frequenzabhängigkeit (gestrichelte Linie). Auch die Anwendung verschiedener anderer Ersatzschaltbilder lieferte stets nur schlechtere Fits als Schaltbild 1.

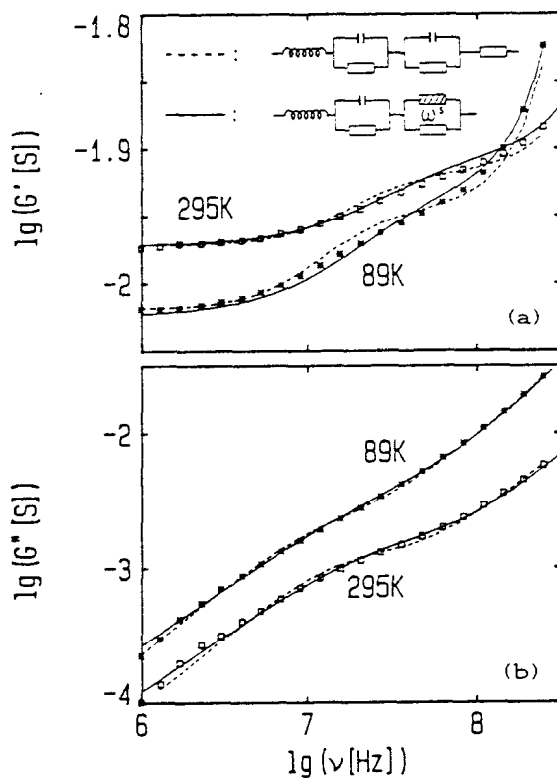


Abb. 15: Frequenzabhängigkeit von G' und G'' unterhalb des Maximums für zwei Temperaturen (doppellogarithmische Auftragung). Die Linien sind Fits mit den dargestellten Ersatzschaltbildern

- *tiefe Temperaturen:*

Abb. 16 zeigt die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' bei tiefen Temperaturen $T \leq 89K$. Das Maximum in $G'(v)$ wird mit abnehmender Temperatur stark zu kleinen Frequenzen hin verschoben und nimmt in der Höhe zu. Für Temperaturen $T > 30K$ lassen sich die Ergebnisse wieder gut mit dem schon für Temperaturen $T \geq 89K$ verwendeten Ersatzschaltbild beschreiben (Linien in Abb. 16). Für Temperaturen $T < 30K$ genügt ein Schaltbild, bei dem R_h weggelassen wurde, um gu-

te Fits an die Meßdaten zu erreichen (Schaltbild 3, Abschnitt 2.4). Das heißt, Hüpfleitfähigkeit ist hier nicht mehr beobachtbar, da die Probe schon in weiten Teilen supraleitend ist. R_{dc} wird hier, wo der Filmwiderstand null ist, vom Widerstand des Leitsilbers, der Pins, usw. verursacht. Im normalleitenden Zustand sind diese Beiträge gegenüber dem Widerstand des Films und der Kontakte (genauer des Kontakt-Interfaces) zu vernachlässigen.

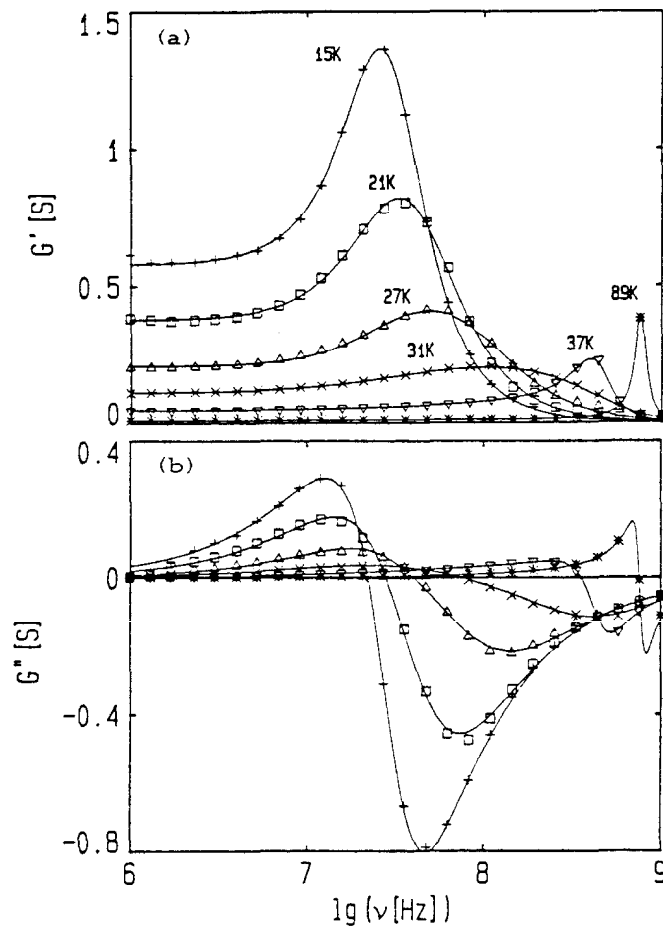


Abb. 16: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 2 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen unterhalb T_c . Die Linien sind Fits mit Ersatzschaltbild 1 (für $T > 30K$) und Schaltbild 3 (für $T < 30K$).

- *Fitparameter:*

Abb. 17 zeigt die Temperaturabhängigkeit der wichtigsten Fitparameter. Die Induktivität L , auf deren Darstellung hier verzichtet wurde, ist temperaturunabhängig mit $L = 2.8(\pm 0.1)nH$. Der Exponent s (Abb. 17a) ist ebenfalls temperaturunabhängig mit $s \approx 0.82$. Die fehlende Temperaturabhängigkeit von s weist auf die Anwendbarkeit des VRH-Modells hin (s. Abschnitt 2.2.2). Der Absolutwert

von s liegt allerdings etwas zu hoch und führt zu einem sehr kleinen $\tau_0 \approx 4 \cdot 10^{-17} \text{s}$ (s. Abschnitt 2.2.2). Das Temperaturverhalten von R_{dc} (Abb. 17b) ähnelt der bei tiefen Frequenzen in Vierpunkt-Methode gemessenen Temperaturabhängigkeit (Abb. 11), was die Richtigkeit des gewählten Ersatzschaltbildes und der Interpretation von R_{dc} als intrinsische Eigenschaft bestätigt. Deutlich ist der supraleitende Übergang bei ca. 50K zu erkennen. R_k (Abb. 17c) ist oberhalb T_C fast temperaturunabhängig und springt bei T_C um mehrere Größenordnungen nach unten. Ein solcher supraleitender Übergang der Kontakte ist ein oft beobachtetes Phänomen [Wi88, Su89, Ji90, Ho90], das vermutlich auf den Proximity-Effekt zurückzuführen ist.

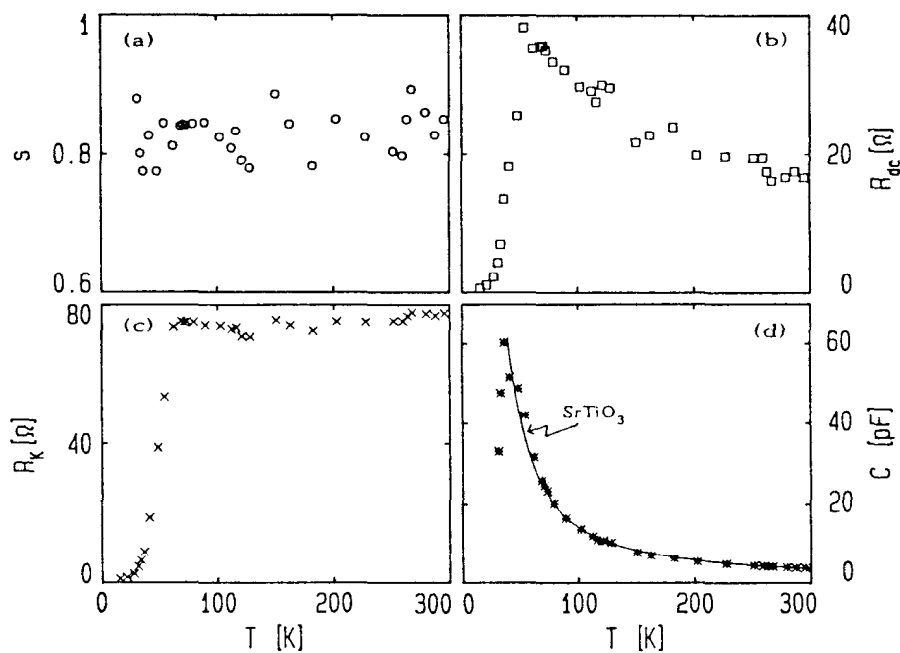


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit einiger Fitparameter aus Fits mit Schaltbild 1 an $G'(v)$ und $G''(v)$ von Probe 2. (a): Frequenzexponent s ; (b): Gleichstromwiderstand R_{dc} ; (c): Kontaktwiderstand R_k ; (d): Kapazität C . Die Linie in (d) wurde durch Skalierung der Dielektrizitätskonstante von SrTiO_3 erhalten [Formel(19)].

- Kapazität C :

Das Temperaturverhalten der Kapazität ist in Abb. 17d aufgetragen (Sterne). C steigt zu tiefen Temperaturen stark an. Die Linie in Abb. 17d zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ von SrTiO_3 (s. Abschnitt 4.2), multipliziert mit einem Skalierungsfaktor. Bei geeigneter Wahl dieses Faktors läßt sich eine gute Übereinstimmung beider Kurven erreichen. Verschiedene Erklärungen dieses unerwarteten Phänomens sind möglich:

1. Die bisherige Interpretation des Ersatzschaltbildes ist falsch. C ist die Kapazität des Substrates, nicht der Kontakte. Somit wäre R_k mit dem Widerstand des Filmes gleichzusetzen und R_h mit R_{dc} rührte von den Kontakten her. Das hieße, daß die Kontakte Hüpfleitfähigkeit zeigen, was zumindest unwahrscheinlich erscheint. Dagegen sprechen auch die Ergebnisse der Messungen an den Proben 5 und 6, wo dasselbe Schaltbild angewandt werden kann und die Interpretation eindeutig ist (s. Abschnitte 5.2.2.4 und 5.2.2.5). Außerdem zeigt der Abfall von C bei den tiefsten Temperaturen, daß die Kapazität nicht ausschließlich vom $SrTiO_3$ herrühren kann.

2. Der Kondensator C im Ersatzschaltbild erfaßt nicht nur die Kontakte, sondern alle kapazitiven Elemente der Probe. Eigentlich wäre der Einschluß eines weiteren Kondensators zur Erfassung des Substrates nötig. Diese Einführung eines weiteren Fitparameters wäre jedoch nicht sinnvoll, da auch schon so sehr gute Fits erreicht werden.

3. Die Kontakte sind zu einem beträchtlichen Teil vom Substrat mit beeinflusst (z.B. durch Diffusion des Ag bis zum $SrTiO_3$). Dies wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei den Proben 5 und 6, wo auf die Temperbehandlung zur Eindiffusion der Kontakte verzichtet wurde, C nicht vom ϵ des $SrTiO_3$ bestimmt wird (s. Abschnitte 5.2.2.4 und 5.2.2.5).

- *Zusammenfassung:*

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es mit Hilfe des vorgestellten Ersatzschaltbildes gut gelingt, das durch die Kontakte dominierte komplizierte Verhalten der Probe zu erklären und Rückschlüsse auf intrinsische Probeneigenschaften zu erhalten. Oberhalb und in der Nähe von T_c zeigt die Probe ein für Hüpfleitfähigkeit typisches Frequenzverhalten, $G \sim \nu^s$. Die Temperaturabhängigkeit von s läßt auf "variable range hopping" als dominanten Leitungsprozess in dem untersuchten Film schließen. Allerdings konnte eine von diesem Modell vorhergesagte Frequenzabhängigkeit von s nicht festgestellt werden. Auch liegt der Wert von s etwas zu hoch. Bei Temperaturen $T < 30K$ läßt sich kein "hopping" mehr beobachten, da die Probe in weiten Teilen supraleitend ist. Die Frequenzabhängigkeit wird hier fast vollständig von den Kontakten bestimmt. Der Kontaktwiderstand zeigt einen Supraleitungs-Übergang bei tiefen Temperaturen.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß das Schaltbild keine völlig exakte Beschreibung der Probe sein kann. C enthält auch Beiträge des Sub-

strats, die eigentlich durch einen weiteren Kondensator zu erfassen wären. Auch ist es unwahrscheinlich, daß beide Kontakte völlig gleich sind, weshalb noch ein weiteres RC-Glied einzufügen wäre. Versuchsweise wurde versucht, kompliziertere Schaltbilder zu verwenden, was aber zu hoher Korrelation der Parameter führte. Das verwendete Schaltbild ist also als guter Kompromiß anzusehen. Die Interpretation der Elemente ist aber nicht immer ganz eindeutig. Speziell die Interpretation von R_h als intrinsische Eigenschaft ist hier mit einer leichten Unsicherheit behaftet und erschließt sich erst aus den übrigen Messungen.

5.2.2.2. Probe 3

- Probe:

Diese Probe besaß ebenfalls Kontaktgeometrie 1 (Abschnitt 4.2). Die Kontakte waren temperbehandelt. Substrat war $SrTiO_3$.

- Vierpunktmessung:

Eine Vierpunktmessung dieser Probe mit dem HP4192 Impedanz-Analysator scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Ein versuchsweise durchgeführter Frequenzsweep bei Raumtemperatur ergab unterhalb 100kHz und oberhalb 10kHz einen stark frequenzabhängigen Widerstand, der zudem oberhalb 1MHz negative Werte erreichte. Dieses Verhalten ist auf systematische Meßfehler der Brücke bei sehr hohen Kontaktwiderständen zurückzuführen. Im Bereich $100\text{Hz} \leq \nu \leq 10\text{KHz}$ war der gemessene Widerstand annähernd konstant und betrug ca. 100Ω , was eine ungefähre Größenordnung für den Probenwiderstand angeben dürfte. Auf eine temperaturabhängige Vierpunktmessung wurde verzichtet.

- Temperaturabhängigkeit:

Das temperaturabhängige Verhalten von Probe 3 bei Radiofrequenzen ähnelt sehr dem der Probe 2, mit dem Unterschied wesentlich höherer Absolutwerte von R (ca. 5000Ω bei 300K und 1MHz). Dies führt zu starker Streuung der Meßwerte, v.a. an den Rändern des zur Verfügung stehenden Frequenzbereiches.

- Frequenzabhängigkeit:

Dies ist in Abb. 18 zu erkennen, wo $\lg G'$ und $\lg G''$ für drei Temperaturen gegen $\lg \nu$ aufgetragen sind. Dennoch ist es möglich, die Daten recht gut mit dem schon bei Probe 2 verwendeten Ersatzschaltbild (Schaltbild 1, Abschnitt 2.4) zu beschreiben (Linien in Abb. 18). Allerdings wird bei Temperaturen

$T < 100\text{K}$ die Streuung so stark, daß eine Auswertung nicht mehr sinnvoll ist. Wieder wurden Real- und Imaginärteil simultan gefittet.

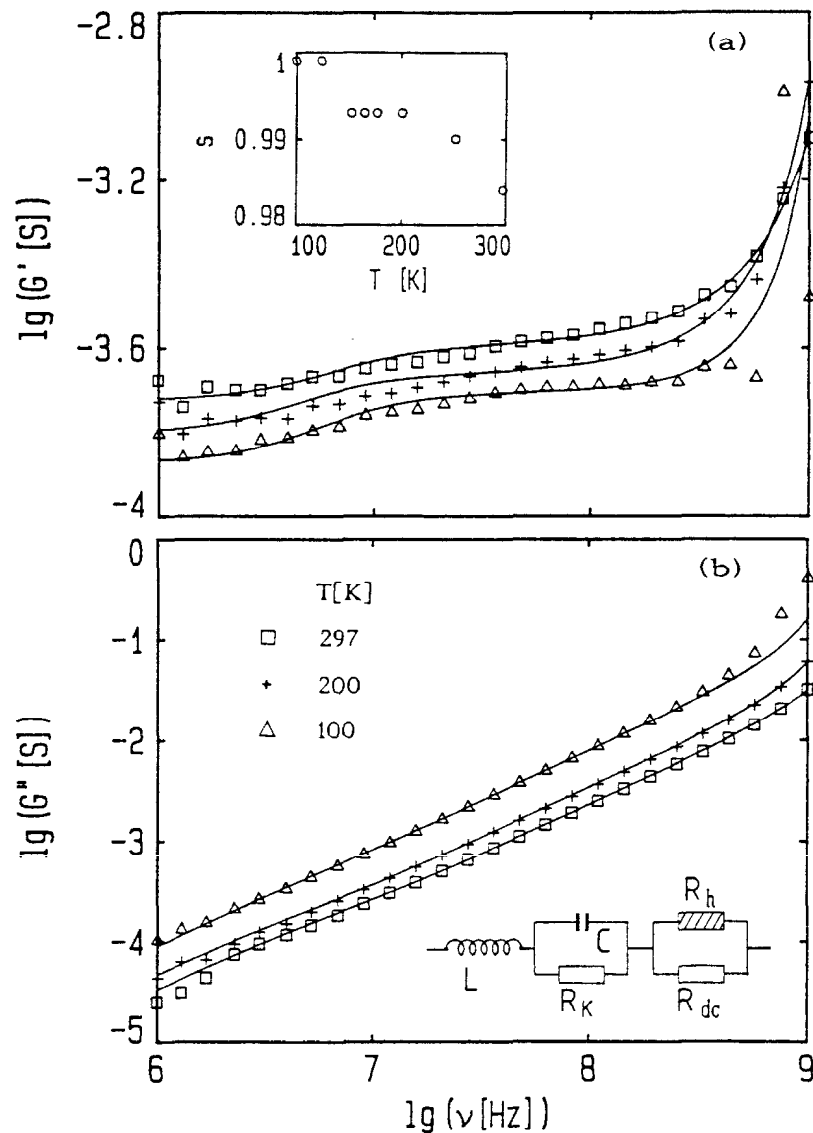


Abb. 18: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 3 in doppellogarithmischer Darstellung für drei Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 18(a) zeigt die sich aus den Fits ergebende Temperaturabhängigkeit des Exponenten s .

- *Fitparameter:*

Der Einschub in Abb. 18a zeigt die erhaltene Temperaturabhängigkeit des Exponenten s . Es fallen die hohen Werte von s knapp unterhalb 1 auf, die jedoch vermutlich von der erwähnten hohen Streuung der Meßwerte herrühren. Auf eine Darstellung der übrigen Fitparameter, die eine starke Streuung der Werte zeigen, wurde verzichtet. Insbesondere R_{dc} läßt sich bei der Fitprozedur nur

schwer festlegen und schwankt zwischen 0.3 und $7\text{k}\Omega$. R_k steigt von ca. $2\text{k}\Omega$ bei Raumtemperatur auf $7\text{k}\Omega$ bei 100K , weist also halbleitende Charakteristik auf. Der relativ große Widerstand dieser Probe rührt also von den hier sehr hohen Kontaktwiderständen her, was auch das Ergebnis des Niederfrequenz-Sweeps zu bestätigen scheint (s.o.). C folgt wieder angenähert $\epsilon(T)$ von SrTiO_3 mit einem Raumtemperaturwert von ca. 6pF . L ist fast konstant mit $L \approx 2.2(\pm 0.3)\text{nH}$.

- Zusammenfassung

Auch diese sehr hochohmige Probe kann also gut mit dem bei Probe 2 angewandten Modell beschrieben werden. Der hohe gemessene Widerstand gegenüber dem der Probe 2 rührt von den hier wesentlich schlechteren Kontakten her.

5.2.2.3 Probe 4

- Probe:

Diese Probe besaß Kontaktgeometrie 3 (Abschnitt 4.2). Die Kontakte waren temperbehandelt und das Substrat war SrTiO_3 .

-Temperaturabhängigkeit:

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands dieser Probe, gemessen in Vierpunkt Kontaktgeometrie bei zwei Frequenzen, zeigt Abb. 19.

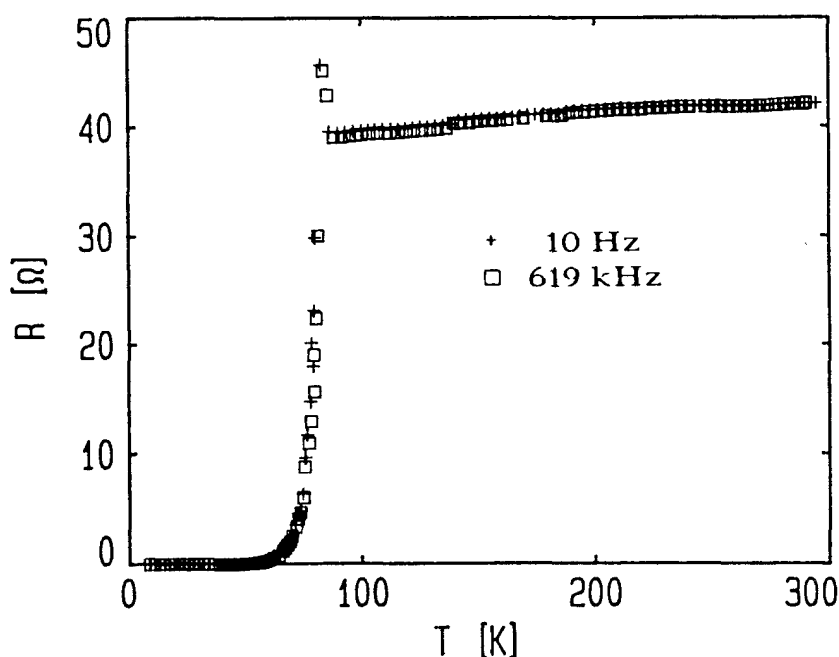


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 4 für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

Im Gegensatz zu Probe 2 (und 3) ist die Steigung $\partial R/\partial T$ oberhalb T_c ($T_{c,mid} \approx 78K$), abgesehen von einem "Überschwinger" direkt bei T_c , stets positiv (vgl. Abb. 11). Allerdings ist diese Steigung extrem klein, und der normalleitende Widerstand extrapoliert für $T \rightarrow 0$ auf einen sehr hohen Restwiderstand, was die Probe immer noch als Probe "schlechter" Qualität charakterisiert (Abschnitt 3). Auffallend ist der erwähnte "Überschwinger" knapp oberhalb T_c , für den keine Erklärung gefunden werden konnte. Die Mutmaßung, daß die Probe kurz oberhalb T_c einen (evtl. ferroelektrischen) Phasenübergang erfährt, scheint nahezuliegen, zumal Ultraschall-Experimente auf einen ferroelektrischen Übergang nahe T_c schließen lassen [Mü89, Mü90]. Diese Annahme ist aber aufgrund der Tatsache, daß dieses Verhalten nur bei dieser Probe auftrat, sicher nicht haltbar.

Wegen experimenteller Schwierigkeiten wurde diese Probe im Radiofrequenzbereich nur bei Temperaturen $T > 90K$ gemessen. Auf eine Darstellung von $R(T)$ in diesem Frequenzbereich wird hier verzichtet. Bei 1MHz wird ein Widerstand von ca. 200Ω gemessen, und $R(T)$ ist wie bei der NF-Messung fast konstant. Mit steigender Frequenz nimmt der Widerstand stark ab.

- Frequenzabhängigkeit und Fits:

Abb. 20 zeigt die Frequenzabhängigkeit des komplexen Leitwertes bei drei Temperaturen. Die Einschübe verdeutlichen das Verhalten bei kleinen Frequenzen. Zur Auswertung wurde das gleiche Schaltbild wie bisher angewandt. Wieder ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Fits (Linien) und Meßwerten festzustellen. Die wichtigsten Fitparameter sind in Abb. 21 dargestellt. Wie bei Probe 2 ist s annähernd konstant mit einem etwas kleineren Mittelwert von ca. 0.75. Die Temperaturabhängigkeit von R_{dc} (Abb. 21b) weicht recht deutlich von $R(T)$ der Vierpunktmessung ab (vgl. Abb. 19). Betrachtet man zusätzlich die Temperaturabhängigkeit von R_k in Abb. 21c, erkennt man eine Korrelation zwischen beiden Fitparametern. Ist R_{dc} groß, tendiert R_k zu kleinen Werten und umgekehrt. Offensichtlich gelingt es hier mit der Fitprozedur, nur die Summe beider Widerstände hinreichend genau festzulegen. Sie ist mit $200(\pm 10)\Omega$ fast konstant. Da mit der Vierpunktmessung ein fast temperaturunabhängiger Probenwiderstand (der bei kleinen Frequenzen mit R_{dc} gleichzusetzen ist) festgestellt wurde, kann somit auf einen ebenfalls fast konstanten Kontaktwiderstand geschlossen werden. Die Induktivität L ergibt sich zu $L \approx 2.6(\pm 0.3)nH$, und C folgt wieder $\epsilon(T)$ von $SrTiO_3$.

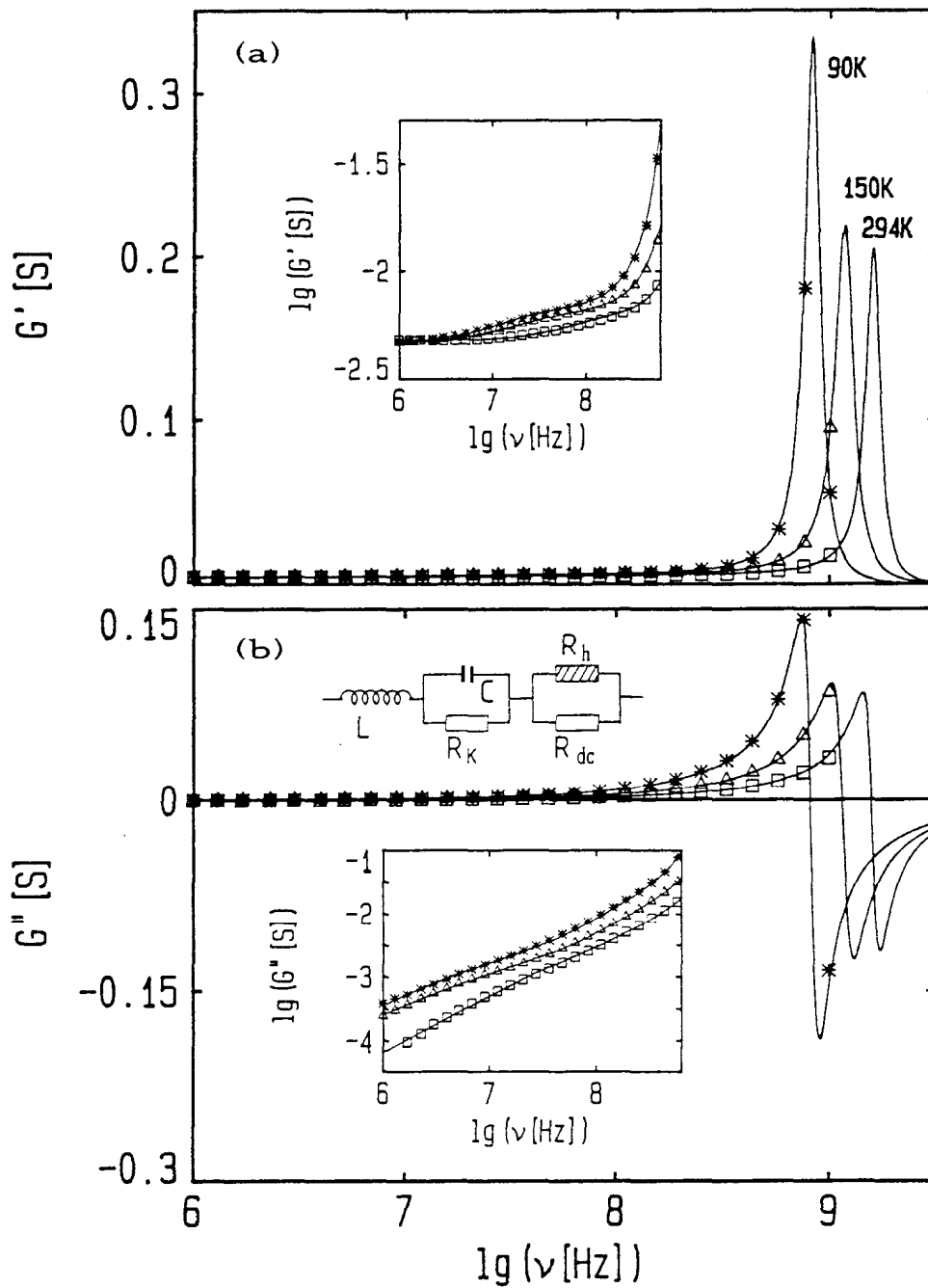


Abb. 20: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 4 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Einschübe zeigen die Daten unterhalb des Peaks in doppellogarithmischer Darstellung. Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild.

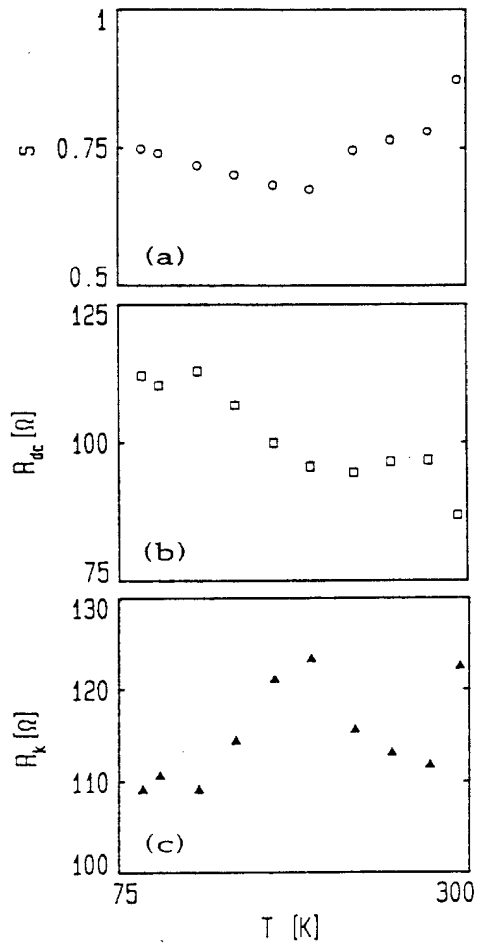


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit einiger Fitparameter aus Fits mit Schaltbild 1 an $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ von Probe 4. (a): Frequenzexponent s ; (b): Gleichstromwiderstand R_{dc} ; (c): Kontaktwiderstand R_k .

- *Zusammenfassung:*

Obwohl diese Probe aus einem anderen Herstellungsbatch stammt und sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes deutlich von der der Probe 2 unterscheidet, ähnelt sich das Frequenzverhalten beider Proben sehr stark und lässt sich mit demselben Modell (UDR der Probe + Kontakte) gut beschreiben.

5.2.2.4 Probe 5

- *Probe:*

Hier kam Kontaktgeometrie 2 zur Anwendung. Die Kontakte waren nicht durch Temperbehandlung eindiffundiert und neigten daher zum Abplatzen. Das Substrat war $SrTiO_3$.

- *Temperaturabhängigkeit:*

Abb. 22 zeigt den in Vierpunkt-Methode gemessenen temperaturabhängigen Widerstand dieser Probe für zwei Frequenzen. Diese Probe zeichnet sich durch ein im normalleitenden Bereich fast lineares $R(T)$ aus, sowie eine im Vergleich

zu Probe 4 deutlich größere positive Steigung $\partial R/\partial T$. Das Widerstandsverhältnis $R(300\text{K})/R(100\text{K})$ liegt allerdings mit einem Wert von 1.9 immer noch weit von dem für "gute" $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe typischen Wert von 3 entfernt (s. Abschnitt 3). $T_{c,\text{mid}}$ liegt bei ca. 87K. Wieder ist keine signifikante Frequenzabhängigkeit von R (und G) unterhalb 1MHz festzustellen.

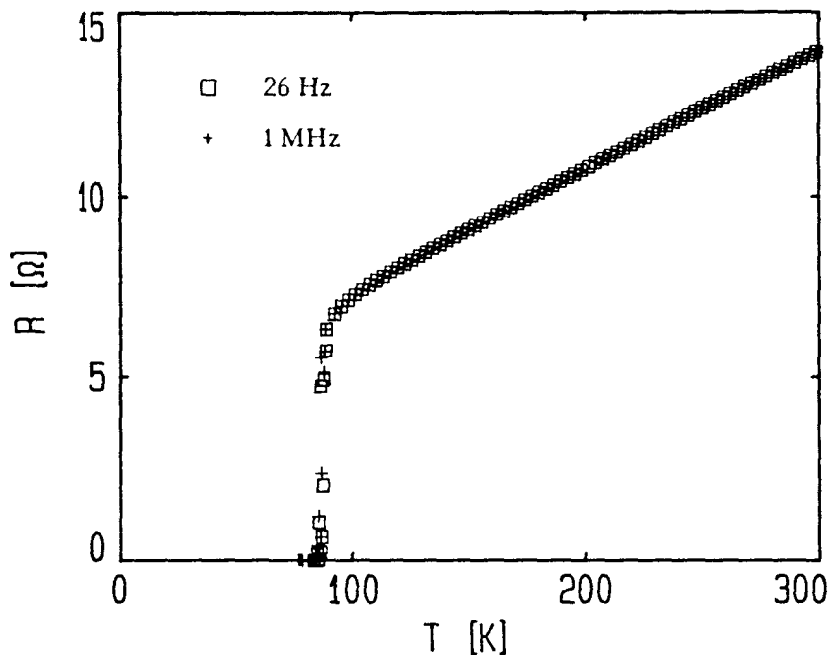


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 5 für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

Betrachtet man $R(T)$ aus der Hochfrequenz-(Zweipunkt-)Messung, das in Abb. 23 zusammen mit der Reaktanz $X(T)$ dargestellt ist, wird deutlich, daß die Kontakte auch bei dieser Probe eine große Rolle spielen. Offensichtlich sind Einflüsse der Kontakte und eine evtl. vorhandene intrinsische Frequenzabhängigkeit hier aber deutlich besser voneinander getrennt als bei Probe 2. Dies zeigt sich daran, daß $R(T)$ bei 1MHz zwar stark von den Ergebnissen der Vierpunktmessung abweicht, $R(T)$ bei 1GHz jedoch gut mit den NF-Ergebnissen übereinstimmt (die Differenz der Absolutwerte erklärt sich aus der unterschiedlichen Geometrie bei beiden Messungen). D.h. bei 1GHz ist das die Kontakte beschreibende RC-Glied über den Kondensator bereits kurzgeschlossen. Also muß $\tau=R_k C$ hier wesentlich größer als bei Probe 2 sein. Es fällt auf, daß der Widerstand bei T_c zwar einen Sprung aufweist, jedoch bei Frequenzen $\nu < 100\text{MHz}$ nicht unter Werte von einigen 10Ω abfällt. Also werden die Kontakte

bei dieser Probe nicht supraleitend, was vermutlich auf die nicht eindiffundierten Ag-Kontakte (kein Proximity-Effekt) zurückzuführen ist.

Bei Frequenzen $\nu > 300 \text{ MHz}$ treten im supraleitenden Bereich Maxima in $R(T)$ auf (1GHz-Kurve in Abb. 23a). Dies kann auf Resonanzeffekte im Substratmaterial SrTiO_3 zurückgeführt werden und wurde in Mikrowellenexperimenten oft beobachtet [Dr89, Dr90, Kl90].

Das in Abb. 23b dargestellte $X(T)$ weist wieder eine komplizierte Temperatur- und Frequenzabhängigkeit auf und zeigt Übergänge zwischen kapazitivem und induktivem Verhalten.

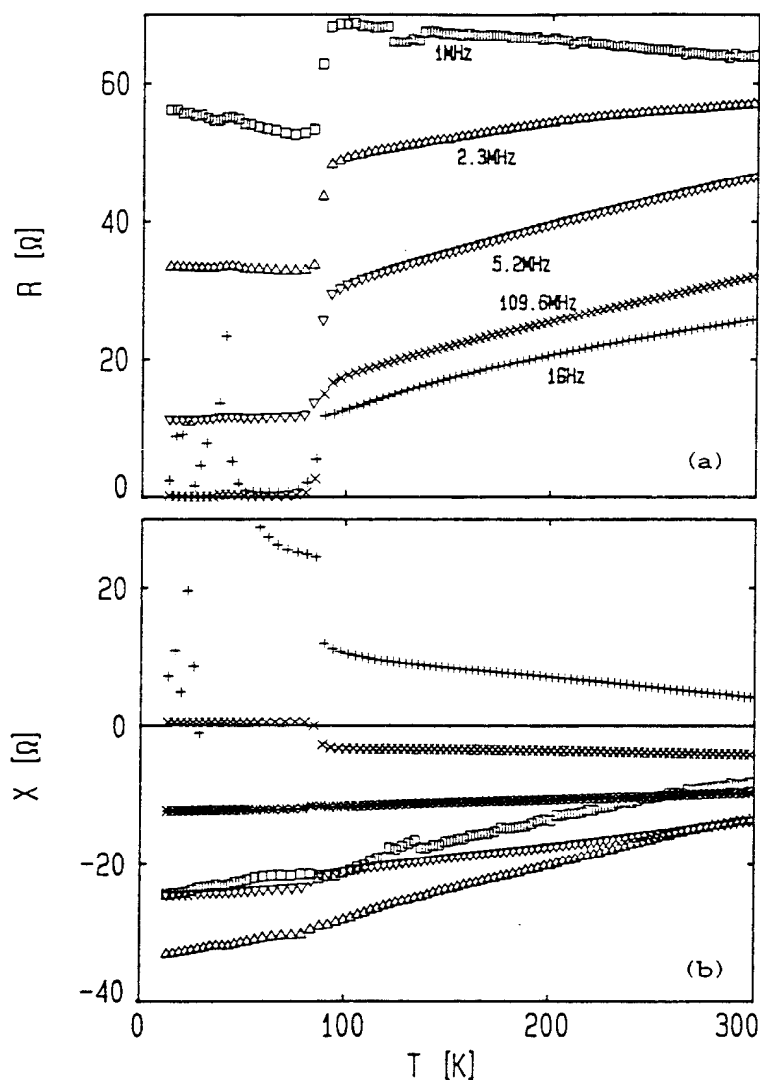


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R (a) und der Reaktanz X (b) von Probe 5 für verschiedene Frequenzen $\nu \geq 1 \text{ MHz}$.

- *Frequenzabhängigkeit und Fits:*

Abb. 24 zeigt Real- und Imaginärteil des Leitwertes in Abhängigkeit von der

Frequenz bei einigen Temperaturen oberhalb T_c . Ein Maximum kurz unterhalb 1GHz läßt sich auch hier beobachten, ist jedoch bei weitem nicht so scharf wie bei den bisher vorgestellten Proben. Zwischen 1 und 100MHz zeigt $G(\omega)$ ein stufenartig nach oben verlaufendes Verhalten, begleitet von einem Maximum in $G''(T)$, wie es typisch für einen verlustbehafteten Kondensator ist. Die Linien in Abb. 24 sind Fits mit demselben Ersatzschaltbild, wie bisher verwendet. Eine sehr gute Übereinstimmung konnte erzielt werden, lediglich bei den höchsten Frequenzen kommt es in G' zu kleinen Abweichungen.

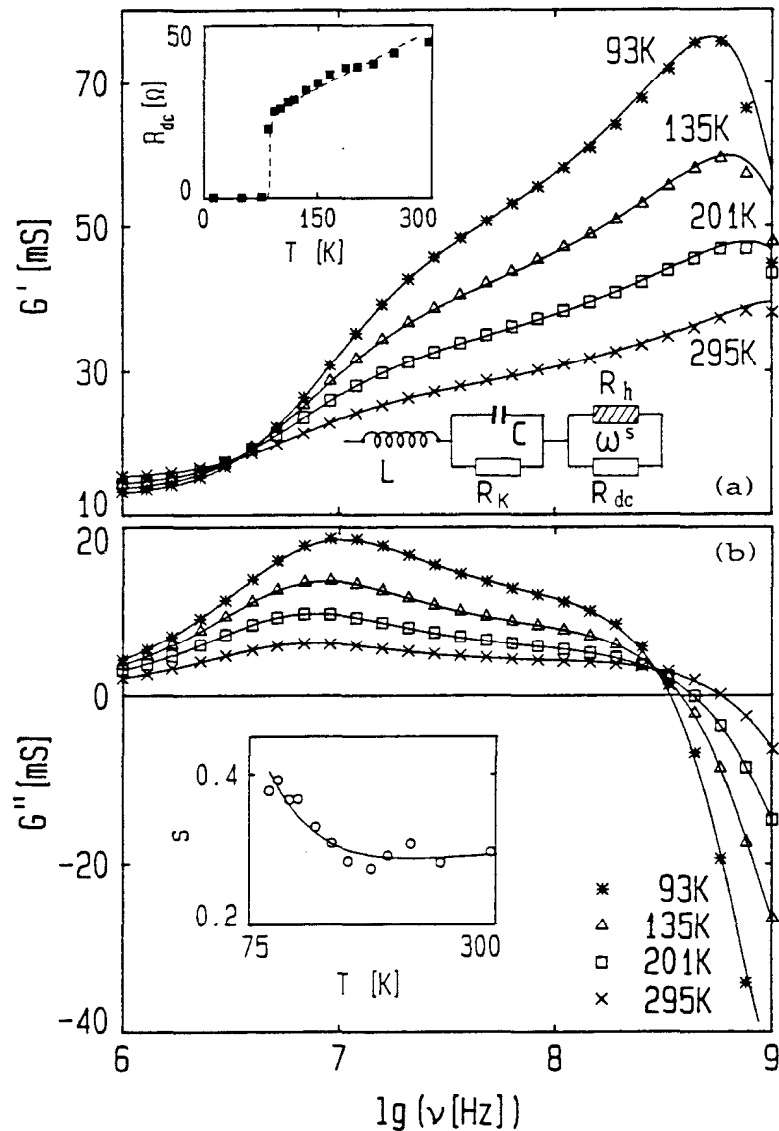


Abb. 24: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 5 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 24(a) zeigt die sich aus den Fits ergebende Temperaturabhängigkeit des Gleichstromwiderstands R_{dc} (Quadrate) zusammen mit $R(T)$ aus einer Vierpunktmessung (Linie). Der Einschub in Abb. 24(b) zeigt den Fitparameter $s(T)$. Die Linie in diesem Einschub ist ein Fit mit dem OLPT-Modell [Formel (13)].

- Zusammensetzung der Fits:

Abb. 25 demonstriert an dem Beispiel der 135K-Kurve das Zustandekommen der Fitkurven. Die gestrichelte Linie wurde berechnet unter der Annahme eines frequenzunabhängigen aber komplexen Probenleitwertes G_f , wobei hierfür der Wert bei 1MHz eingesetzt wurde (Also $G_f' = G_0 \cdot (1\text{MHz})^s$, $G_f'' = G_f' \cdot \tan(s\pi/2)$). Wie vermutet, ist der erste Anstieg von G' bei ca. 10MHz auf die Kontakte zurückzuführen. Die strichpunktierte Linie zeigt den aus den Fitparametern errechneten intrinsischen Leitwert der Probe $G_{dc} + G_0 \cdot \nu^s$. Der Anstieg von G' oberhalb ca. 30MHz wird offenbar von diesem intrinsischen Leitwert zusammen mit der Induktivität L bestimmt. Die Kontakte tragen hier nicht bei, da die Kontaktwiderstände bereits über den Kondensator kurzgeschlossen sind. Bei den höchsten Frequenzen schließlich führt die Reaktanz der Spule mit $X = \omega L$ zu dem beobachteten Abfall von G mit der Frequenz. Offensichtlich bestimmt der intrinsische Leitwert der Probe nur in einem sehr kleinen Frequenzbereich das Verhalten der Probe, was eine hohe Unbestimmtheit der aus den Fits erhaltenen Werte des Exponenten s erwarten läßt.

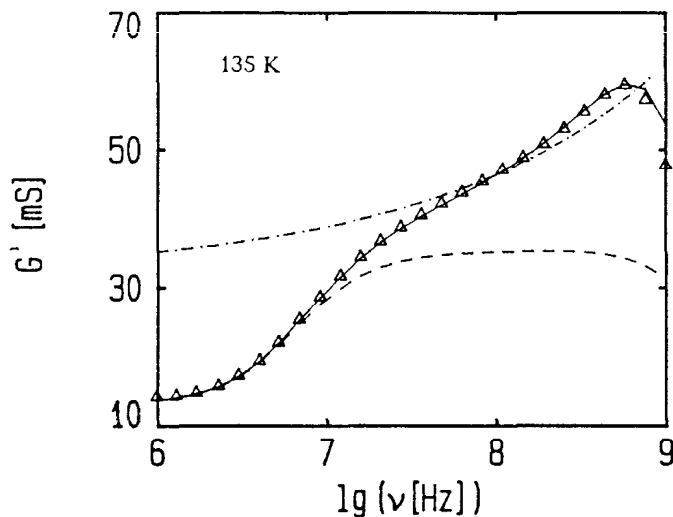


Abb. 25: Zusammensetzung des Fits für 135K (halblogarithmische Auftragung). Sterne: Messung; durchgezogene Linie: Fit mit Schaltbild 1; strichpunktierte Linie: aus den Fitparametern berechneter intrinsischer Leitwert des Films; gestrichelte Linie: berechnet aus Ersatzschaltbild unter Annahme einer frequenzunabhängigen Probenimpedanz (s. Text).

- alternativer Fit:

Auch bei dieser Probe wurde zur Überprüfung der Eindeutigkeit des verwendeten Modells versucht, $G(\nu)$ ohne die Annahme einer intrinsischen Frequenzabhängigkeit der Probe zu beschreiben. Wie bei Probe 2 wurde hierzu Schaltbild 2 mit zwei RC-Gliedern in Serie verwendet. Abb 26 zeigt, daß die mit diesem Schaltbild errechneten Fitkurven (gestrichelte Linien) wesentlich schlechter mit

den Meßwerten übereinstimmen als die aus Schaltbild 1 erhaltenen Fits (durchgezogene Linien). Auch verschiedene andere alternativ verwendete Schaltbilder vermochten keine guten Fits zu liefern.

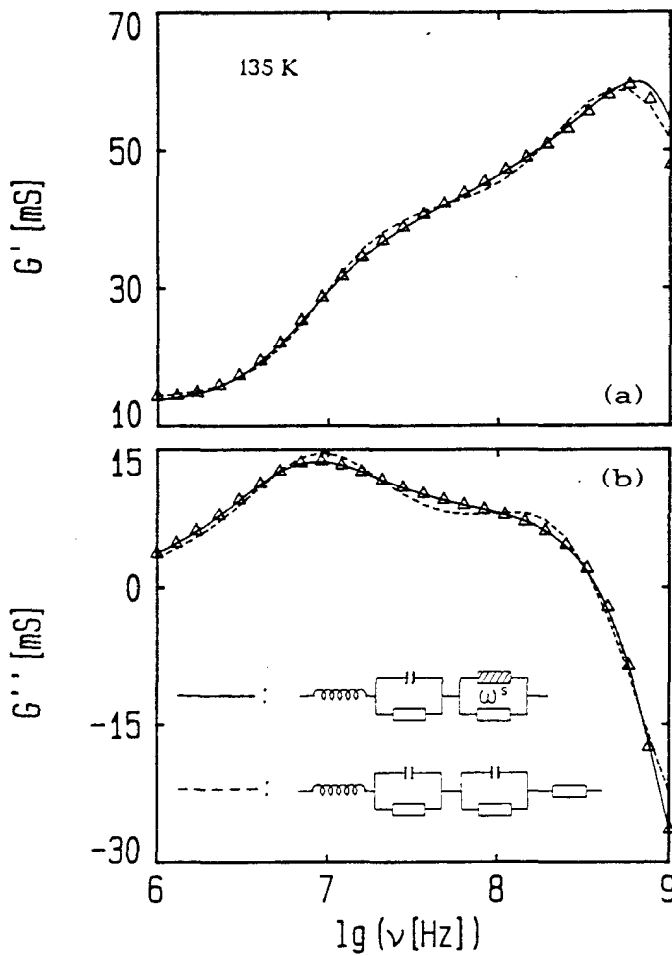


Abb. 26: Frequenzabhängigkeit von G' und G'' für 135K (halblogarithmische Auftragung). Die Linien sind Fits mit den dargestellten Ersatzschaltbildern

- tiefe Temperaturen:

Abb. 27 zeigt $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ bei Temperaturen unterhalb T_c . Zum Vergleich ist die bereits in Abb. 24 enthaltene 93K Kurve eingezeichnet. Mit abnehmender Temperatur nimmt, wie schon bei Probe 2 beobachtet (vgl. Abb. 16), die Höhe des Maximums stark zu, und seine Position verschiebt sich zu kleinen Frequenzen. Entsprechend zeigt $G''(\omega)$ ein resonanzartiges Verhalten mit Nulldurchgang bei der Frequenz des Maximums von $G'(\nu)$. Bis 85K wurde Schaltbild 1 für die Fits verwendet. Bei Temperaturen $T < 85K$ lassen sich auch ohne "Hüpf-Element" im Ersatzschaltbild (Schaltbild 3, Abschnitt 2.4) gute Fits an die Daten erzielen (Linie bei 50K).

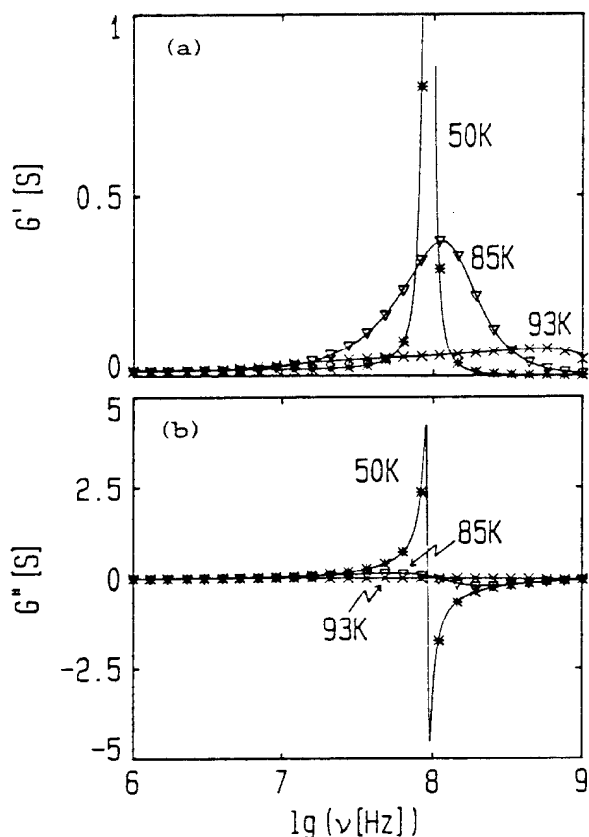


Abb. 27: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 5 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen unterhalb (*, ∇) und oberhalb T_c (x). Die Linien sind Fits mit Ersatzschaltbild 1 (für $T > 80$ K) und Schaltbild 3 (für $T < 80$ K).

- *Fitparameter:*

Der Einschub in Abb. 24a zeigt den Fitparameter R_{dc} gegen T (Dreiecke) zusammen mit $R(T)$ bei 70 Hz aus der Vierpunktmessung (gestrichelte Linie). Zum Ausgleich der unterschiedlichen Probengeometrie bei Vierpunkt- und Zweipunktmessung wurde $R(T)$ der Vierpunktmessung mit einem Skalierungsfaktor multipliziert. Die so erhaltene gute Übereinstimmung beider Kurven unterstützt die Richtigkeit des angenommenen Modells.

Der Exponent s (Einschub in Abb. 24b) ist bei dieser Probe mit Werten zwischen 0.25 und 0.4 deutlich kleiner als bei den Proben 2-4 und zudem temperaturabhängig. Eine mögliche Erklärung von $s(T)$ vermag das "overlapping large polaron tunneling"-Modell [Lo82] zu liefern, das Tunneln von Polaronen als dominanten Transportmechanismus annimmt (s. Abschnitt 2.2.2). Die Linie im Einschub von Abb. 24b ist ein Fit an $s(T)$ mit den Voraussagen dieses Modells (Formel (13), Abschnitt 2.2.2). Es ergeben sich folgende Werte: $W_0 \approx 0.06$ eV,

$\alpha r_0 \approx 1.2$, $\tau_0 \approx 3e-13$ s. Die Bedeutung dieser Parameter ist in Abschnitt 2.2.2 erläutert. Dieser Fit sollte jedoch nicht überbewertet werden, da die meisten übrigen Proben (2-4, 7, 8) keinerlei Temperaturabhängigkeit von s erkennen lassen. Außerdem muß die oben erwähnte hohe Unsicherheit bei der Bestimmung von s aus den Fits bei der Wertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

$C(T)$ und $R_k(T)$ sind in Abb. 28 dargestellt. Es fällt auf, daß R_k bei dieser Probe nicht supraleitend wird. Bei dieser Probe erfolgte keine thermische Nachbehandlung zur Eindiffusion der Ag-Kontakte. Infolgedessen neigten sie zum Abplatzen, lagen also sozusagen nur leicht auf der Probe auf. Daher scheint der Proximity-Effekt als Ursache für die supraleitenden Kontakte bei den Proben 2 und 3 sehr wahrscheinlich, da hier der Kontakt Supraleiter-Metall wesentlich "inniger" war als bei dieser Probe.

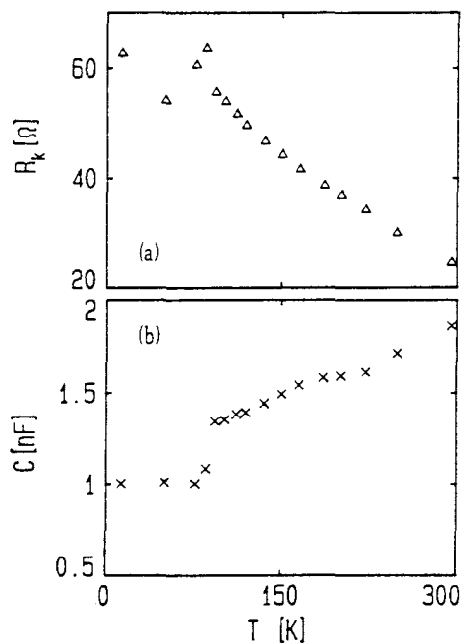


Abb. 28: Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstands R_k (a) und der Kapazität C (b) aus Fits an $G'(v)$ und $G''(v)$ von Probe 5 mit Ersatzschaltbild 1 und 3.

Auffällig ist auch die sehr hohe Kapazität (nF statt einiger 10pF, wie bisher), die wohl auch mit der anderen Kontaktbehandlung zusammenhängt. Evtl. vorhandene kapazitive Beiträge vom Substrat $SrTiO_3$ (s. die Bemerkungen zu $C(T)$ bei Probe 2) sind hier vermutlich aufgrund der Größe des "Kontakt"- C 's nicht zu erkennen. C wird vom supraleitenden Übergang des Films mitbeeinflusst, wie der Sprung bei T_c zeigt.

Die Induktivität L ist oberhalb T_c fast konstant mit Werten zwischen 1.5 und 2nH und weist auch bei T_c einen Sprung zu höheren Werten (ca. 3nH) auf. Dies zeigt, daß L , wie bereits vermutet, auch intrinsische induktive Beiträge der Probe erfaßt.

- Zusammenfassung:

Auch diese Probe, deren Temperatur- und Frequenzverhalten sich sehr stark von dem der bisher betrachteten Proben unterscheidet, läßt sich sehr gut mit Ersatzschaltbild 1 beschreiben. Die Unterschiede zu Probe 2-4 lassen sich auf die andere Kontaktbehandlung zurückführen. Da in einem Großteil des Frequenzfensters $G(\nu)$ von den Kontakten dominiert wird, läßt sich der Exponent s nur schwer aus den Fits festlegen. Das sich ergebende, relativ kleine und temperaturabhängige s ist daher mit einer großen Unsicherheit behaftet. Die Kontakte bei dieser Probe werden nicht supraleitend, vermutlich wegen des sich nicht ausbildenden Proximity-Effekts. Bei dieser Probe läßt sich die gefundene Hüpfleitfähigkeit eindeutig der Probe zuordnen, da nur R_{dc} einen Supraleitungs-Übergang zeigt. Die bei Probe 2 erörterte alternative Interpretation von R_{dc} als Kontakt- und von R_k als Probenwiderstand scheidet somit aus. Unterhalb von T_c wird das Verhalten auch dieser Probe fast vollständig von den Kontakten bestimmt.

5.2.2.5 Probe 6

-Probe:

Auch diese Probe besaß Kontaktgeometrie 2, und die Probe wurde nach Aufbringen der Kontakte keiner Temperbehandlung unterzogen. Das Substrat war wieder $SrTiO_3$.

- Ergebnisse:

$T_{c,mid}$ dieser Probe lag bei ca. 88K. Da diese Probe in Temperatur- und Frequenzverhalten sehr Probe 5 ähnelt, wird hier nur die Frequenzabhängigkeit von G mit den wichtigsten Fitparametern vorgestellt (Abb. 29). Wieder liefert Schaltbild 1 hervorragende Fits (Linien). Der Fitparameter R_{dc} (Einschub in Abb. 29a) zeigt das erwartete Verhalten mit einem deutlichen Supraleitungsübergang. Das Widerstandsverhältnis $R(300K)/R(100K)$ läßt sich hieraus zu 1.9 bestimmen (eine Vierpunktmessung wurde nicht durchgeführt).

Der Exponent $s(T)$ (Einschub in Abb. 29b) weicht hier von der bei Probe 5 erhaltenen Temperaturabhängigkeit ab, tendiert aber immer noch zu gegenüber den Proben 2-4 und 7-8 (s.u.) leicht erniedrigten Werten. $R_k(T)$ ähnelt sehr dem bei Probe 5 beobachteten Verhalten. Insbesondere weist R_k keinen Supraleitungs-Übergang auf. C ist oberhalb T_c konstant, mit Werten um $2.3(\pm 0.1)nF$

und springt bei T_c auf ca. $1.8n\Omega$. L variiert zwischen 2 und $3.3nH$.

Das $s(T)$ dieser Probe paßt gut in das VRH Bild. Bei dieser Probe stimmt $s(T)$ nicht mit den Voraussagen des OLPT-Modell überein, wie es noch bei der sehr ähnlichen Probe 5 der Fall war. Dies unterstützt die im vorigen Abschnitt geäußerte Vermutung, daß s bei diesen beiden Proben aufgrund der speziellen Kontaktverhältnisse aus den Fits nur ungenau bestimmbar ist.

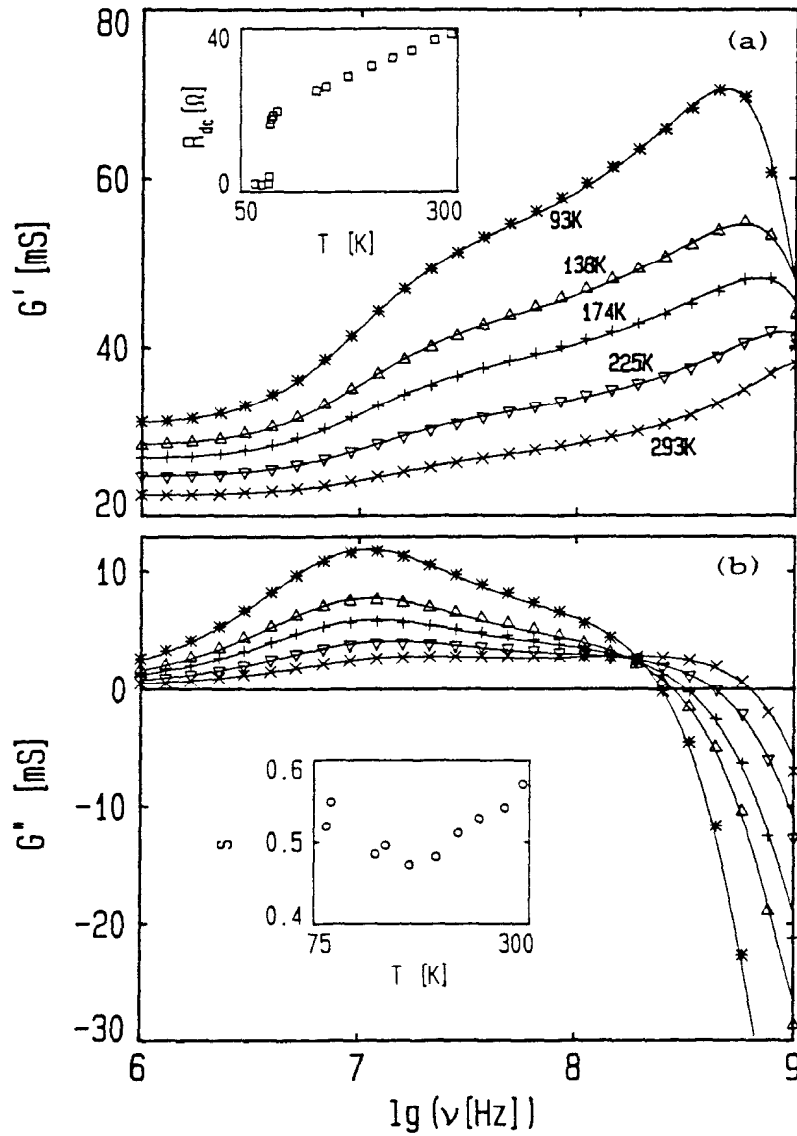


Abb. 29: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 6 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit Ersatzschaltbild 1. Der Einschub in Abb. 29(a) zeigt die sich aus den Fits ergebende Temperaturabhängigkeit des Gleichstromwiderstands R_{dc} . Der Einschub in Abb. 29(b) zeigt das sich ergebende $s(T)$.

5.2.2.6 Probe 7

- Probe:

Diese Probe war durch einen Ätzprozeß strukturiert (Geometrie 6, Abschnitt 4.2). Die Kontakte waren eindiffundiert. Das Substrat war SrTiO_3 .

- Temperaturabhängigkeit:

Eine Vierpunktmessung wurde bei dieser Probe nicht durchgeführt. Abb. 30 zeigt $R(T)$ und $X(T)$ zwischen 1MHz und 1GHz. Bei allen Frequenzen ist der Supraleitungs-Übergang deutlich erkennbar. $T_{c,\text{mid}}$ liegt bei ca. 88K. Oberhalb T_c ist für alle Frequenzen metallisches Temperaturverhalten von R festzustellen. Wie bei Probe 5 ergeben sich bei $T < T_c$ bei hohen Frequenzen ($\nu \geq 100\text{MHz}$) Maxima in $R(T)$, die auf Resonanzeffekte des Substrats zurückzuführen sind. $X(T)$ zeigt einen Übergang von kapazitivem ($X < 0$) zu induktivem Verhalten ($X > 0$) bei $T < T_c$. Eine Ausnahme bildet wie bei Probe 2 die 1 GHz-Kurve.

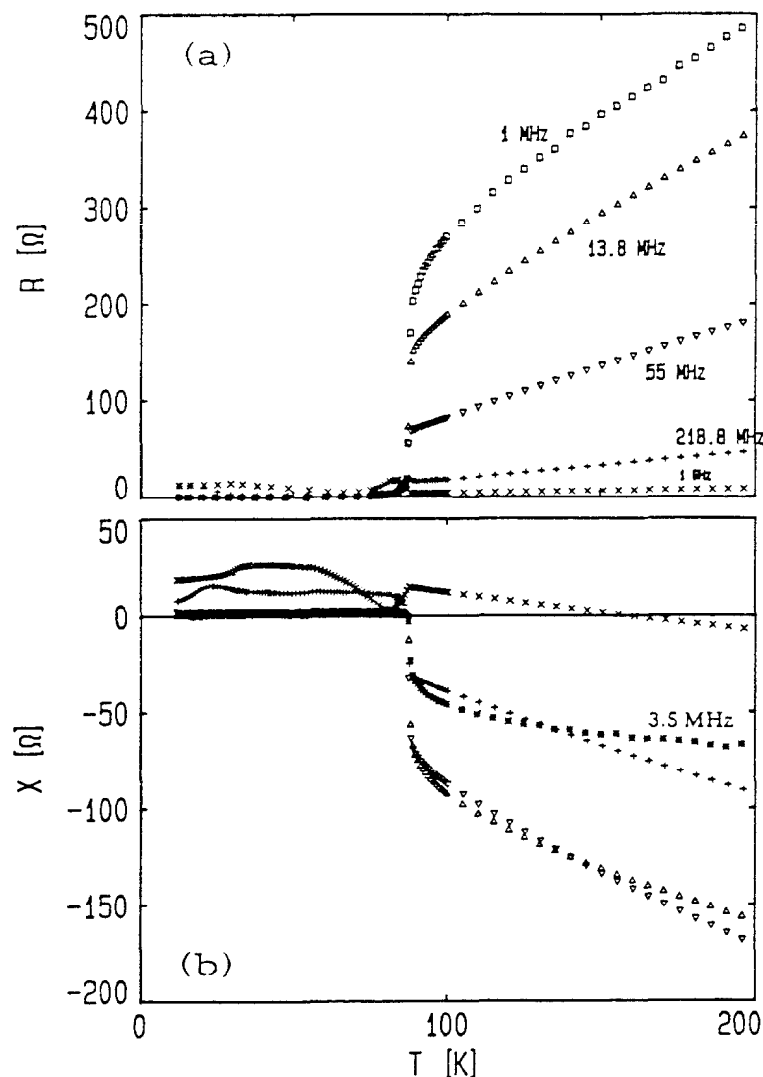


Abb. 30: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R (a) und der Reaktanz X (b) von Probe 7 für verschiedene Frequenzen $\nu \geq 1$ MHz.

- Frequenzabhängigkeit:

Trotz der Unterschiede in $R(T)$ zu den Proben 2-4 ähnelt die Frequenzabhängigkeit von G oberhalb T_c (Abb. 31) der schon dort beobachteten. Sie läßt sich ebenfalls mit Schaltbild 1 beschreiben (Linien). Die Frequenzabhängigkeit unterhalb T_c wird von den erwähnten Resonanzeffekten dominiert.

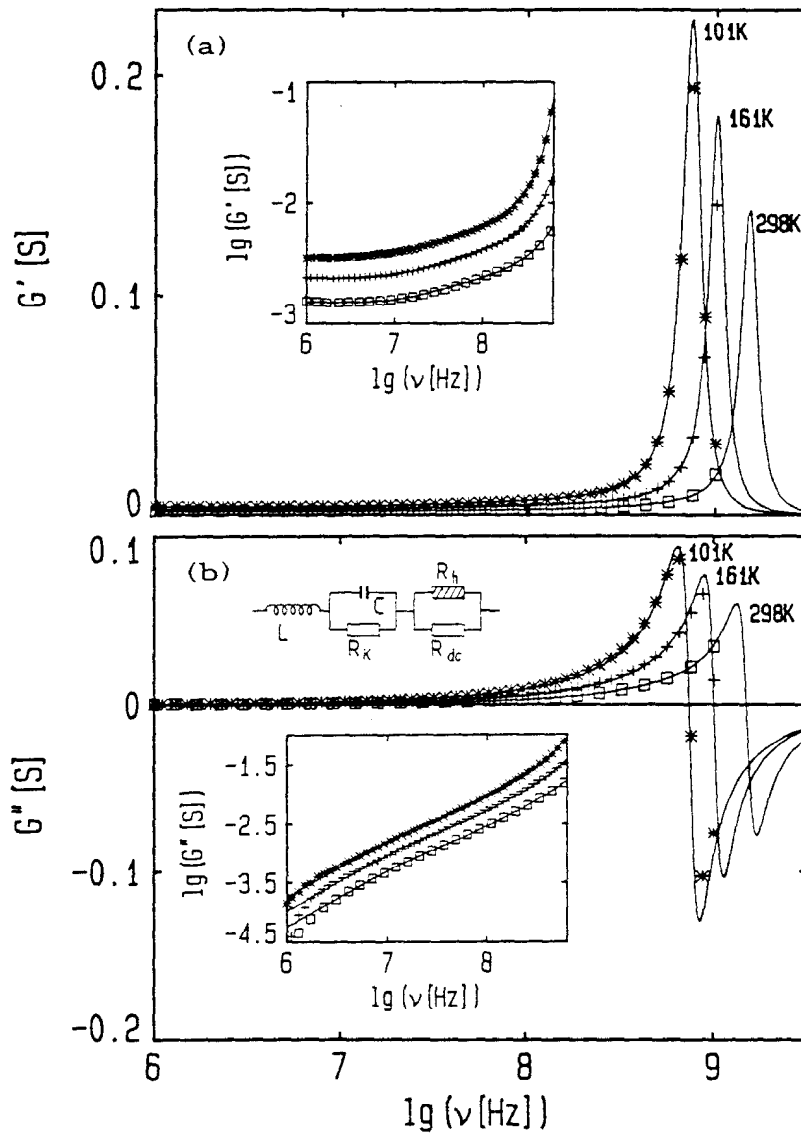


Abb. 31: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 7 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Einschübe zeigen die Daten unterhalb des Peaks in doppellogarithmischer Darstellung. Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild.

- *Fitparameter:*

Die Fitparameter $s(T)$, $R_{dc}(T)$ und $R_k(T)$ sind in Abb. 32 dargestellt. Auffallend ist das Widerstandsverhältnis $R_{dc}(300K)/R_{dc}(100K)$ von annähernd 3, was diese Probe als von hoher Qualität ausweist. s ist fast temperaturunabhängig, ist allerdings mit Werten von $0.89 (\pm 0.01)$ nur schwer mit dem VRH-Modell in Einklang zu bringen (nach Formel (11) ergäbe sich bei 10^6Hz ein τ_0 von $3 \cdot 10^{-23}\text{s}$). R_k zeigt, wie aus den $R(T)$ -Kurven zu erwarten, die Andeutung eines Supraleitungs-Übergangs und metallisches Verhalten oberhalb T_c , was das bei allen Frequenzen positive $\partial R/\partial T$ erklärt. Positives $\partial R/\partial T$ der Kontakte ist nichts Ungewöhnliches und wurde schon oft beobachtet [Su89, Ho90]. $C(T)$ folgt bei dieser Probe wieder näherungsweise dem $\epsilon(T)$ von SrTiO_3 mit Werten von $40\text{-}190\text{pF}$, und L variiert zwischen 3.3 und 3.9nH .

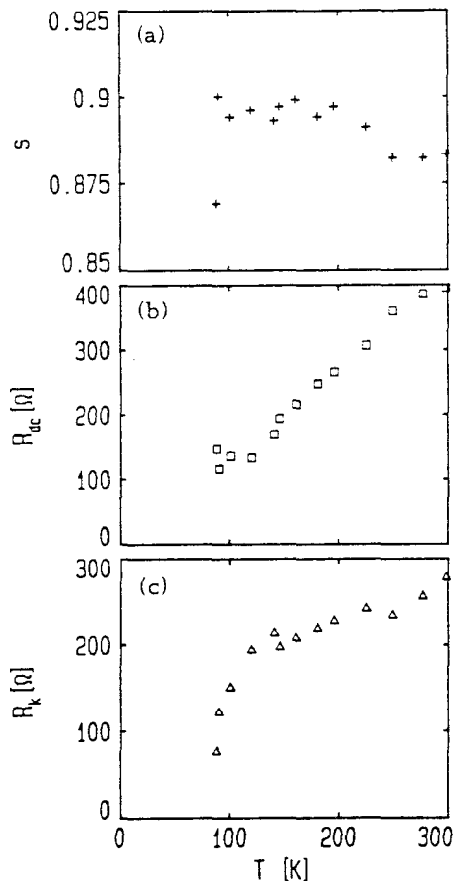


Abb. 32: Temperaturabhängigkeit einiger Fitparameter aus Fits mit Schaltbild 1 an $G'(v)$ und $G''(v)$ von Probe 7. (a): Frequenzexponent s ; (b): Gleichstromwiderstand R_{dc} ; (c): Kontaktwiderstand R .

-*Zusammenfassung:*

Auch diese in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit und die Kontaktgeometrie abweichende Probe fügt sich also gut in das entwickelte Bild ein. $s(T)$ ist temperaturunabhängig. Da hier die Probe einer Temperaturbehandlung zur Eindiffusion der Ag-Kontakte unterzogen wurde, zeigt der Kontaktwiderstand wie erwartet, vermutlich aufgrund des Proximity-Effekts, einen Supraleitungs-Übergang.

5.2.2.7 Probe 8

-Probe:

Diese Probe besaß die gleiche Geometrie wie Probe 7. Die Kontakte waren temperbehandelt, und das Substrat war SrTiO_3 .

- Ergebnisse:

Da die an dieser Probe gewonnenen Meßergebnisse in jeder Hinsicht denen von Probe 7 gleichen, wird auf eine genauere Vorstellung hier verzichtet. Der aus den Fits resultierende Exponent s ist wieder fast konstant mit Werten von $0.91(\pm 0.01)$.

5.2.3 Proben mit induktiver Charakteristik

5.2.3.1 Probe 11

- Probe:

Die eindiffundierten Kontakte dieser Probe besaßen die Geometrie 4 (Abschnitt 4.2). Substrat war SrTiO_3 .

- Temperaturabhängigkeit:

Abb. 33 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstands R von Probe 11, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie für 10Hz und 1.4MHz. Oberhalb T_c steigt R fast linear in T mit $R(300\text{K})/R(100\text{K}) \approx 3.2$. Dieser erhöhte Wert kommt durch einen unterhalb ca. 130K einsetzenden zusätzlichen Abfall von R zustande, der auf thermische Fluktuationen des Supraleitungs-Ordnungsparameters zurückgeführt werden kann [As68]. $T_{c,\text{mid}}$ liegt bei ca 89K. Es handelt sich also um eine Probe hoher Qualität (vgl. Abschnitt 3). Beide gezeigte Kurven stimmen überein, eine Frequenzabhängigkeit unterhalb 1MHz liegt nicht vor.

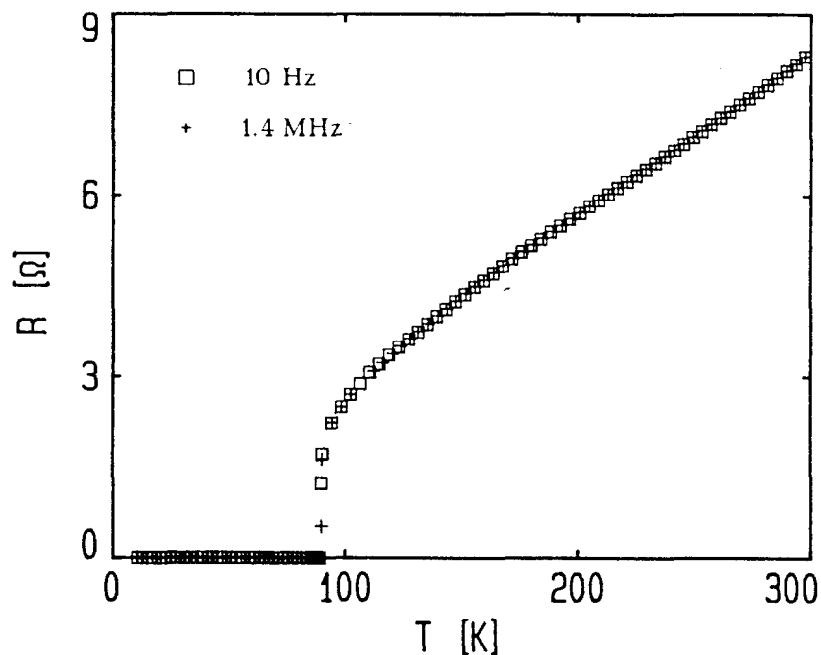


Abb. 33: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 11 für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

In Abb. 34 ist die Temperaturabhängigkeit von R und X bei hohen Frequenzen, gemessen in Zweipunktgeometrie, dargestellt. Der Verlauf von

$R(T)$ bei 1.7MHz ähnelt sehr dem in Vierpunkt-Geometrie gemessenen Verhalten mit allerdings leicht erhöhtem Widerstand (ca. 2Ω bei Raumtemperatur). Der Widerstand nimmt im Gegensatz zu den bisher behandelten Proben mit der Frequenz zu. Bei den beiden höchsten dargestellten Frequenzen kommt es zu deutlichen Abweichungen von der Linearität von $R(T)$.

Die Reaktanz X , die hier für 24MHz gezeigt wird, ist im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Messungen stets positiv (d.h. die induktiven Anteile überwiegen bei dieser Probe). Nach Durchlaufen eines Maximums bei T_c nähert sich X mit abnehmender Temperatur einem konstanten Wert. Die Temperaturabhängigkeit von X ist für alle Frequenzen fast gleich mit allerdings stark verschiedenen Absolutwerten, wobei X ungefähr linear mit ν zunimmt.

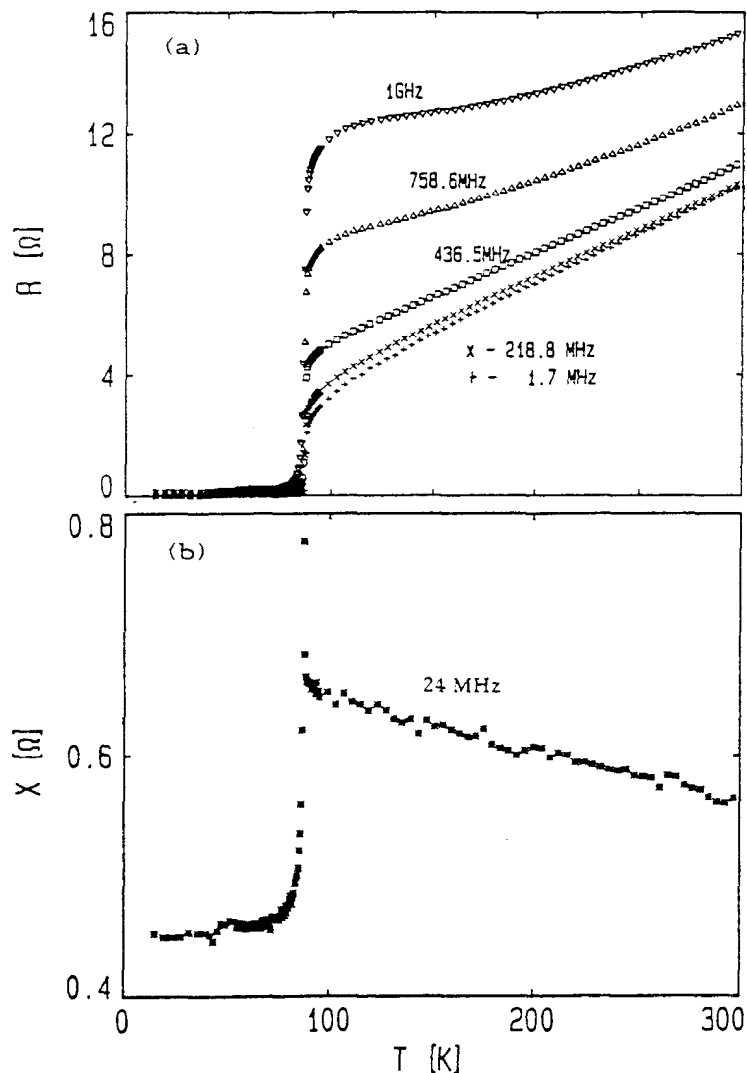


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R (a) und der Reaktanz X (b) von Probe 11 für verschiedene Frequenzen $\nu > 1$ MHz.

- Frequenzabhängigkeit:

Die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' ist in Abb. 35 dargestellt. Auch hier wird das völlig andere Verhalten dieser Probe deutlich. G' nimmt mit der Frequenz stufenartig ab. Dieser Abfall wird begleitet von einem Minimum in $G''(\nu)$. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wird von einer einfachen Serienschaltung eines Widerstandes und einer Induktivität L erzeugt (Schaltbild 4, Abschnitt 2.4).

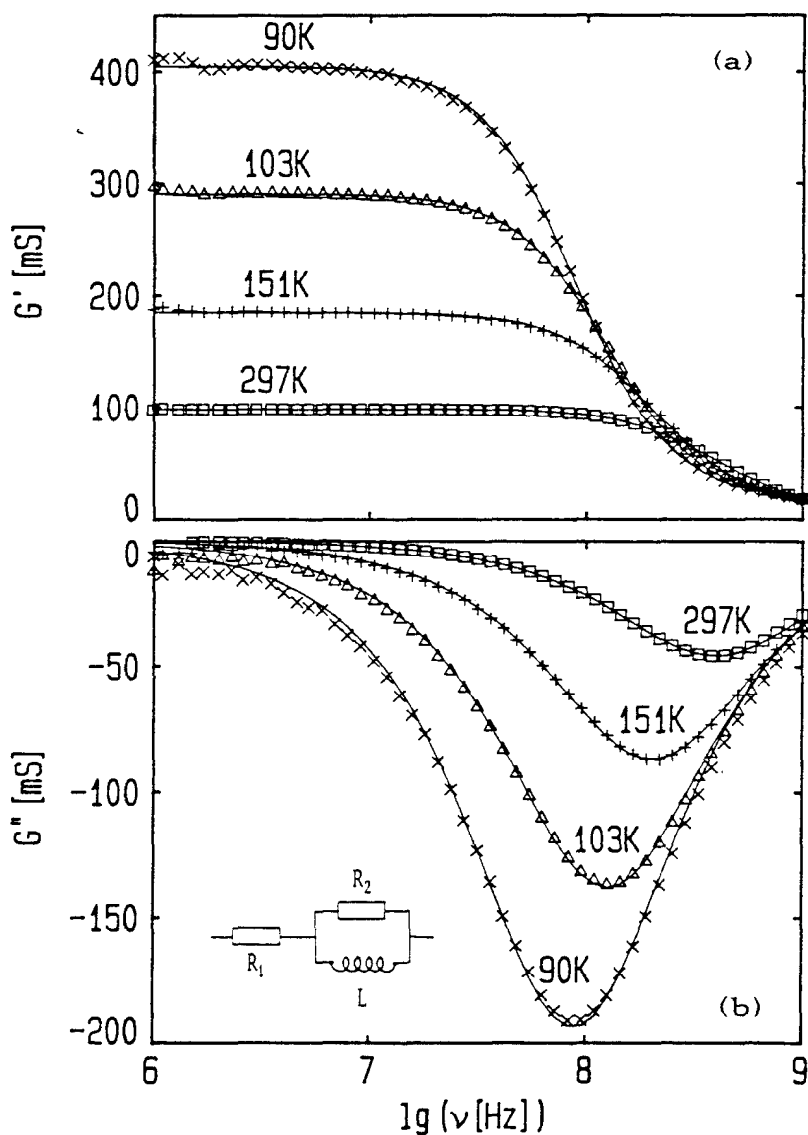


Abb. 35: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 11 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild.

- Fits:

Abb. 36 zeigt einen Fit an $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ bei 103K mit diesem Schaltbild (strichpunktierte Linie).

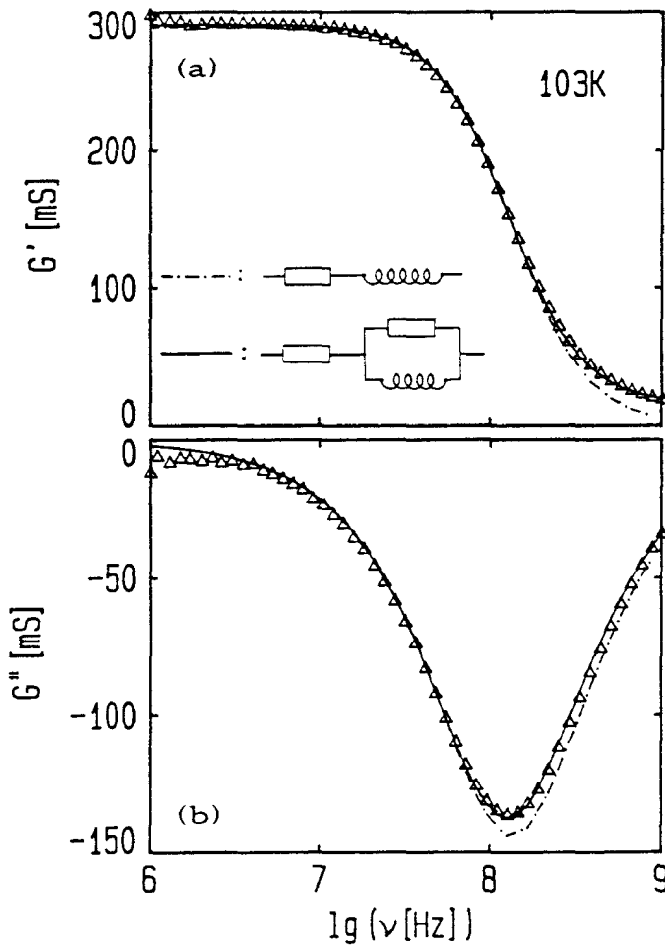


Abb. 36: Frequenzabhängigkeit von G' und G'' für 103K (halblogarithmische Auftragung). Die Linien sind Fits mit den dargestellten Ersatzschaltbildern

Bis ca. 200MHz kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt werden. Bei höheren Frequenzen allerdings kommt es zu Abweichungen. Aufgrund des Blindwiderstandes ωL der in Serie geschalteten Spule führt Schaltbild 4 zu verschwindendem G' für hohe Frequenzen. Aus den $G'(v)$ -Kurven geht nicht eindeutig hervor, ob G' auf Null oder einen endlichen Wert extrapoliert. Deutlich wird dies erst in Abb. 37, wo der Imaginärteil gegen den Realteil des Leitwertes aufgetragen ist. Die hier zu erkennenden Halbkreise extrapolieren für hohe Frequenzen (d.h. an ihrem linken Ende) eindeutig nicht auf Null. Daher muß zur Beschreibung der Probe ein weiterer zu L parallel geschalteter Widerstand verwendet werden. Mit diesem Schaltbild (Nr. 5 in Abschnitt 2.4) berechnete Kurven sind als durchgezogene Linien in den Abbildungen 35, 36 und 37 eingezeichnet. Eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßdaten ist festzustellen. Allerdings vermag das sehr ähnliche Schaltbild Nr. 6 (Abschnitt 2.4) die Ergebnisse ebensogut zu beschreiben. Die sich ergebenden Fitparameter unterscheiden sich nur unwesentlich von den mit Schaltbild 5 erhaltenen Werten.

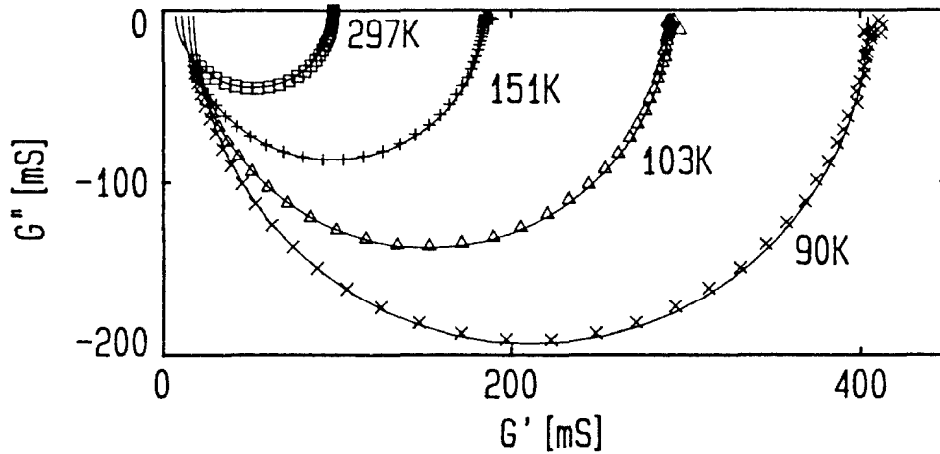


Abb. 37: Imaginärteil G'' gegen Realteil G' des Leitwertes von Probe 11 bei einigen Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien wurden mit Schaltbild 5 berechnet.

- *Fitparameter:*

Die resultierenden Fitparameter R_1 und R_2 zeigt Abb. 38. R_1 und R_2 sind fast linear in T und zeigen beide die Andeutung eines supraleitenden Überganges. Unterhalb T_c wurde auf eine Auswertung wegen großer Streuung der Meßwerte bei hohen Leitwerten verzichtet. Während $R_1(T)$ recht genau dem Verlauf des Gesamtwiderstandes der Probe folgt (vgl. Abb. 34, 1.7MHz-Kurve), zeigt R_2 wesentlich höhere Werte (ca. Faktor 10 bei Raumtemperatur). Auch das Widerstandsverhältnis $R(300K)/R(100K)$ von R_2 ist wesentlich "schlechter" als das von R_1 , das wieder ungefähr bei 3 liegt. Die Induktivität L ist annähernd temperaturunabhängig mit Werten von 2.0 (± 0.2) nH.

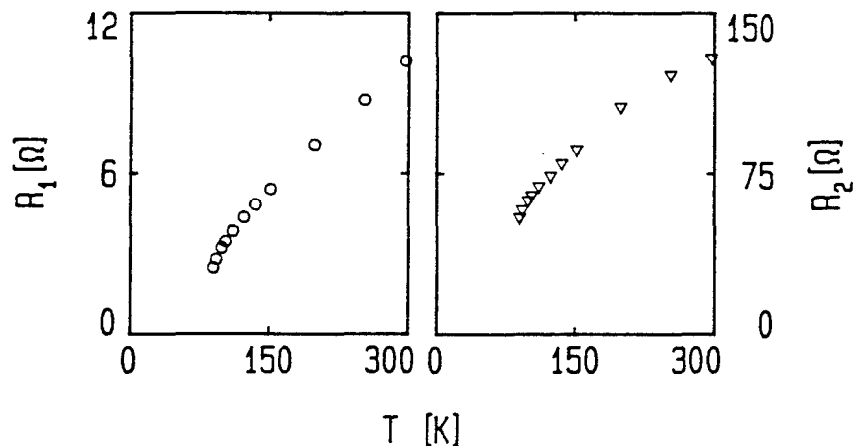


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit der Fitparameter R_1 und R_2 aus Fits an $G'(v)$ und $G''(v)$ von Probe 11 mit Ersatzschaltbild 5.

- Kontakte:

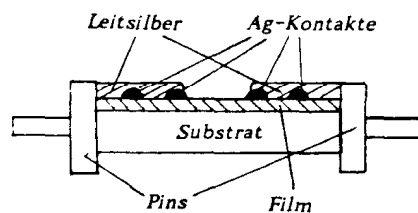
Die Kontakte tragen bei dieser Probe nicht zur Frequenzabhängigkeit bei. Die Größe der Kontaktwiderstände läßt sich hier nur schwer bestimmen. Die Differenz zwischen Vierpunkt- (Abb. 33) und Zweipunkt-Messung (Abb. 34, 1.7MHz-Kurve) beträgt ca. 2Ω bei Raumtemperatur. Allerdings läßt sich hieraus nicht auf den Kontaktwiderstand schließen, da möglicherweise die Potentialverläufe bei beiden Messungen unterschiedlich waren. Klar ist jedoch, daß die Kontakte keine signifikanten kapazitiven Beiträge zum gemessenen Leitwert liefern. Unterhalb von T_c sind die Kontakte vernachlässigbar klein.

- R_2 :

Zur Erklärung des zweiten Widerstandes R_2 bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Es existieren zwei verschiedene Pfade durch den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film. Hier wäre dann Schaltbild 5 verwendbar, was, wie gesagt, zu gleich guten Fits und ähnlicher Temperaturabhängigkeit der Fitparameter führt. Die beiden Pfade, die unterschiedliche Widerstände aufweisen müssen, könnten zum Beispiel durch zwei Phasen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt gegeben sein. Auch wäre denkbar, daß es sich um Bereiche des Films mit verschiedener Orientierung der c-Achse des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gegenüber der Substratoberfläche handelt. Das Auftreten einer Induktivität nur bei R_1 ließe sich mit einer stärkeren Windung dieses Pfades (etwa entlang von Korngrenzen) erklären.

2. R_2 wird von der Kontaktgeometrie verursacht. Von der Seite betrachtet hat die Probe diese Form:



In dieser Probe stehen dem Strom, bedingt durch die Kontaktgeometrie, verschiedene Pfade zur Verfügung: Ein Strompfad verläuft vom Leitsilber direkt in den Film und ein zweiter vom Leitsilber über die aufgedampften Silber-Kontakte in den Film. Beiden Pfaden gemeinsam ist die Strecke durch den Film zwischen den beiden Kontakten. Dessen Widerstand ist mit R_1 gleichzusetzen. Der Strom, der über die (niederohmigen) Silber-Kontakte in den Film gelangt, muß eine relativ lange Strecke im Leitsilber zurücklegen. Das Leitsilber besitzt eine relativ hohe Induktivität, wie Testmessungen ergeben haben. Der niedrige Widerstand des Leitsilbers ist hierbei vernachlässigbar. Der zweite Pfad verläuft nur kurz durch das Leitsilber, muß aber den hochohmigen Leitsilber-Film-Kon-

takt überwinden. R_2 ist daher nicht mit einer Induktivität verbunden, beinhaltet aber neben Beiträgen des Films (zwischen Pins und inneren Silber-Kontakten) auch solche des Leitsilber-Film-Kontaktes, was den hohen Wert von R_2 erklärt. Bei niedrigen Frequenzen ist der niederohmige Pfad über die Silber-Kontakte günstiger. Bei hohen Frequenzen ist der Pfad mit niedrigerer Induktivität, also der Eintritt des Stromes direkt vom Leitsilber in den Film möglichst nahe an den Pins günstiger. An diesen Überlegungen ändert sich nichts Wesentliches, wenn das Vorhandensein zweier Kontakte pro Seite in Betracht gezogen wird.

- Zusammenfassung:

Bei dieser Probe wurden keinerlei Anzeichen von Hüpfleitfähigkeit gefunden. Die Kontakte dieser Probe sind nicht kapazitiv. Die Frequenzabhängigkeit wird von induktiven Anteilen dominiert, die sowohl von der Probe selbst, als auch von den Zuleitungen zu den Kontakten herrühren kann. Das zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit benötigte Ersatzschaltbild gibt Hinweise auf zwei Pfade durch die Probe. Allerdings können hierbei Einflüsse der Kontaktgeometrie nicht ausgeschlossen werden.

5.2.3.2 Probe 13

- Probe:

Im Unterschied zu allen übrigen Proben besaß diese Probe keine aufgedampften Silberkontakte, sondern wurde mit Leitsilber kontaktiert (zwei parallele Streifen an den Enden der Probe). Das Substrat war SrTiO_3 .

- Temperaturabhängigkeit:

Abbildung 39 zeigt die Temperaturabhängigkeit von R bei 1MHz und 1GHz, gemessen in Zweipunkt-Kontaktgeometrie. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten fehlen Meßwerte zwischen 120 und 160K. Oberhalb T_c ($T_{c,\text{mid}} \approx 86\text{K}$) steigt der Widerstand für beide Frequenzen fast linear mit T . Wie bei Probe 11 liegt die 1GHz-Kurve oberhalb der 1MHz-Kurve. Unterhalb T_c fällt der Widerstand, bedingt durch den nicht verschwindenden Kontaktwiderstand, nur auf einen Wert von ca 0.7Ω ab. Diese Messung wurde wenige Tage nach dem Aufbringen der Leitsilber-Kontakte durchgeführt. Fünf Monate später wurde dieselbe Probe nochmals gemessen. $R(T)$ aus dieser Messung zeigt Abb. 40. Während $R(T)$ bei 1 GHz bei beiden Messungen gut übereinstimmt, ergeben sich

bei niedrigeren Frequenzen deutliche Abweichungen. Insbesondere nimmt R nun mit der Frequenz ab. Unterhalb T_c , das ca. 5K niedriger liegt als bei der ersten Messung, springt R aufgrund hoher Kontaktwiderstände nur auf relativ hohe Werte. $R(T)$ ähnelt damit dem bei Probe 5 beobachteten Temperaturverhalten.

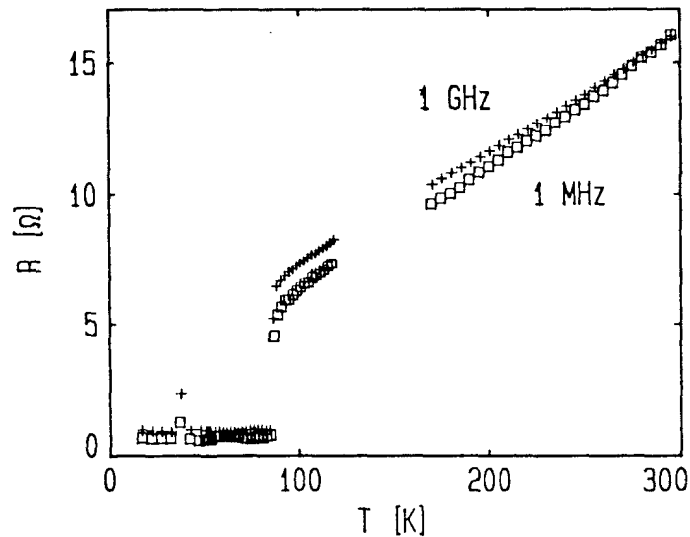


Abb. 39: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 13 bei 1 MHz und 1 GHz. Die Messung erfolgte wenige Tage nach dem Aufbringen der Leitsilber-Kontakte.

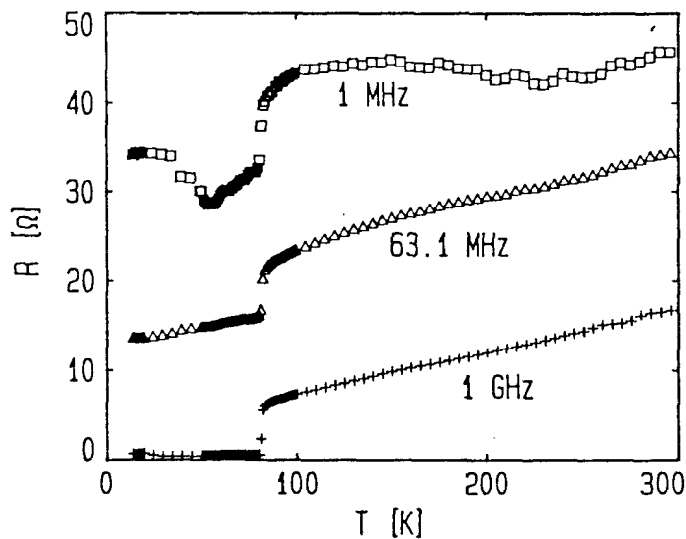


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 13 bei Frequenzen $\nu \geq 1$ MHz. Die Messung erfolgte fünf Monate nach Aufbringen der Kontakte

- Frequenzabhängigkeit und Fits:

Die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' für die "frische" Probe ist in Abb. 41 dargestellt. Die Linien sind Fits mit dem schon bei Probe 11 verwendeten Ersatzschaltbild. Daten und Fits stimmen sehr gut überein. Die Kontakte tragen hier wie bei Probe 11 nicht zur Frequenzabhängigkeit bei, und ihr Widerstand ist klein gegen den Probenwiderstand. Das sich ergebende $R_1(T)$ ist als Einschub in Abb. 41 dargestellt. R_2 ist ca. 20 mal größer als R_1 und ebenfalls linear in T . Auch hier deutet sich ein Supraleitungs-Übergang an. L fällt von ca. 2.6nH bei 80K auf ca. 2nH bei 300K.

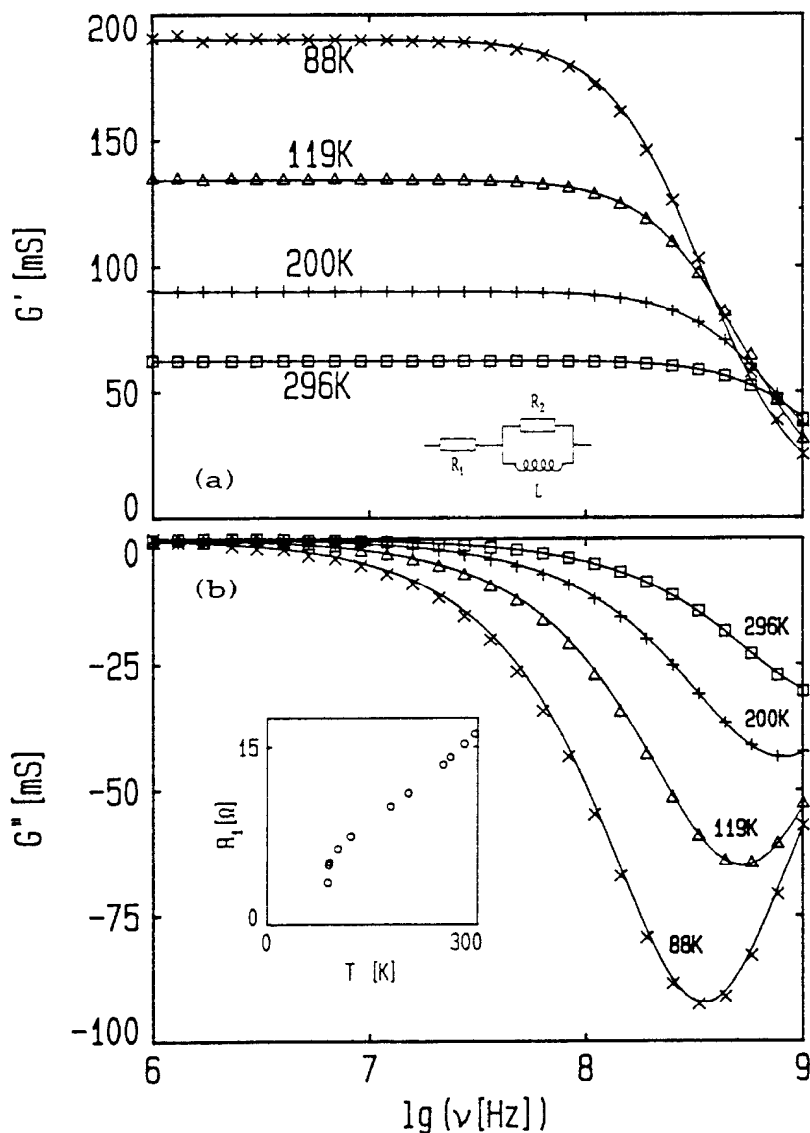


Abb. 41: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 13 (mit "frischen" Kontakten) in halb-logarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 41(b) zeigt den Fitparameter $R_1(T)$.

Die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' der gealterten Probe weist eine gänzlich andere Charakteristik auf (Abb. 42).

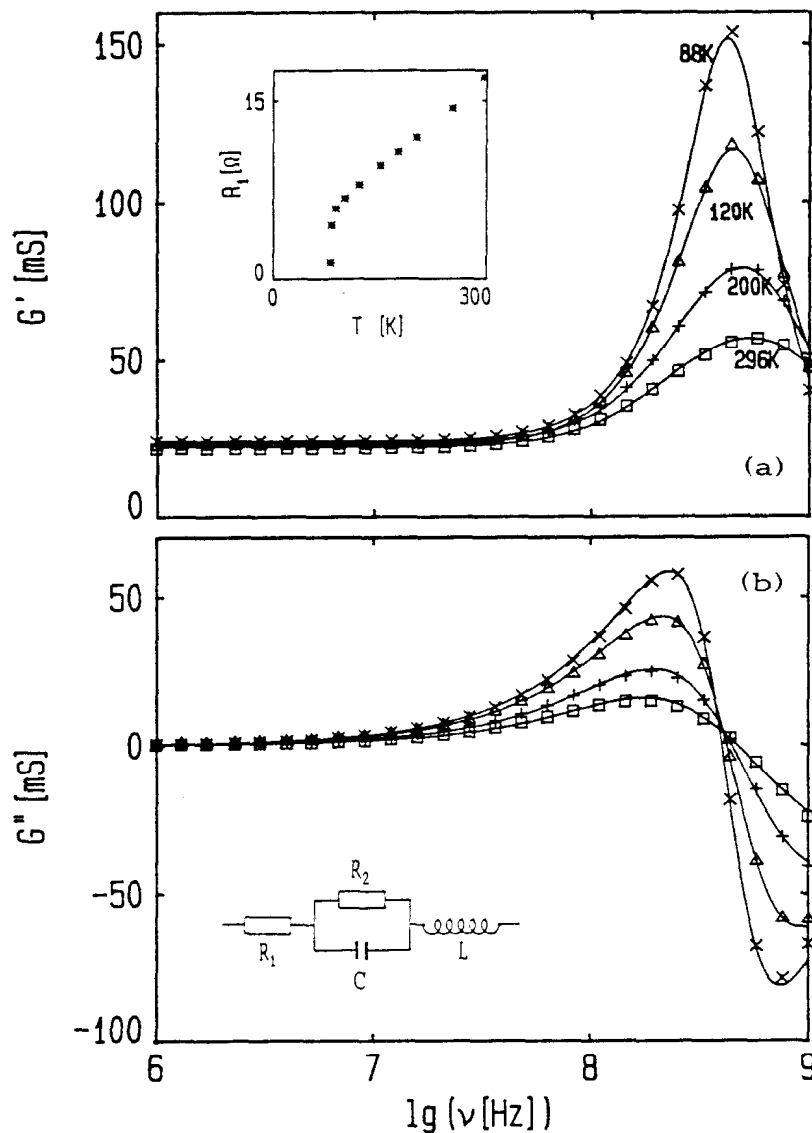


Abb. 42: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 13 (mit gealterten Kontakten) in halb-logarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 42(a) zeigt den Fitparameter $R_1(T)$.

Oberhalb 100MHz ergibt sich ein Maximum in $G'(\nu)$ und dementsprechend ein Nulldurchgang bei $G''(\nu)$. Diese drastische Änderung der Probeneigenschaften ist größtenteils auf die Verschlechterung der Kontakte zurückzuführen. Dies zeigt die gute Beschreibbarkeit von $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ mit Schaltbild 3 (Abschnitt 2.4). Die Linien in Abb. 42 sind Fits mit diesem Schaltbild. Das RC-Glied erfasst

wieder die Impedanz der Kontakte. R_1 entspricht dem intrinsischen Probenwiderstand. Der zu L parallel geschaltete Widerstand läßt sich hier nicht festlegen und wurde daher weggelassen.

Die Widerstände $R_1(T)$ der "frischen" und der gealterten Probe sind in Abb. 43 aufgetragen. Durch den Alterungsprozeß hat sich der intrinsische Widerstand der Probe nur geringfügig erhöht. T_c ist um ca. 5K gesunken. Der Kontaktwiderstand R_2 fällt mit T von 37Ω auf ca. 27Ω . Der Temperaturverlauf der Induktivität L ähnelt dem aus der ersten Messung erhaltenen $L(T)$ mit um ca. 0.3nH niedrigeren Werten. Die Kapazität C fällt von ca. 85pF bei 80K auf ca. 68pF bei Raumtemperatur. C ist damit deutlich schwächer temperaturabhängig als ϵ von SrTiO_3 und rührt somit in erster Linie von den Kontakten her. Unterhalb T_c zeigt sich eine starke Streuung von G, weshalb auf eine Auswertung verzichtet wurde.

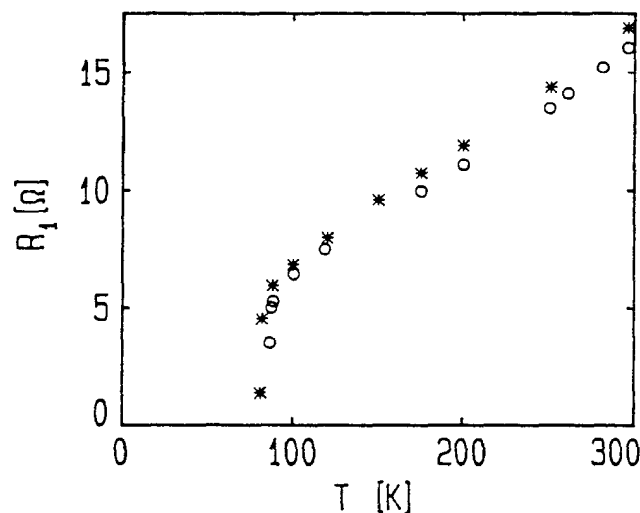


Abb. 43: Temperaturabhängigkeit des Fitparameters R_1 aus Fits an $G'(v)$ und $G''(v)$ von Probe 13. Kreise: Probe mit "frischen" Kontakten, Fits mit Schaltbild 5. Sterne: gealterte Kontakte, Schaltbild 3. R_1 entspricht dem intrinsischen Probenwiderstand.

- Zusammenfassung:

Auch diese Probe zeigt keinerlei Anzeichen von Hüpfleitfähigkeit und zwar sowohl mit relativ guten als auch mit schlechten (gealterten) Kontakten. Die Ergebnisse der ersten Messung kurz nach dem Aufbringen der Leitsilber-Kontakte ähneln den bei Probe 11 erhaltenen Ergebnissen und lassen sich durch das gleiche Ersatzschaltbild beschreiben. Die Kontakte sind hier nicht kapazitiv und

tragen nicht zur gemessenen Frequenzabhängigkeit bei. Die starke Unterschiedlichkeit der zweiten Messung ist fast vollständig auf die Alterung der Kontakte zurückzuführen, die sich durch Hinzufügen eines RC-Gliedes im Ersatzschaltbild erfassen lassen. Ein wichtiges Ergebnis dieser Messung ist, daß die kapazitiven Kontakte dieser Probe nicht mit dem Auftreten von Hüpflleitfähigkeit verbunden sind. Dies läßt darauf schließen, daß die bei den Proben 2-8 (die allesamt kapazitive Kontakte besaßen) gefundene Hüpflleitfähigkeit tatsächlich eine intrinsische Eigenschaft ist.

5.2.3.3 Probe 15

- Probe:

Im Gegensatz zu allen bisher behandelten Proben war das Substrat dieser Probe MgO. Die Kontakte besaßen Geometrie Nr. 4 und waren eindiffundiert.

- Meßergebnisse und Fits:

Die Temperaturabhängigkeit von R und X dieser Probe, gemessen in Zweipunkt-Kontaktgeometrie, ähnelt der von Probe 11 (Abb. 34) und wird hier nicht dargestellt. Die Differenz zwischen der Zweipunkt-Messung (bei Frequenzen $<100\text{MHz}$) und einer mit dem Lock-In-Aufbau bei 133Hz durchgeführten Vierpunkt-Messung beträgt ca. 2.5Ω bei Raumtemperatur und nimmt linear mit T zu. Beide Kurven lassen sich gut multiplikativ aufeinander skalieren, was auf Effekte einer unterschiedlichen Potentialverteilung schließen läßt. $T_{c,\text{mid}}$ liegt bei ca. 89K und $R(300\text{K})/R(100\text{K})\approx 2.6$.

$G'(v)$ und $G''(v)$ zeigt Abb. 44 zusammen mit Fits mit Schaltbild 5. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Im Einschub von Abb. 44b ist der Fitparameter $R_1(T)$ dargestellt. Die Linie ist das Ergebnis der erwähnten Lock-In-Messung bei 133Hz , multipliziert mit einem Skalierungsfaktor zum Ausgleich der unterschiedlichen Potentialverteilung. Die gute Übereinstimmung unterstützt die Interpretation von R_1 als intrinsischer Widerstand. $R_2(T)$ liegt bei wesentlich höheren Werten als $R_1(T)$ (ca. 270Ω bei Raumtemperatur) und steigt ebenfalls linear mit T. Das Widerstandsverhältnis $R(300\text{K})/R(100\text{K})$ von R_2 beträgt allerdings nur ca. 1.4. L ist annähernd temperaturunabhängig mit Werten von $4.50 (\pm 0.03\text{nH})$. Zur Interpretation von R_2 und L s. Abschnitt 5.2.3.1. Auch bei dieser Probe wurde auf eine Auswertung unterhalb T_c verzichtet.

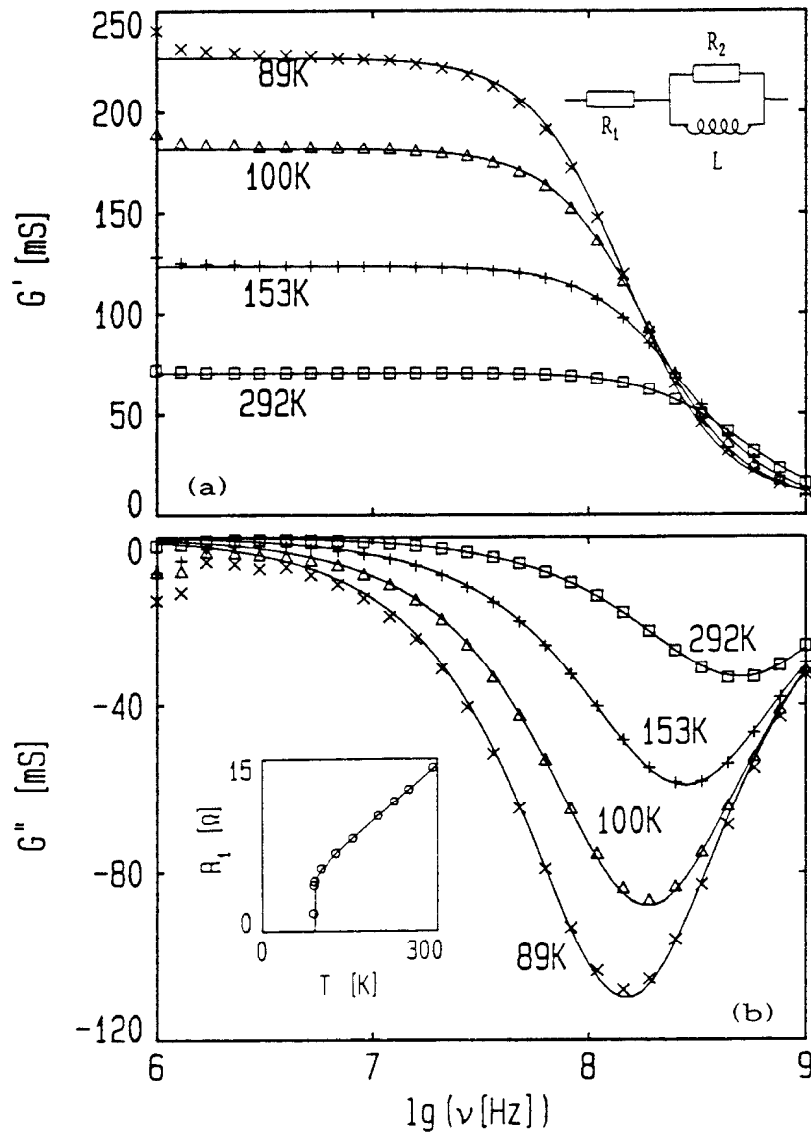


Abb. 44: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 15 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 44(b) zeigt den Fitparameter $R_1(T)$ (Kreise). Die Linie im Einschub ist das Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 133 Hz.

-Zusammenfassung:

Auch dieser auf MgO aufgetragene Film besitzt keine intrinsische Frequenzabhängigkeit von G . Die Kontakte sind nicht kapazitiv. Das bei Probe 11 eingeführte Ersatzschaltbild vermag die Meßergebnisse gut zu beschreiben.

5.2.3.4 Probe 16

- Probe:

Das Substrat dieses Filmes war ZrO_2 . Die Kontakte waren getempert und besaßen die Anordnung 4.

- Temperaturabhängigkeit:

Die Temperaturabhängigkeit von R bei 26Hz und 920kHz (Vierpunkt-Messung) ist in Abb. 45 dargestellt. Der Widerstand oberhalb T_c zeigt metallische Charakteristik mit unterhalb ca. 130K einsetzenden Fluktuationseffekten. $T_{c,mid}$ beträgt ca. 90K. $R(300K)/R(100K)$ liegt mit einem Wert von ca. 2.2 relativ niedrig. Eine Frequenzabhängigkeit unterhalb 1MHz ist nicht festzustellen.

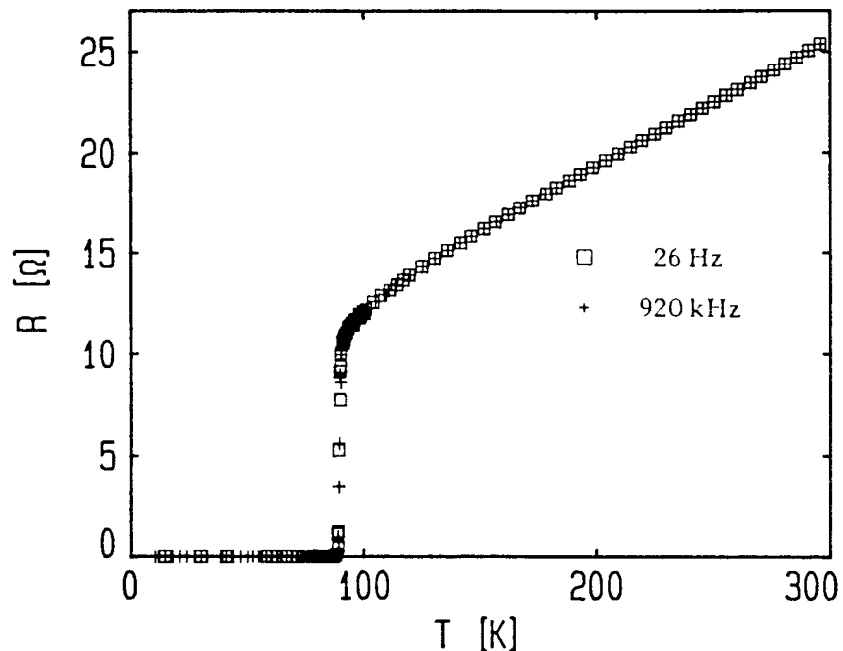


Abb. 45: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 16 für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

$R(T)$ und $X(T)$ für 12 MHz (Zweipunkt-Messung) ist in Abb. 46 aufgetragen. Auch hier ergibt sich (auch für andere Frequenzen) ein lineares $R(T)$ mit wieder etwas höherem Widerstand als bei der Vierpunkt-Messung. Dies rührt vermutlich von einer unterschiedlichen Potentialverteilung her. Die Reaktanz bei 12MHz (Abb. 46b) zeigt ein scharfes Maximum bei T_c und fällt dann auf einen konstanten Wert. Ähnliche Verläufe ergeben sich auch für die anderen Frequenzen. Die Einschübe in Abb. 46 zeigen das Verhalten von R und X unterhalb T_c . Hierauf wird in Abschnitt 5.4.2 näher eingegangen.

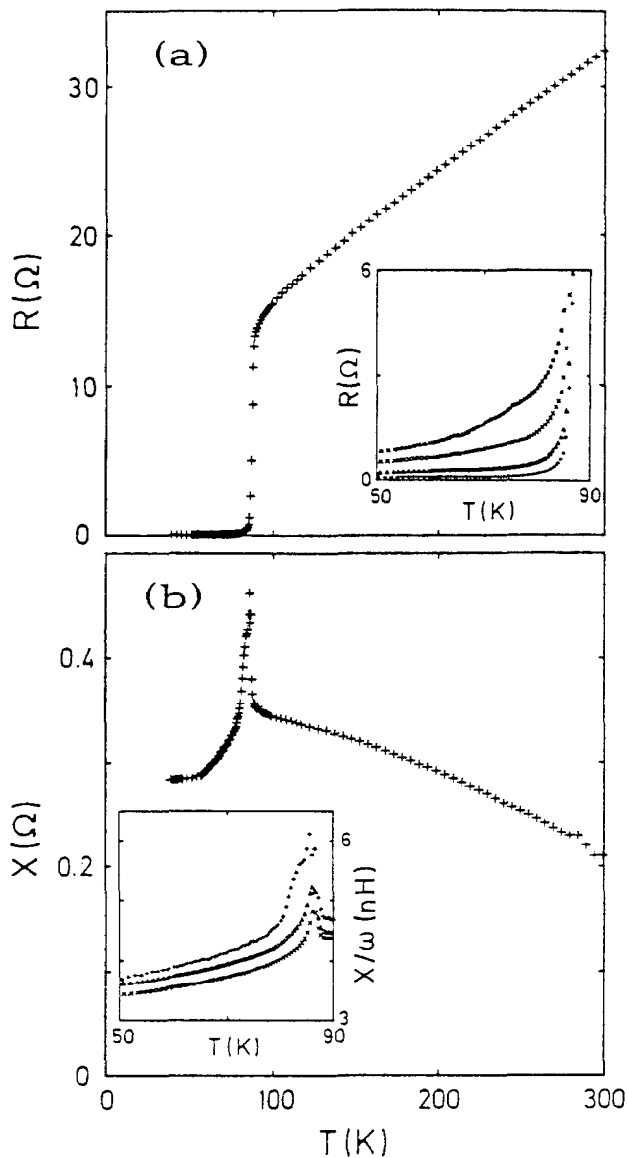


Abb. 46: Temperaturabhängigkeit des Widerstands R und der Reaktanz X von Probe 16 bei 12 MHz. Die Einschübe zeigen $R(T)$ und $X(T)$ unterhalb T_c für 12 MHz (+), 191 MHz (Δ), 575 MHz (x) und 1 GHz (*).

- Frequenzabhängigkeit und Fits:

Die Frequenzabhängigkeit der Admittanz ist in Abb. 47 dargestellt. Wieder führt Schaltbild 5 zu guten Fits (Linien). Die Notwendigkeit der Verwendung von R_2 im Ersatzschaltbild zeigt Abb. 48, wo die Halbkreise in der $G'-G''$ -Ebene nicht auf Null extrapolieren. Das sich ergebende $R_1(T)$ ist als Einschub in Abb. 47b dargestellt. Die Linie zeigt $R(T)$ bei 26Hz (Vierpunkt-Messung), multipliziert mit einem Skalierungsfaktor, und stimmt gut mit $R_1(T)$ überein. $R_2(T)$ ist fast temperaturunabhängig mit einem Wert von ca. 210Ω und weist die Andeutung eines Supraleitungs-Überganges auf. Zur Interpretation des Ersatzschaltbildes s. die Überlegungen zu Probe 11 (Abschnitt 5.2.3.1).

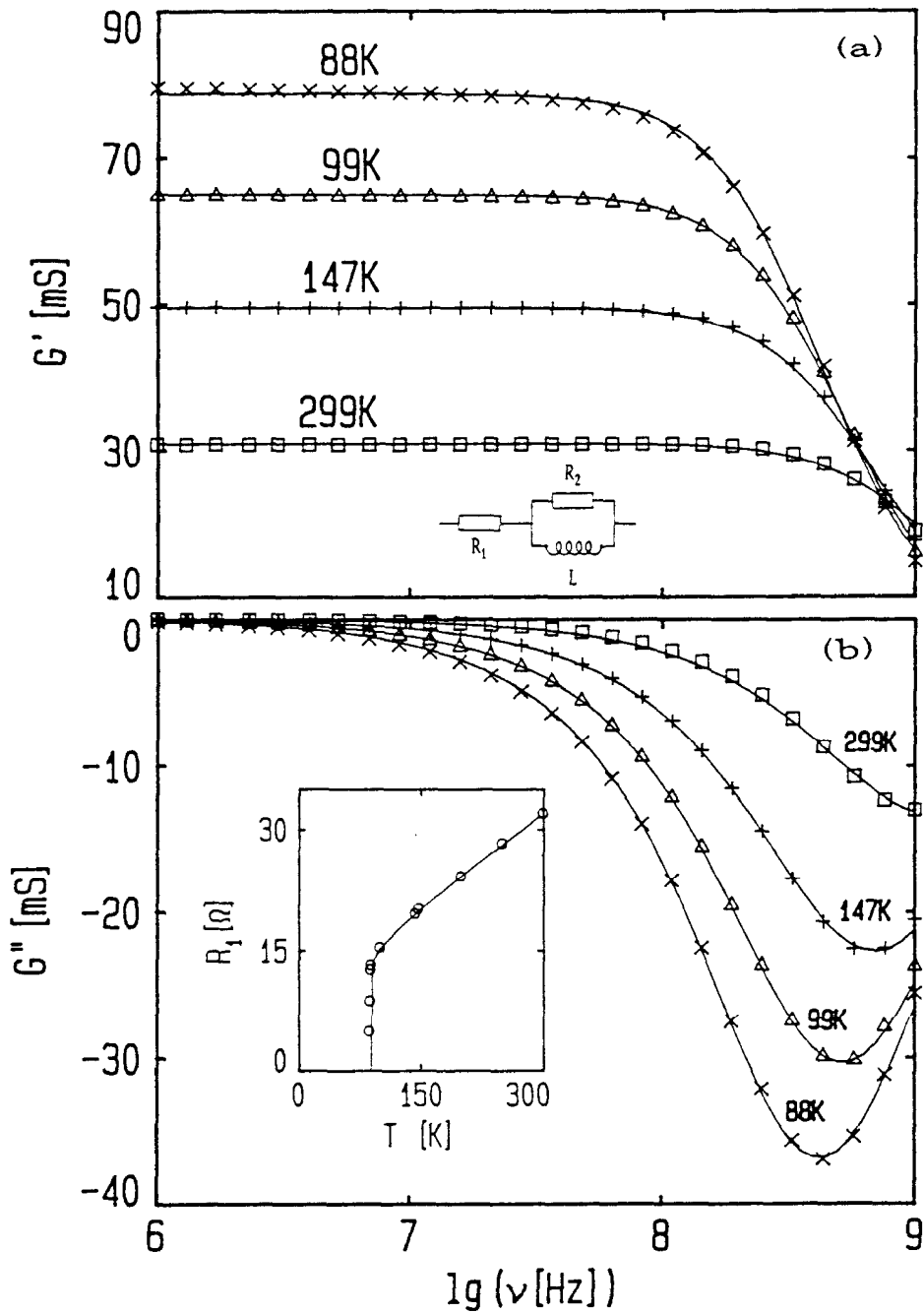


Abb. 47: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 16 in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 47(b) zeigt den Fitparameter $R_1(T)$ (Kreise). Die Linie im Einschub ist das Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 26 Hz.

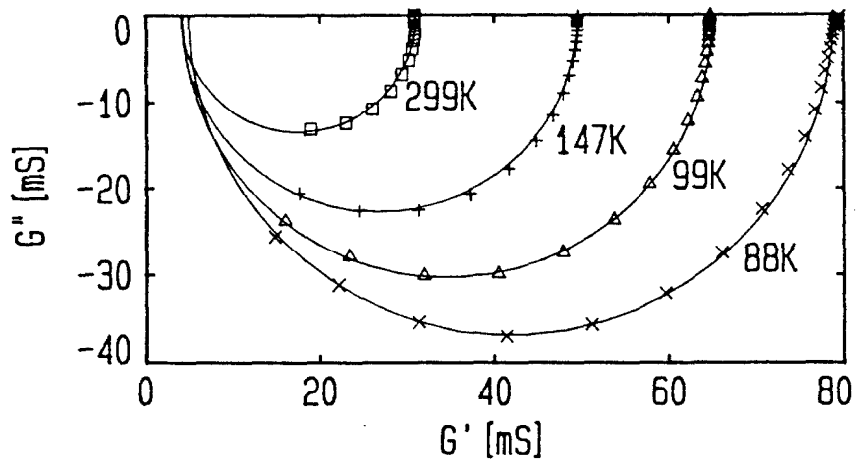


Abb. 48: Imaginärteil G'' gegen Realteil G' des Leitwertes von Probe 16 bei einigen Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien wurden mit Schaltbild 5 berechnet.

-Zusammenfassung:

Auch Probe 16 mit ZrO_2 als Substrat besitzt oberhalb T_c keine intrinsische Frequenzabhängigkeit von G . Wieder läßt sich Schaltbild 5 zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit heranziehen. Die Kontakte liefern keine kapazitiven Beiträge. Das Verhalten dieser Probe bei Temperaturen $T < T_c$ wird in Abschnitt 5.4.2 näher behandelt.

5.2.4 Zusammenfassung undotierte Proben

Die Ergebnisse an den undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Als zusätzliche Eigenschaft zur Charakterisierung der Güte einer Probe wurde die Breite des supraleitenden Überganges aufgenommen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse an undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Proben. Enthalten sind (von links nach rechts): Die Probennummer, das Substratmaterial, die Behandlung der Kontakte (Temperbehandlung ja/nein), $T_{c,\text{mid}}$, die Breite des supraleitenden Überganges ΔT_c (gemessen zwischen 10% und 90%), das Widerstandsverhältnis $R(300\text{K})/R(100\text{K})$, der mittlere Exponent s (bei Proben mit Hüpfleitfähigkeit), bei Proben mit schlechten Kontakten die Charakteristik des Kontaktwiderstandes (halbleitend- ja/nein, supraleitend- ja/nein), und das Verhalten von C (falls vorhanden). Die Probennummer 13a bezeichnet die erste, 13b die zweite Messung von Probe 13. Alle Temperaturen in Kelvin.

Probe	Substrat	Kontakte eindiff.	$T_{c,\text{mid}}$	ΔT_c	$\frac{R(300\text{K})}{R(100\text{K})}$	s	R_k		$C \sim \epsilon(\text{SrTiO}_3)$
							hl.	sl.	
2	SrTiO_3	ja	50	12	<1	0.8	ja	ja	ja
3	SrTiO_3	ja	?	?	?	0.99	ja	?	ja
4	SrTiO_3	ja	78	8	≈ 1	0.75	ja	?	ja
5	SrTiO_3	nein	87	2	1.9	0.35	ja	nein	nein
6	SrTiO_3	nein	88	3.4	1.9	0.5	ja	nein	nein
7	SrTiO_3	ja	88	1.3	≈ 3	0.89	nein	ja	ja
8	SrTiO_3	ja	88	2	≈ 3	0.91	nein	ja	ja
11	SrTiO_3	ja	89.5	0.7	3.2	-	-	-	-
13a	SrTiO_3	Leitsilber	86	1.3	2.5	-	-	-	-
13b	SrTiO_3	Leitsilber	81	?	2.5	-	ja	nein	nein
15	MgO	ja	89.5	1.0	2.6	-	-	-	-
16	ZrO_2	ja	89.7	1.4	2.2	-	-	-	-

Das gemessene Frequenzverhalten der Proben 2-8 wird von zwei Prozessen beeinflusst:

1. Die Impedanz der Kontakte, die durch einen verlustbehafteten Kondensator beschrieben werden können.
2. Eine intrinsische Frequenzabhängigkeit des Filmes, beschreibbar durch den "Universal Dielectric Response" (UDR) (Abschnitt 2.2.2 und [Jo83] unter Einfluß einer Gleichstromleitfähigkeit.

Mit dem so erhaltenen Ersatzschaltbild (Schaltbild 1, Abschnitt 2.4) lassen sich die Meßergebnisse gut beschreiben. Zu beachten ist, daß dieses Schaltbild eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse in der Probe ist. So erfaßt C auch andere kapazitive Beiträge, z.B. des Substrats. Bei Proben mit thermisch nachbehandelten Kontakten zeigen diese einen Supraleitungs-Übergang bei T_c , was auf den Proximity-Effekt zurückgeführt werden kann.

Aus der guten Beschreibbarkeit der intrinsischen Frequenzabhängigkeit der Probe mit dem UDR läßt sich ein frequenzunabhängiger Exponent s bei Frequenzen bis 1GHz ableiten. Dies steht im Widerspruch zu den meisten Theorien zum Hüpfen von Ladungsträgern [Lo82, El87]. Ein solches Verhalten wird jedoch bei der überwiegenden Mehrheit von Systemen mit Hüpfleitfähigkeit gefunden [Jo83]. Die außer bei Probe 5 stets gefundene Temperaturunabhängigkeit von s weist auf "Variable Range Hopping" als dominanter Transportprozeß hin. Allerdings variiert s von Probe zu Probe recht stark und liegt nicht immer im vom VRH-Modell vorhergesagten Wertebereich. Auf jeden Fall läßt sich anhand des konstanten s das Tunneln von Polaronen oder Bipolaronen als Transportmechanismus ausschließen.

Im supraleitenden Bereich wird das Verhalten der Proben 2-8 durch die Impedanz der Kontakte und/oder durch Resonanzeffekte im Substrat [Dr89, Dr90, Kl90] dominiert.

Ein völlig gegensätzliches Verhalten weisen die Proben 11-16 auf. Unabhängig vom Substrat (SrTiO_3 , MgO und ZrO_2) zeigen diese Filme keinerlei Anzeichen von Hüpfleitfähigkeit. Auch liefern die Kontakte hier keine kapazitiven Beiträge zum Leitwert. Ausgenommen hiervon ist Probe 13, wo die hier verwendeten Leitsilberkontakte nach längerer Lagerzeit die Einführung eines RC-Gliedes im Ersatzschaltbild nötig machten. Die Frequenzabhängigkeit aller Proben wird bei hohen Frequenzen von induktiven Anteilen, die zumindest teilweise intrinsisch sind, dominiert. Das zur Beschreibung von $\sigma(\nu)$ benötigte Ersatzschaltbild scheint Hinweise auf zwei unabhängige Pfade mit stark unterschiedlichen Leit-

fähigkeiten in den Proben zu geben. Allerdings können Einflüsse der Kontaktgeometrie nicht ausgeschlossen werden.

Wegen des kleinen Widerstandes unterhalb T_c und der erwähnten Resonanzeffekte im SrTiO_3 ist eine Auswertung in diesem Temperaturbereich oft nur schwer möglich. Die besten Resultate wurden bei Probe 16 erzielt. Hierauf wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen.

Eine gewisse Korrelation des Auftretens von Hüpfleitfähigkeit mit der Qualität der Probe läßt sich anhand Tabelle 1 feststellen. Die Proben 2-6 sind von schlechter Qualität ($R(300\text{K})/R(100\text{K}) < 2$, ΔT_c groß) und zeigen Hüpfleitfähigkeit. Die Proben 11-16 sind von höherer Qualität ($R(300\text{K})/R(100\text{K}) > 2$ und ΔT_c klein) und besitzen keine intrinsische Frequenzabhängigkeit. Ausnahmen bilden allerdings die Proben 7 und 8, deren Widerstandverhältnis bei 3 liegt, und die dennoch Anzeichen von Hüpfleitfähigkeit zeigen. Diese beiden Proben waren als einzige durch einen Ätzprozeß strukturiert. Inwieweit hier ein Zusammenhang besteht, ist unklar. Es fällt auf, daß, ausgenommen bei der mit Leitsilber-Kontakten versehenen Probe 13, kapazitive Kontakte stets nur bei Proben mit Hüpfleitfähigkeit auftraten. Vermutlich ist dies auf die Ausbildung von Schottky-Dioden bei diesen mehr halbleitenden Proben zurückzuführen.

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist eine intrinsische Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit, wie sie hier bei einigen Proben gefunden wurde, auf Ladungstransport durch Hüpfen zurückzuführen. In den nicht supraleitenden "Muttersubstanzen" der Hoch- T_c -Supraleiter La_2CuO_4 [Ch90, Ch91, Lu92a], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [Sa90] und $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ [Go90, So90] wurde ebenfalls Hüpfleitfähigkeit nachgewiesen. Allerdings konnte bei Untersuchungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben hoher Qualität bei Frequenzen bis zu 1 GHz kein frequenzabhängiger Widerstand festgestellt werden [Be89, Mi91a]. Dies stimmt mit den bei den Proben 11-16 gefundenen Ergebnissen überein.

Die bei einigen Proben schlechter Qualität gefundene intrinsische Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit ist vermutlich auf (möglicherweise lokale) Abweichungen von der Stöchiometrie zurückzuführen. Auch eine Abweichung von einer guten Kristallinität bei diesen Filmen kommt als Ursache in Betracht.

5.3 Dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

5.3.1 Vorbemerkungen

Untersucht wurden $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ -Filme mit $x=0.02, 0.04, 0.06$ und 0.1 auf SrTiO_3 und mit $x=0.04$ auf MgO . Außerdem stand ein Film der Zusammensetzung $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_3\text{O}_7$ zur Verfügung.

5.3.2 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$

Abbildung 49 zeigt den spezifischen Widerstand $\rho(T)$ bei 10Hz (Vierpunkt-Messung) von vier $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ -Filmen mit unterschiedlichem x (Proben 17,18,20 und 21). Für $x \leq 0.06$ ist eine deutliche Abnahme von T_c mit dem Dotierungsgrad zu erkennen, die mit früheren Messungen übereinstimmt [Ja88, To90b, Ag91, Co91b]. Das T_c der beiden Filme mit $x=0.06$ und $x=0.1$ ist allerdings fast gleich. Für die Proben mit $x \geq 0.04$ weicht $\rho(T)$ klar von einer linearen Temperaturabhängigkeit ab. Lediglich der Film mit $x=0.02$ zeigt ein fast lineares $\rho(T)$, wie es auch bei undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben hoher Qualität beobachtet wird (z.B. Probe 16, Abschnitt 5.2.3.4.). Die leicht negative Krümmung $\partial^2\rho/\partial T^2$ ist vermutlich auf Fluktuationseffekte des supraleitenden Ordnungsparameters zurückzuführen [As68].

Kürzlich wurde über die Gültigkeit der Matthiessenschen Regel in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ berichtet [Co91b]. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die stark unterschiedlichen Steigungen $\partial\rho/\partial T$ der vier Proben. Allerdings muß hierbei eine hohe Unsicherheit bei der Dickenbestimmung der Filme berücksichtigt werden. Zudem erlaubte die Kontaktgeometrie bei der 2% und der 4%-Probe nur eine ungenaue Abschätzung des stromdurchflossenen Querschnitts. Daher folgt aus diesen Ergebnissen nicht notwendigerweise eine Verletzung der Matthiessenschen Regel. Nimmt man die Matthiessensche Regel als gegeben an und skaliert die Daten auf gleiche Steigung oberhalb 100K, ergibt sich das im Einschub von Abb. 49 gezeigte Verhalten. Es zeigt sich, daß unter dieser Annahme der Widerstand, wie erwartet, kontinuierlich mit dem Dotierungsgrad zunimmt.

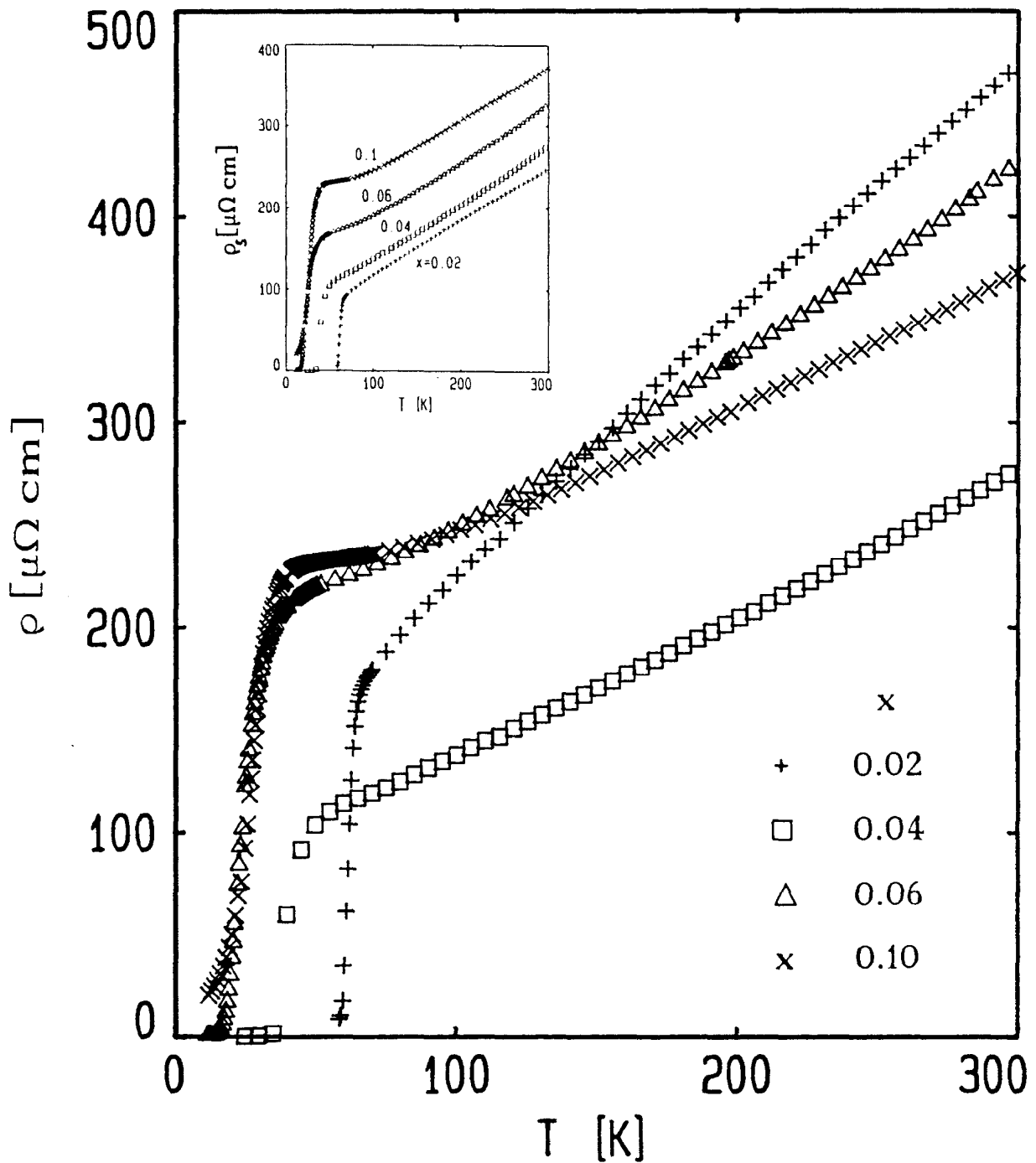


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ bei 10 Hz, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie, für vier $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ -Proben mit verschiedenen Zn-Konzentrationen x (alle auf SrTiO_3 -Substraten). Der Absolutwert von ρ ist aufgrund ungenauer Geometrie-Bestimmung mit ca. 50% Unsicherheit behaftet. Der Einschub zeigt dieselben Daten, skaliert auf gleiche Steigung oberhalb 100K.

5.3.2.1 Probe 18 ($x=0.02$)

Dieser Film besaß einen Zn-Anteil von 2%. Das Substrat war SrTiO_3 . Die Kontakte besaßen die Anordnung 3 (Abschnitt 4.2).

Bei tiefen Frequenzen $\nu < 1 \text{ MHz}$ zeigte die Leitfähigkeit dieser Probe, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie, keinerlei Frequenzabhängigkeit.

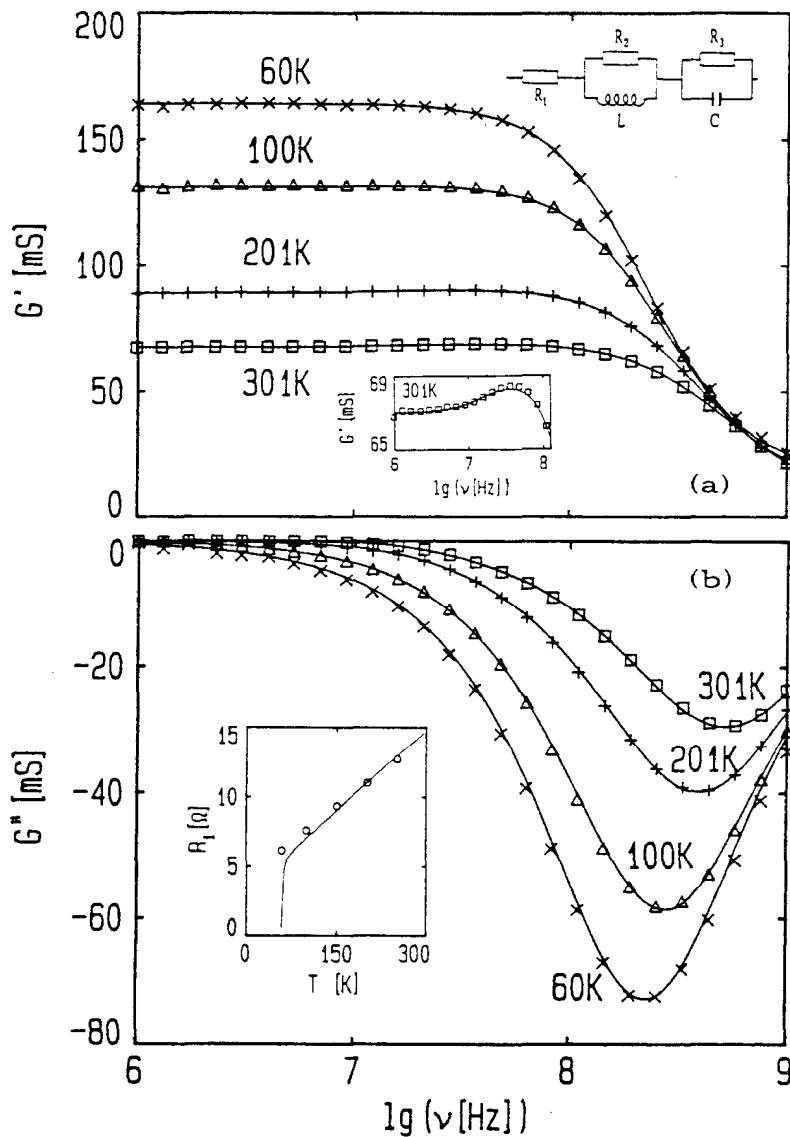


Abb. 50: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 18 (2% Zn-dotiert) in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 50(a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von $G'(\nu)$ bei 301K für $\nu < 100 \text{ MHz}$. Der Einschub in Abb. 50(b) zeigt den Fitparameter $R_1(T)$ (Kreise). Die Linie in diesem Einschub ist das Ergebnis einer Vierpunkt-messung bei 10 Hz.

$G(\nu)$ bei Radiofrequenzen $1\text{ MHz} \leq \nu \leq 1\text{ GHz}$, gemessen in Zweipunkt-Kontaktgeometrie. ist in Abb. 50 dargestellt. $G'(\nu)$ ist zunächst konstant und nimmt dann mit der Frequenz stufenartig ab. Begleitet wird dies von einem Minimum in $G''(\nu)$. Dieses induktive Verhalten ähnelt den bei "guten" undotierten Proben erhaltenen Ergebnissen (vgl. z.B. Abb. 35, Abschnitt 5.2.3.1) und konnte dort mit Schaltbild 5 beschrieben werden. Allerdings ist bei genauerer Betrachtung v.a. bei hohen Temperaturen eine leichte Zunahme von G' mit der Frequenz vor Einsetzen des erwähnten Abfalls feststellbar. Dies wird im Einschub von Abb. 50a verdeutlicht. Dieser Anstieg wurde durch Einfügung eines RC-Gliedes in dem zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit verwendeten Ersatzschaltbild erfaßt (Schaltbild 7, Abschnitt 2.4).

Die Linien in Abb. 50 sind die Ergebnisse von Fits mit diesem Schaltbild. Eine sehr gute Übereinstimmung konnte erreicht werden. Der sich hieraus ergebende Fitparameter $R_1(T)$ ist im Einschub von Abb. 50b dargestellt (Kreise). Zum Vergleich wurde $R(T)$ aus einer Vierpunktmessung bei 10Hz eingezeichnet (Linie). Bei tiefen Temperaturen kommt es zu leichten Abweichungen, die vermutlich von einer schlechten Temperaturankopplung der Probe bei der HF-Messung herrührt. Ansonsten ist eine gute Übereinstimmung festzustellen, was eine Identifikation von R_1 mit dem intrinsischen Widerstand ermöglicht. Bemerkenswert ist, daß keine Skalierung nötig war, um Vierpunkt- und Zweipunkt-Messung zur Deckung zu bringen, d.h. die Potentialverläufe bei beiden Messungen sind gleich. Der zur Induktivität parallele Widerstand R_2 ist um einen Faktor 15 größer als R_1 und nimmt ebenfalls mit T zu. Zur Interpretation von R_2 und L siehe Probe 11, Abschnitt 5.2.3.1. Die Kapazität $C(T)$ folgt dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Substrats SrTiO_3 . Dieses Verhalten von C trat auch bei einigen undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen auf. C erfaßt vermutlich sowohl die vom Substrat herrührenden, stark temperaturabhängigen kapazitiven Anteile als auch Beiträge der Kontakte - s. hierzu die Ausführungen in Abschnitt 5.2.2.1. Der vermutlich als Kontaktwiderstand zu interpretierende Widerstand R_3 ist sehr klein ($0-4\ \Omega$ bei 300K) und zeigt metallische Charakteristik mit einem Restwiderstand von ca. $0.1\ \Omega$ unterhalb 80K. Die Induktivität L ist nur schwach temperaturabhängig mit einem Mittelwert von ca. 3.9 nH .

- *Zusammenfassung:*

Diese Probe zeigt keine Anzeichen einer intrinsischen Frequenzabhängigkeit. Die

oberhalb 10 MHz zu beobachtende Frequenzabhängigkeit läßt sich vollständig durch geeignete Ersatzschaltbilder beschreiben, wobei induktive Elemente überwiegen. Der kapazitive Einfluß des Substrats ist hierbei allerdings nicht vernachlässigbar. Die Kontaktwiderstände sind sehr klein, die Kontakte liefern jedoch ebenfalls einen kapazitiven Beitrag.

5.3.2.2 Probe 17 (x=0.04)

Der Zn-Anteil dieser Probe war 4%. Das Substrat war SrTiO₃. Die Kontakte hatten die Anordnung 3 (Abschnitt 4.2). Bei Frequenzen $\nu < 1$ MHz war die Leitfähigkeit dieser Probe, gemessen in Vierpunkt-Geometrie frequenzunabhängig. Wie Abb. 51 zeigt, ähnelt die Frequenzabhängigkeit dieser Probe bei Frequenzen $\nu > 1$ MHz der von Probe 18 (vgl. Abb. 50) und kann mit demselben Ersatzschaltbild beschrieben werden. Die Fitparameter zeigen ein ähnliches Temperaturverhalten. Auch bei 4% Zn-Anteil ist also keine intrinsische Frequenzabhängigkeit festzustellen.

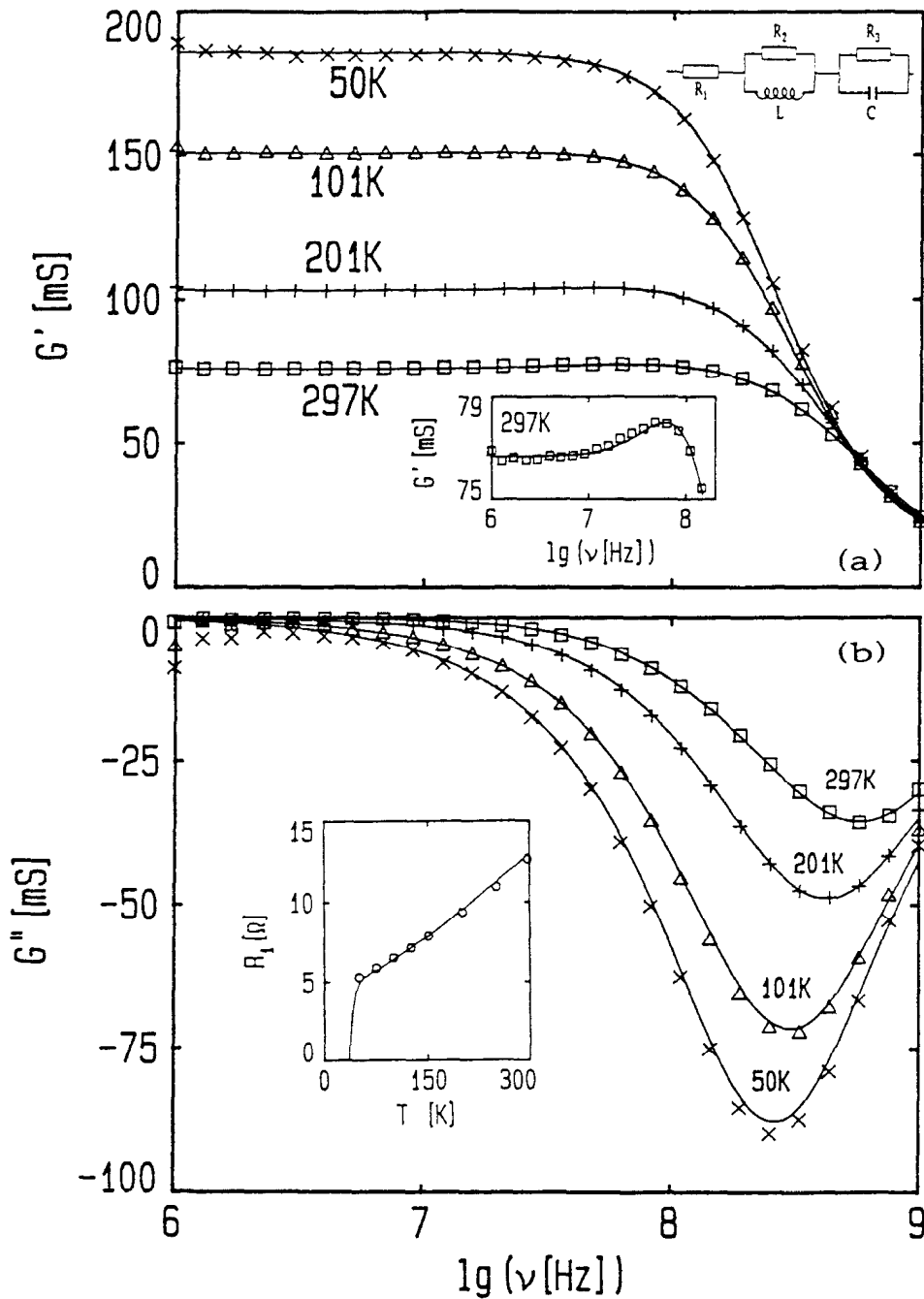


Abb. 51: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 17 (4% Zn-dotiert) in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 51(a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von $G'(\nu)$ bei 297K für $\nu \leq 100$ MHz. Der Einschub in Abb. 51(b) zeigt den Fitparameter $R_1(T)$ (Kreise). Die Linie in diesem Einschub ist das Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 10 Hz.

5.3.2.3 Probe 21 ($x=0.06$)

Diese Probe mit $x=0.06$ und SrTiO_3 als Substratmaterial besaß Kontakte der Form 5 (Abschnitt 4.2).

Auch hier trat bei Vierpunktmessungen bei Frequenzen $\nu < 1 \text{ MHz}$ keinerlei Frequenzabhängigkeit von G auf.

Die Kontaktgeometrie erlaubt eine relativ genaue Bestimmung des stromdurchflossenen Querschnitts und damit die Berechnung der Leitfähigkeit σ .

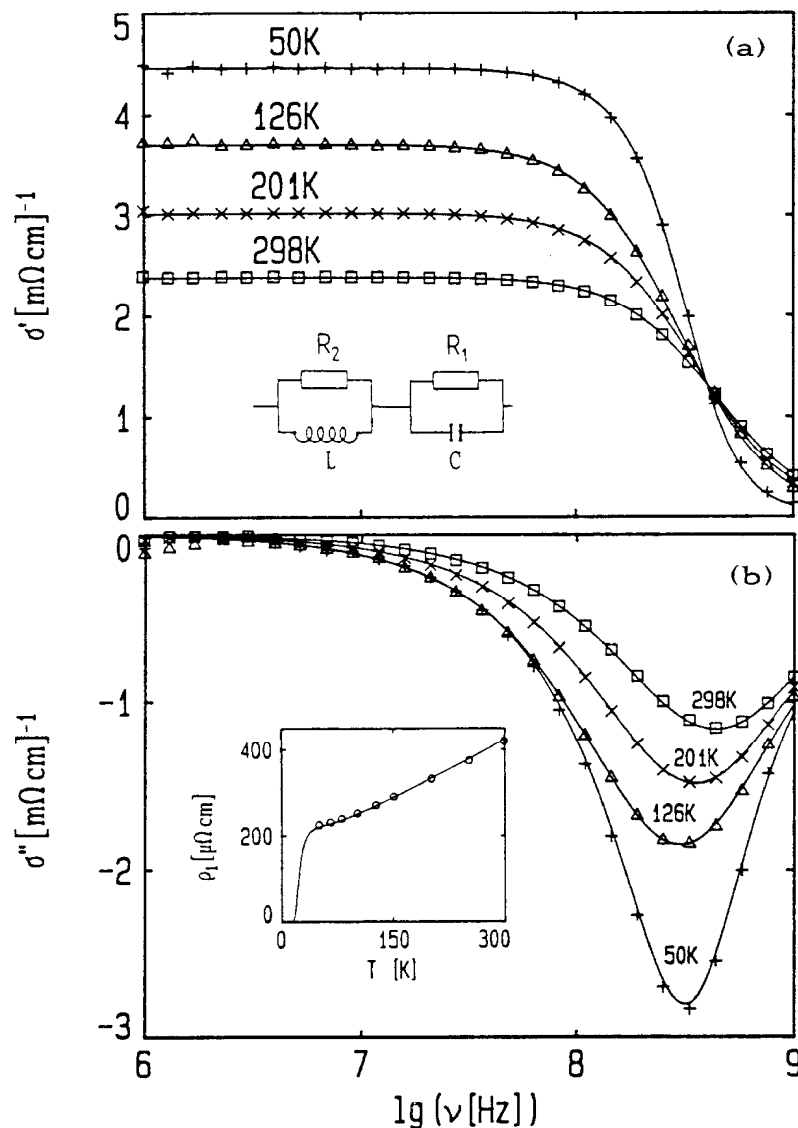


Abb. 52: Frequenzabhängigkeit des Realteils σ' (a) und des Imaginärteils σ'' (b) der Leitfähigkeit von Probe 21 (6% Zn-dotiert) in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 52(b) zeigt den geometriekorrigierten Fitparameter $\rho_1(T)$ (Kreise). Die Linie in diesem Einschub ist das Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 10 Hz.

Auch bei dieser Probe wird, wie in Abb. 52 zu erkennen, die Frequenzabhängigkeit von G' und G'' im Radiofrequenzbereich von induktiven Beiträgen dominiert. Sie läßt sich gut mit Schaltbild 8 (Abschnitt 2.4) beschreiben (Linien in Abb. 52).

Die Temperaturabhängigkeit des zum Kondensator C parallel geschalteten Widerstandes R_1 (Kreise im Einschub von Abb 52) stimmt gut mit den aus einer Vierpunktmessung bei 10 Hz ermittelten $R(T)$ der Probe überein. (Auch hier war keine Skalierung zum Ausgleich unterschiedlicher Potentialverläufe nötig). Also ist dieses Element des Ersatzschaltbildes mit dem intrinsischen Widerstand des Filmes gleichzusetzen. Die Kapazität folgt dem $\epsilon(T)$ des SrTiO_3 (s. Abschnitt 4.2) und erfaßt hier ausschließlich Beiträge des Substrats. Die Kontaktwiderstände sind vernachlässigbar klein und liefern keine kapazitiven Beiträge. Die Induktivität L ist fast temperaturunabhängig mit Werten um 2.5 (± 0.2) nH. Der zu L parallele Widerstand R_2 weist eine starke Streuung auf mit Werten zwischen 300 und 600 Ω . Zur Interpretation von R_2 siehe Probe 11, Abschnitt 5.2.3.1.

- Zusammenfassung:

Auch diese Probe mit $x=0.06$ zeigt keine Anzeichen von Hüpfleitfähigkeit. Das oberhalb 10 MHz dominierende induktive Verhalten wird von kleinen kapazitiven Beiträgen überlagert, die ausschließlich vom Substratmaterial (SrTiO_3) herrühren. Evtl. vorhandene Beiträge der Kontakte sind vernachlässigbar.

5.3.2.4 Probe 20 ($x=0.1$)

Diese Probe besaß mit $x=0.1$ den höchsten Zn-Dotierungsgrad aller untersuchten Proben und soll daher etwas ausführlicher behandelt werden. Das Substratmaterial war SrTiO_3 , und die Kontakte besaßen die Anordnung 5 (Abschnitt 4.3).

Die Frequenzabhängigkeit von σ' im gesamten zur Verfügung stehenden Frequenzbereich ist in Abb. 53 dargestellt. Die gute Übereinstimmung von Hochfrequenz- (Zweipunkt-) und Niederfrequenz- (Vierpunkt-) Messung demonstriert den bei dieser Probe erreichten sehr kleinen Kontaktwiderstand. Bei allen Temperaturen ist σ' bis zu einer Frequenz von ca. 10 MHz praktisch frequenzunabhängig. Die kleinen Abweichungen bei den tiefsten Frequenzen wer-

den von systematischen Fehlern der Vierpunkt-Meßbrücke am Rande des verfügbaren Frequenzbereiches verursacht.

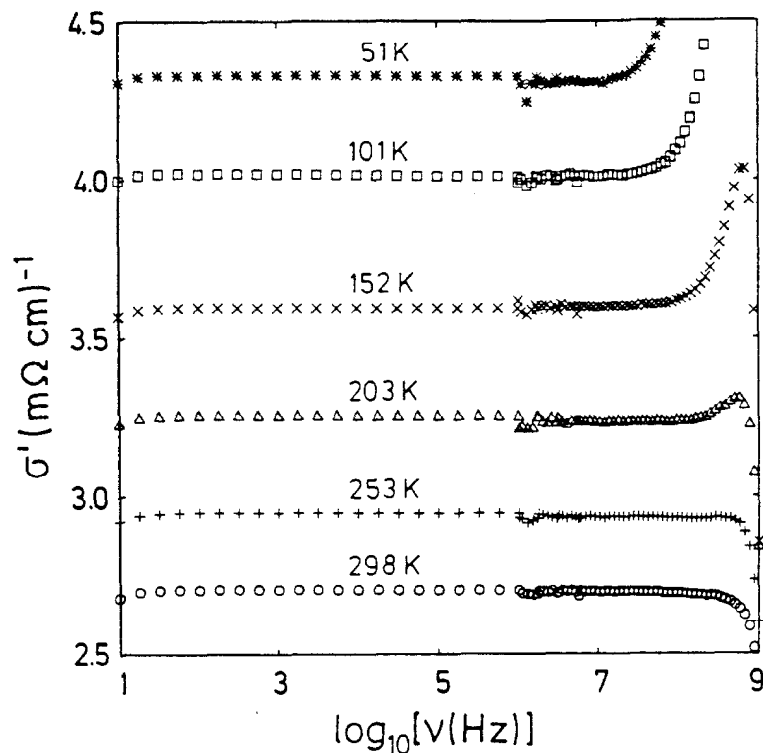


Abb. 53: Frequenzabhängigkeit des Realteils σ' der Leitfähigkeit von Probe 20 (10% Zn-dotiert, auf SrTiO_3) in halblogarithmischer Auftragung für einige Temperaturen oberhalb T_c (aus [Lu92c]). Die Messungen wurden in Vierpunkt-Kontaktgeometrie ($\nu < 10 \text{ MHz}$) und mit dem reflektometrischen Meßaufbau ($\nu > 1 \text{ MHz}$, Zweipunkt)) durchgeführt. Eine genauere Darstellung für $\nu > 10 \text{ MHz}$ liefert Abb. 54.

Die oberhalb 10 MHz auftretende Frequenzabhängigkeit von σ' und σ'' ist in Abb. 54 genauer dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb 200K zeigt $\sigma'(\nu)$ ein ausgeprägtes Maximum. Entsprechend weist $\sigma''(\nu)$ einen Nulldurchgang auf und folgt einer typischen Resonanzkurve. Dieses Verhalten tritt am stärksten bei den tiefsten Temperaturen auf.

Diese Ergebnisse sind sehr gut mit Schaltbild 9 (Abschnitt 2.4) beschreibbar (Linien in Abb. 54). Gegenüber Schaltbild 8, das bei Probe 21 Verwendung fand, fehlt der zur Spule parallel geschaltete Widerstand. Er läßt sich wegen der bei dieser Probe stärkeren kapazitiven Einflüsse nur schwer aus dem hochfrequenten Ende des durch L erzeugten Abfalls in $\sigma'(\nu)$ festlegen und wurde daher weggelassen.

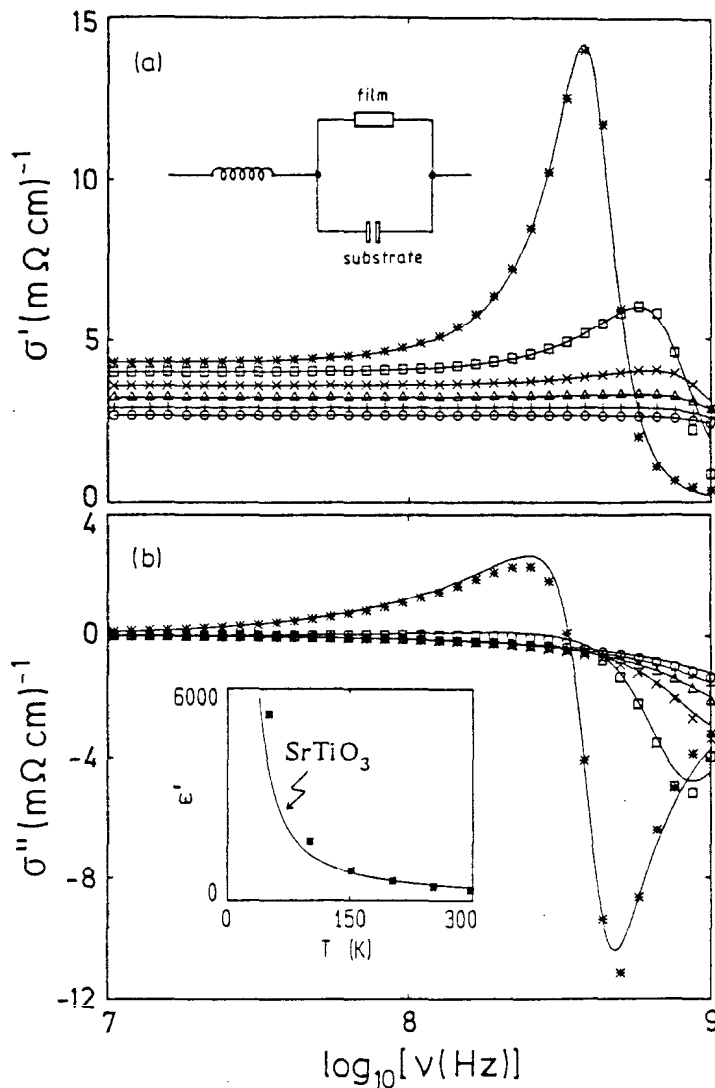


Abb. 54: Frequenzabhängigkeit ($\nu > 10$ MHz) des Realteils σ' (a) und des Imaginärteils σ'' (b) der Leitfähigkeit von Probe 20 (10% Zn-dotiert, auf SrTiO_3) in halblogarithmischer Auftragung (aus [Lu92c]). Die Temperaturen sind: 298K (○), 253K (+), 203K (△), 152K (×), 101K (□) und 51K (*). Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 54(b) zeigt das aus dem Fitparameter C errechnete $\epsilon'(T)$ (■). Die Linie in diesem Einschub zeigt $\epsilon'(T)$ von SrTiO_3 [Formel (19)].

Wie bei Probe 21 folgt die sich bei der Fitprozedur ergebende Kapazität C der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ von SrTiO_3 (Abschnitt 4.2). Dies wird im Einschub von Abb. 54b demonstriert. Die bei dieser Probe verwendete Kontaktgeometrie (Nr. 5, Abschnitt 4.2) erlaubt die Abschätzung der zur Berechnung von ϵ aus C notwendigen geometrischen Kapazität. Hierbei wurde als Plattenabstand des Kondensators der freie Abstand zwischen den aufgedampften Silberstreifen angenommen. Die Kondensatorfläche wurde mit

der Querschnittsfläche des Substrats gleichgesetzt. Das sich mit der so errechneten geometrischen Kapazität ergebende $\epsilon(T)$ (Quadrate) ist im Einschub von Abb. 54b zusammen mit $\epsilon(T)$ von SrTiO_3 (Linie) aufgetragen. Hierbei wurde $\epsilon(T)$ von SrTiO_3 nach der barretschen Formel berechnet [Sa62] - s. Abschnitt 4.2, Formel (19). Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Hieraus läßt sich schließen, daß C keinerlei Beiträge der Kontakte enthält, und diese daher hier vernachlässigbar sind.

Die Herkunft der Induktivität L läßt sich wie bei den übrigen Proben, mit diesen Messungen nicht genau aufklären. Sowohl die Zuleitungen (Pins und Leitsilber) zur Probe als auch eine Induktivität der Probe selbst sind als Ursache von L denkbar. L ist angenähert temperaturunabhängig mit einem Wert von 1.4 (± 0.1) nH.

Der Fitparameter $R(T)$ wird in Abb. 55 gezeigt, zusammen mit dem Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 10 Hz. Beide Temperaturverläufe stimmen gut überein.

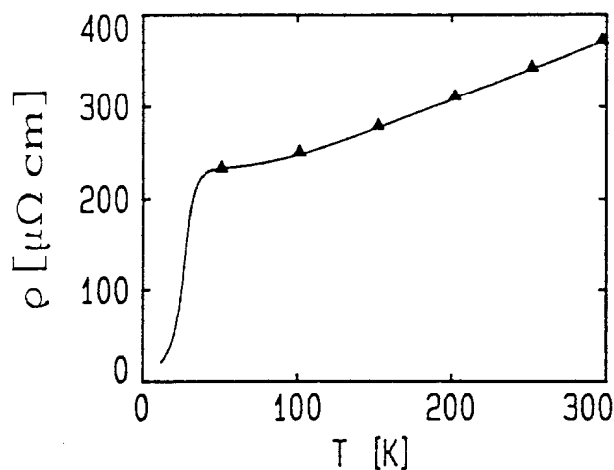


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit des geometriekorrigierten Fitparameters ρ aus Fits an $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ von Probe 20 mit Ersatzschaltbild 9 (Dreiecke). Die Linie ist das Ergebnis einer Vierpunkt-Messung bei 10 Hz.

- *Zusammenfassung:*

Auch diese Probe mit dem höchsten untersuchten Zn-Dotierungsgrad ($x=0.01$) besitzt keine intrinsische Frequenzabhängigkeit von G. Die oberhalb 10 MHz festgestellte Frequenzabhängigkeit läßt sich auf Einflüsse des Substrates (SrTiO_3) und der Induktivität der Zuleitungen und/oder der Probe selbst zurückführen. Eventuelle Beiträge der Kontakte sind vernachlässigbar klein.

5.3.2.5 Probe 23 ($x=0.04$)

Im Gegensatz zu den bisher behandelten $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ -Proben wurde bei diesem Film mit $x=0.04$ MgO als Substratmaterial verwendet. Die Kontakte besaßen die Anordnung 5 (Abschnitt 4.2).

Die Temperaturabhängigkeit von R , gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie, zeigt Abb. 56 für 30 Hz und 3 MHz. Ein rein metallisches Verhalten oberhalb T_C ist festzustellen. Auffällig ist die negative Krümmung $\partial^2 R / \partial T^2$ unterhalb 200K. T_C liegt bei ca. 72K. Dies erscheint zu hoch im Vergleich mit in der Literatur berichteten Werten [Ja88, To90b, Ag91]. Mögliche Erklärungen für dieses hohe T_C sind eine abweichende Zn-Konzentration und/oder eine inhomogene Verteilung des Zn. Die Übereinstimmung der beiden in Abb. 56 enthaltenen Kurven weist auf einen frequenzunabhängigen Widerstand und Leitwert hin.

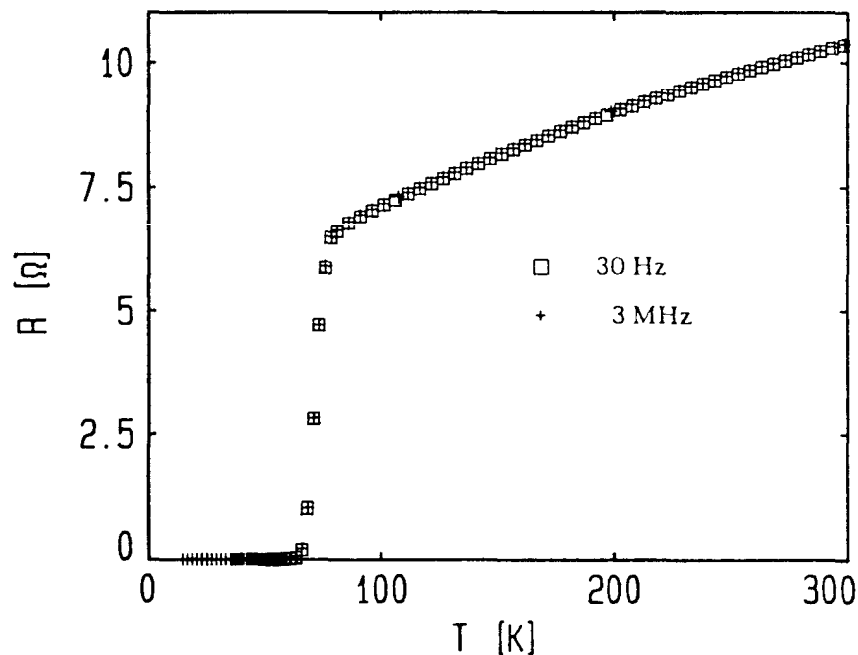


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 23 (4% Zn-dotiert, auf MgO) für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

Dies wird auch in Abb. 57 deutlich, wo $\sigma'(\nu)$ für den gesamten Frequenzbereich gezeigt ist. Bis 10 MHz ist $\sigma'(\nu)$ fast frequenzunabhängig. Die Abweichungen bei den tiefsten Frequenzen sind wieder auf systematische Fehler der Meßbrücke zurückzuführen. Vierpunkt- ($\nu < 1$ MHz) und Zweipunktmessung ($\nu > 1$

MHz) schließen gut aneinander an, was auf sehr kleine Kontaktwiderstände hinweist.

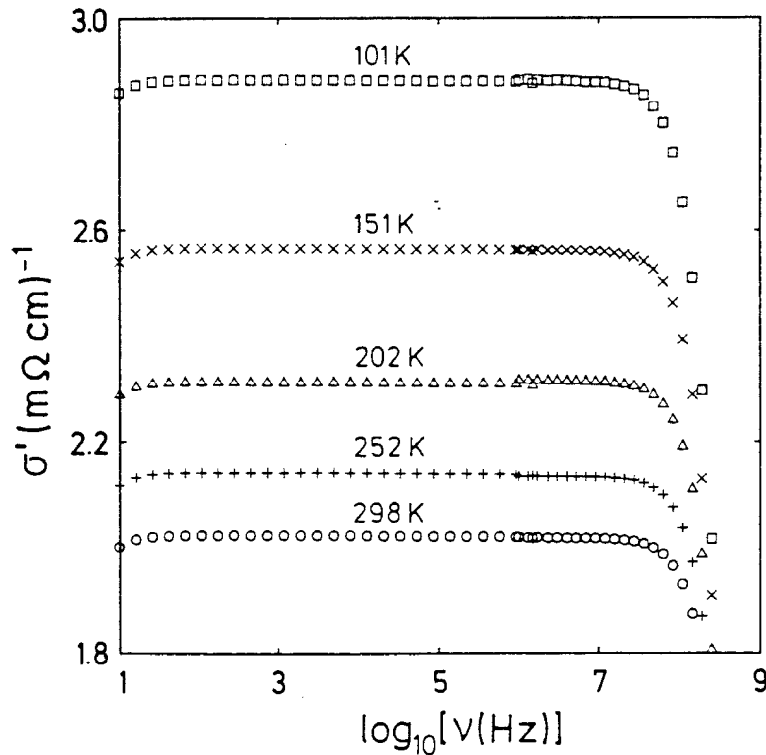


Abb. 57: Frequenzabhängigkeit des Realteils σ' der Leitfähigkeit von Probe 23 (4% Zn-dotiert, auf MgO) in halblogarithmischer Auftragung für einige Temperaturen oberhalb T_c (aus [Lu92c]). Die Messungen wurden in Vierpunkt-Kontaktgeometrie ($\nu < 10$ MHz) und mit dem reflektometrischen Meßaufbau ($\nu > 1$ MHz, Zweipunkt)) durchgeführt. Eine genauere Darstellung für $\nu > 10$ MHz liefert Abb. 58.

$\sigma'(\nu)$ und $\sigma''(\nu)$ oberhalb 10 MHz sind in Abb. 58 genauer dargestellt. Die auftretende Frequenzabhängigkeit entspricht genau dem schon bei den undotierten Proben 11, 15 und 16 gefundenen Verhalten und läßt sich wie dort gut mit Schaltbild 5 beschreiben (Linien). Der Einschub in Abb. 5.47a zeigt die gute Übereinstimmung des so erhaltenen $\rho_1(T)$ (Sterne) mit dem Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 10 Hz (Linie).

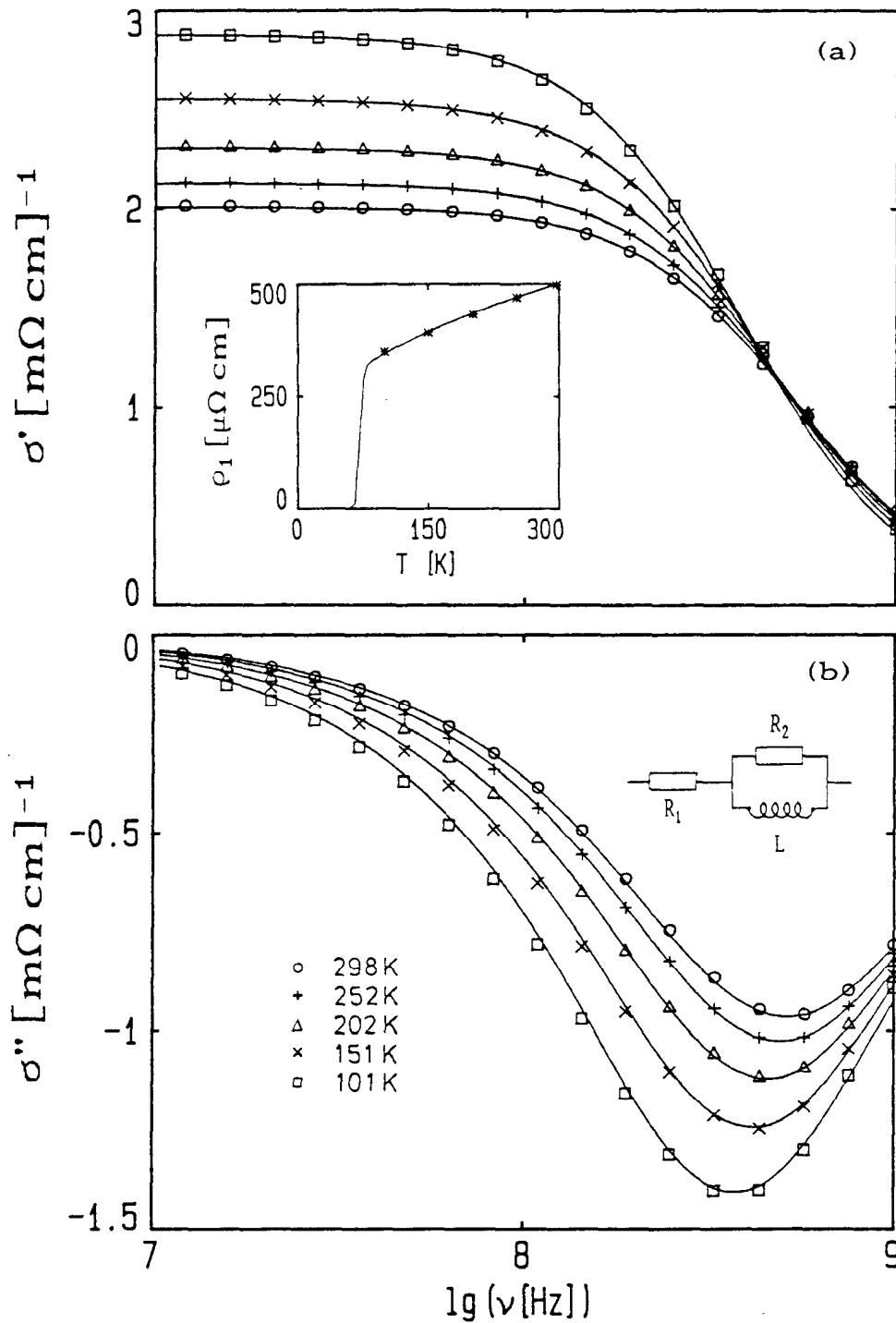


Abb. 58: Frequenzabhängigkeit ($\nu > 10 \text{ MHz}$) des Realteils σ' (a) und des Imaginärteils σ'' (b) der Leitfähigkeit von Probe 23 (4% Zn-dotiert, auf MgO) in halblogarithmischer Auftragung. Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 58(a) zeigt das aus dem Fitparameter R_1 errechnete $\rho_1(T)$ (Sterne) zusammen mit dem Ergebnis einer Vierpunkt-Messung bei 10 Hz (Linie).

- Zusammenfassung:

Auch dieser auf MgO aufgebrachte Film mit $x=0.04$ besitzt keinerlei intrinsische Frequenzabhängigkeit. Das Frequenzverhalten bei $\nu > 1$ MHz ähnelt dem von undotierten Proben hoher Qualität und wird von ausschließlich induktiven Beiträgen dominiert. Der Einfluß der Kontakte und von MgO als Substratmaterial ist vernachlässigbar.

5.3.3 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$

5.3.3.1 Probe 24 ($x=0.15$)

Das Substrat dieses Filmes mit 15% Ni-Anteil war LaGaO_3 . Die Kontakte besaßen die Anordnung 5 (Abschnitt 4.2).

Abbildung 59 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei 30 Hz und 3 MHz, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie. Wie erwartet, weicht $R(T)$ bei tiefen Temperaturen deutlich von einem linearen Verhalten ab. $T_{c,\text{mid}}$ liegt bei ca. 62K. Beide Kurven stimmen genau überein, eine Frequenzabhängigkeit liegt nicht vor.

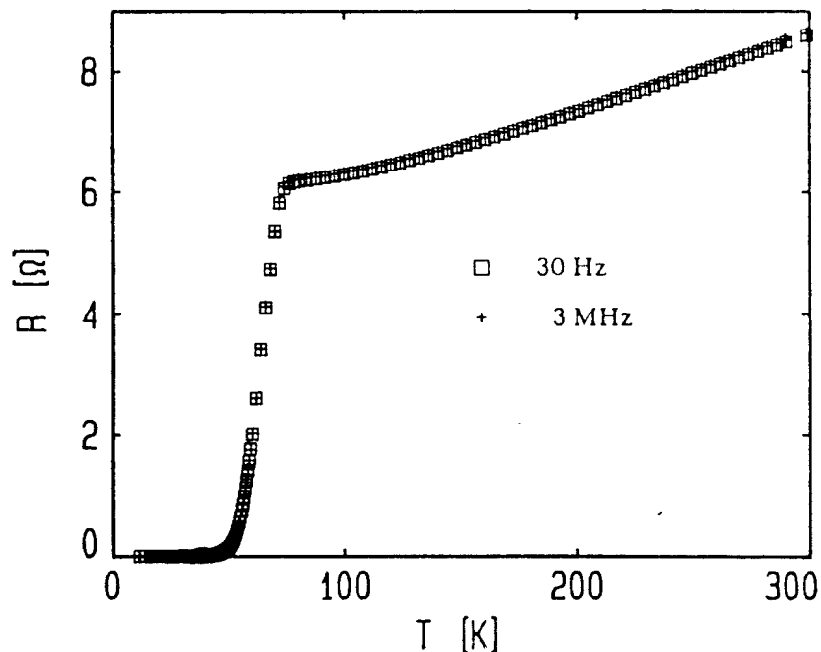


Abb. 59: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Probe 24 (15% Ni-dotiert) für zwei Frequenzen, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie.

Die Frequenzabhängigkeit von σ' und σ'' oberhalb 1 MHz, gemessen in Zweipunkt-Kontaktgeometrie, zeigt Abb. 60. Es ergibt sich das von undotierten Proben bekannte Verhalten, das sich mit Schaltbild 5 gut beschreiben lässt (Linien in Abb. 60). Der Einschub in Abb. 60 zeigt das resultierende $\rho_1(T)$ (Quadrate), das sich in guter Übereinstimmung mit $\rho(T)$ aus einer Vierpunktmessung bei 30 Hz (Linie) befindet. Auch diese Ni-dotierte Probe weist also keine intrinsische Frequenzabhängigkeit auf.

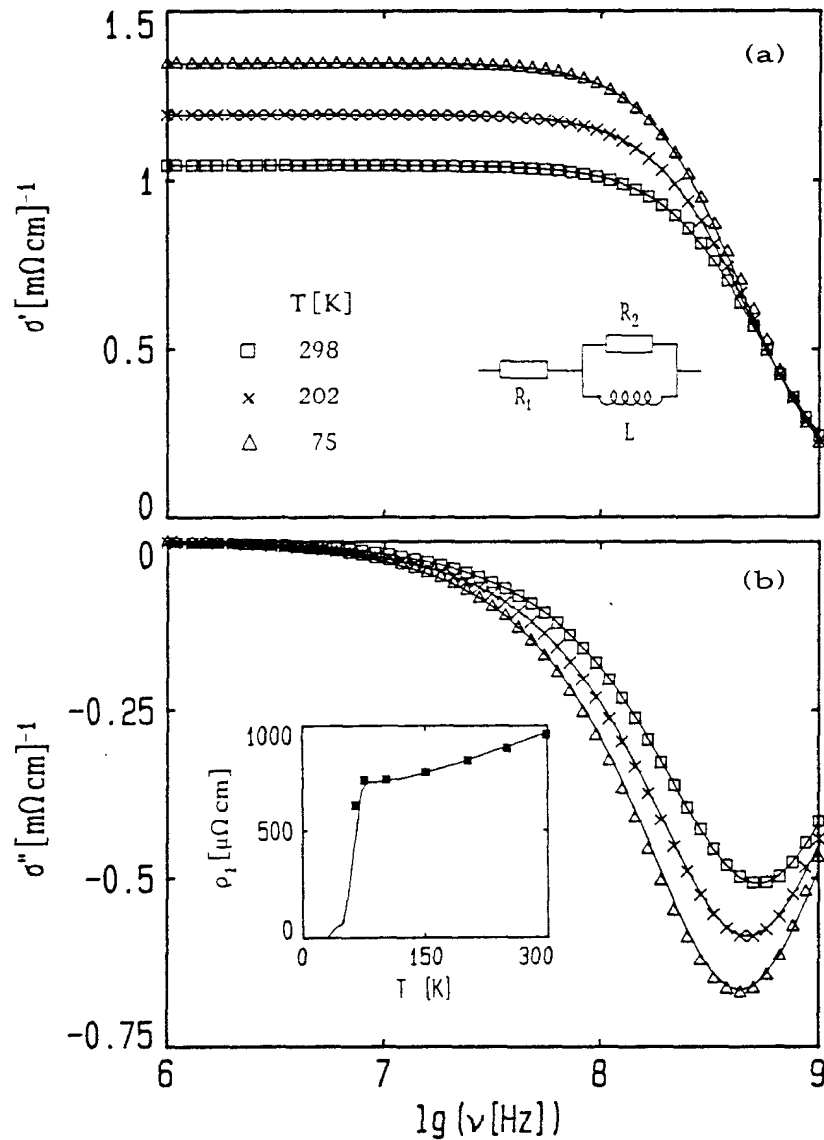


Abb. 60: Frequenzabhängigkeit des Realteils σ' (a) und des Imaginärteils σ'' (b) der Leitfähigkeit von Probe 24 (15% Ni-dotiert) in halblogarithmischer Darstellung für einige Temperaturen oberhalb T_c . Die Linien sind Fits mit dem eingezeichneten Ersatzschaltbild. Der Einschub in Abb. 60(b) zeigt den geometriekorrigierten Fitparameter $\rho_1(T)$ (Quadrate). Die Linie in diesem Einschub ist das Ergebnis einer Vierpunktmessung bei 30 Hz.

5.3.4 Zusammenfassung dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Untersucht wurden $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ -Filme mit $0.02 \leq x \leq 0.1$ und ein Film der Zusammensetzung $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15})_3\text{O}_7$. Keine dieser Proben zeigte Anzeichen einer intrinsischen Frequenzabhängigkeit im normalleitenden Zustand. Somit läßt sich Hüpfleitfähigkeit als dominierender Leitungsprozess in Zn-dotiertem und bedingt auch in Ni-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ausschließen.

Die oberhalb ca. 10 MHz bei den Zweipunktmessungen auftretenden Frequenzabhängigkeiten von G' und G'' können durchweg auf nicht-intrinsische Effekte zurückgeführt werden.

5.4 Leitfähigkeit bei $T < T_c$

5.4.1 Vorbemerkungen

In diesem Abschnitt soll die intrinsische Leitfähigkeit im supraleitenden Bereich näher vorgestellt werden. Das Substratmaterial SrTiO_3 zeigt bei tiefen Temperaturen starke Einflüsse auf die Meßergebnisse. Dies äußert sich im Auftreten von Resonanzen oder starken kapazitiven Beiträgen und ist auf den hohen Wert und die starke Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante dieses Materials bei tiefen Temperaturen zurückzuführen [Sa62].

Daher beschränke ich mich im folgenden auf Proben mit anderen Substratmaterialien. Dies sind die Proben Nr. 16 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), 23 ($\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04})_3\text{O}_7$) und 24 ($\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_3\text{O}_7$), deren Verhalten im normalleitenden Bereich in den Abschnitten 5.2.3.4, 5.3.2.5 und 5.3.3.1 bereits behandelt wurde.

5.4.2 Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und der Reaktanz von Probe 16 wurde bereits in Abb. 46 gezeigt. Das Verhalten unterhalb T_c ist in den Einschüben dargestellt, wobei statt der Reaktanz X die Induktivität $L = X/2\pi\nu$ aufgetragen wurde. Man erkennt einen deutlichen Einfluß der Frequenz auf $R(T)$ und $L(T)$. R zeigt eine klare Zunahme mit der Frequenz. Die Induktivität weist einen schmalen Peak bei T_c auf.

Die aus R und X berechnete Temperaturabhängigkeit der komplexen Leitfähigkeit zeigt Abb. 61 für einige Frequenzen zwischen 360Hz und 1GHz. Die linke Spalte zeigt den Realteil σ' , die rechte Spalte den Imaginärteil σ'' . Die Messungen bis 3.86MHz (a,b) wurden in Vierpunkt-Kontaktgeometrie durchgeführt. Kurz unterhalb T_c ergibt sich ein Maximum in σ' . Mit zunehmender Frequenz nimmt die Höhe des Maximums ab und verschwindet schließlich ganz bei einigen 100MHz. Für tiefe Temperaturen nähert sich σ' einem konstanten Restwert, der mit der Frequenz abnimmt. σ'' ist oberhalb T_c klein und nähert sich nach einem starken Abfall bei T_c mit abnehmender Temperatur einem konstanten negativen Wert, dessen Betrag mit der Frequenz abnimmt.

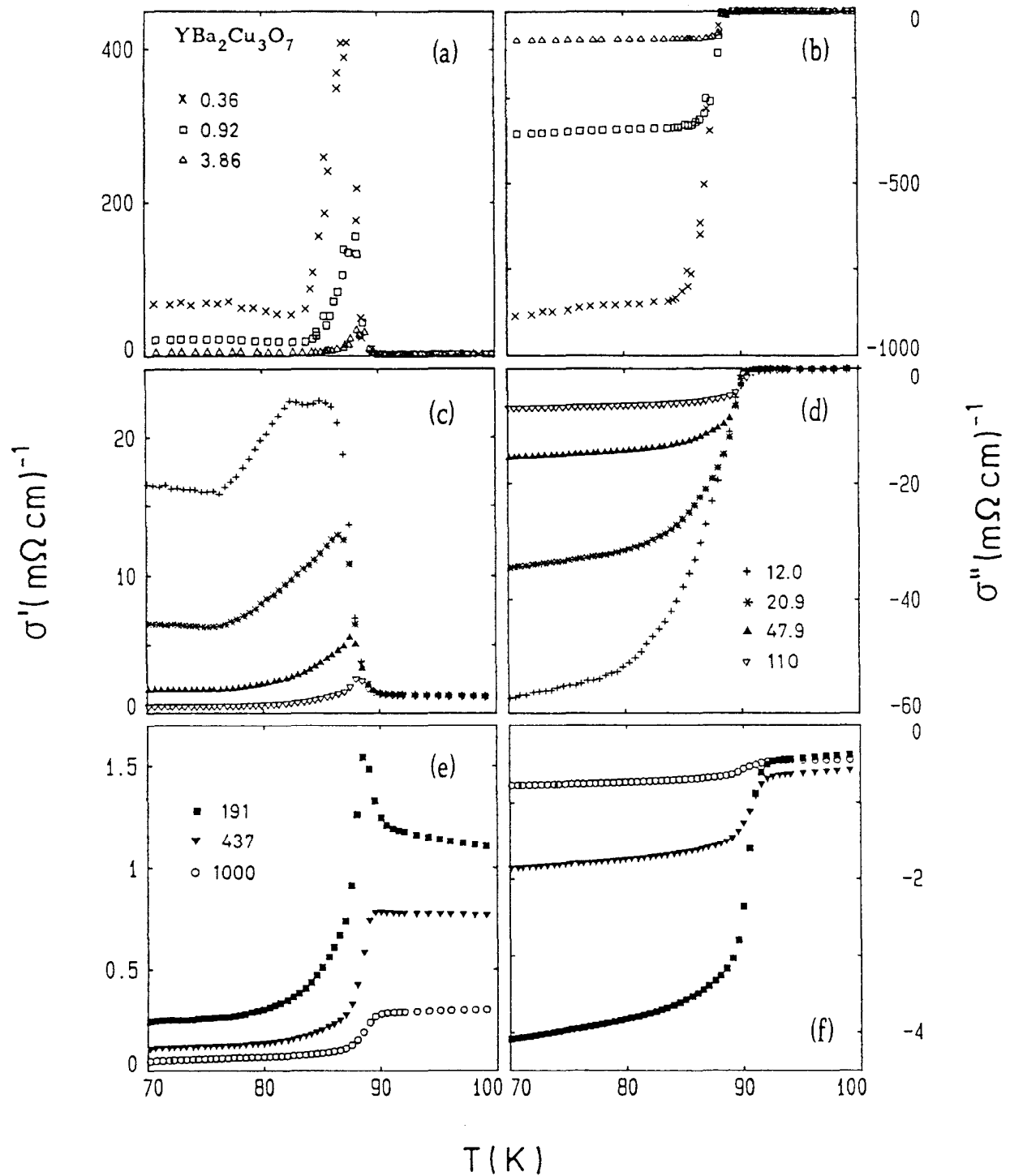


Abb. 61: Realteil σ' (a, c, e) und Imaginärteil σ'' (b, d, f) der Leitfähigkeit von Probe 16 (undotiert) gegen Temperatur für verschiedene Frequenzen (angegeben in MHz). Die Messungen wurden in Vierpunkt- (a,b) und in Zweipunkt-Kontaktgeometrie (c-f) durchgeführt.

Ein ähnliches Temperaturverhalten der Leitfähigkeit wurde auch für Probe 23 gefunden, die mit 4% Zn dotiert war (Abb. 62). Auch hier wurde für tiefe Frequenzen ($\nu < 1.5 \text{ MHz}$) die Vierpunkt-Kontaktgeometrie verwendet (a,c).

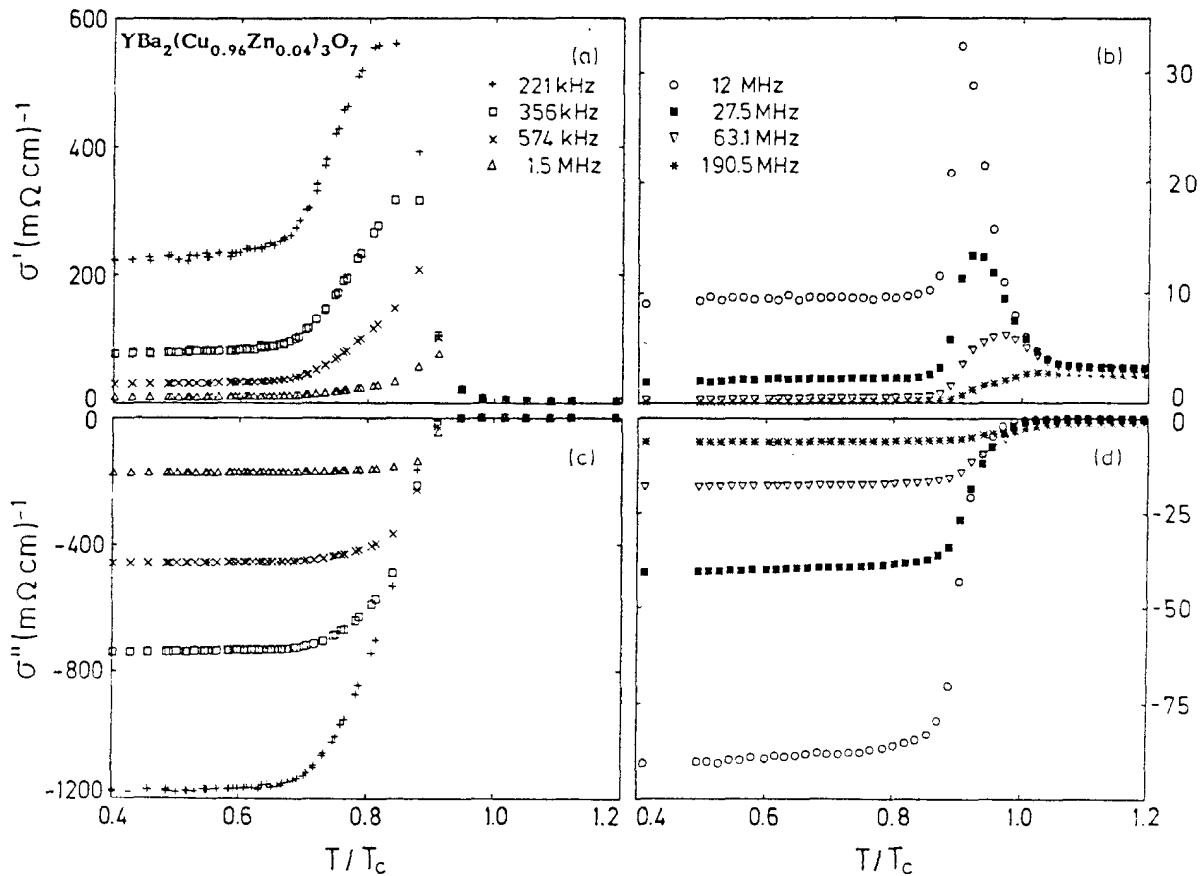


Abb. 62: Realteil σ' (a, b) und Imaginärteil σ'' (c, d) der Leitfähigkeit von Probe 23 (4% Zn-dotiert) gegen Temperatur für verschiedene Frequenzen. Die Messungen wurden in Vierpunkt- (a, c) und in Zweipunkt-Kontaktgeometrie (b, d) durchgeführt.

Auch Probe 24 mit der Zusammensetzung $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_3\text{O}_7$ zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit von σ' und σ'' (Abb. 63). Abb. 63(a) und (c) enthalten die Ergebnisse der Vierpunkt-Messung, (b) und (d) die der Zweipunkt-Messung.

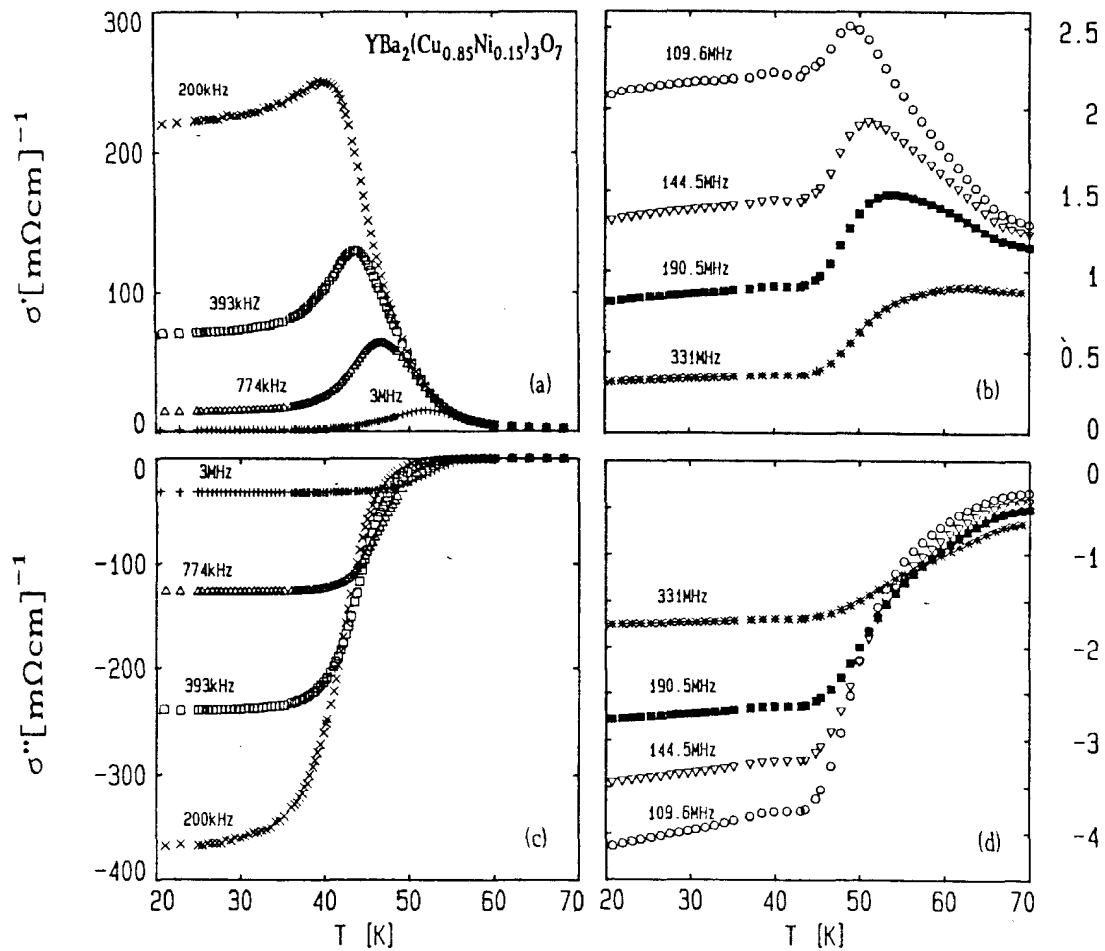


Abb. 63: Realteil σ' (a, b) und Imaginärteil σ'' (c, d) der Leitfähigkeit von Probe 24 (15% Ni-dotiert) gegen Temperatur für verschiedene Frequenzen. Die Messungen wurden in Vierpunkt- (a, c) und in Zweipunkt-Kontaktgeometrie (b, d) durchgeführt.

Abb. 64 demonstriert die Abhängigkeit der Peakhöhe vom Dotierungsgrad. Aufgetragen ist $\sigma'(T)$ bei 1.5MHz, gemessen in Vierpunkt-Kontaktgeometrie. Mit steigendem Dotierungsgrad nimmt die Höhe des Peaks ab, seine Breite nimmt zu.

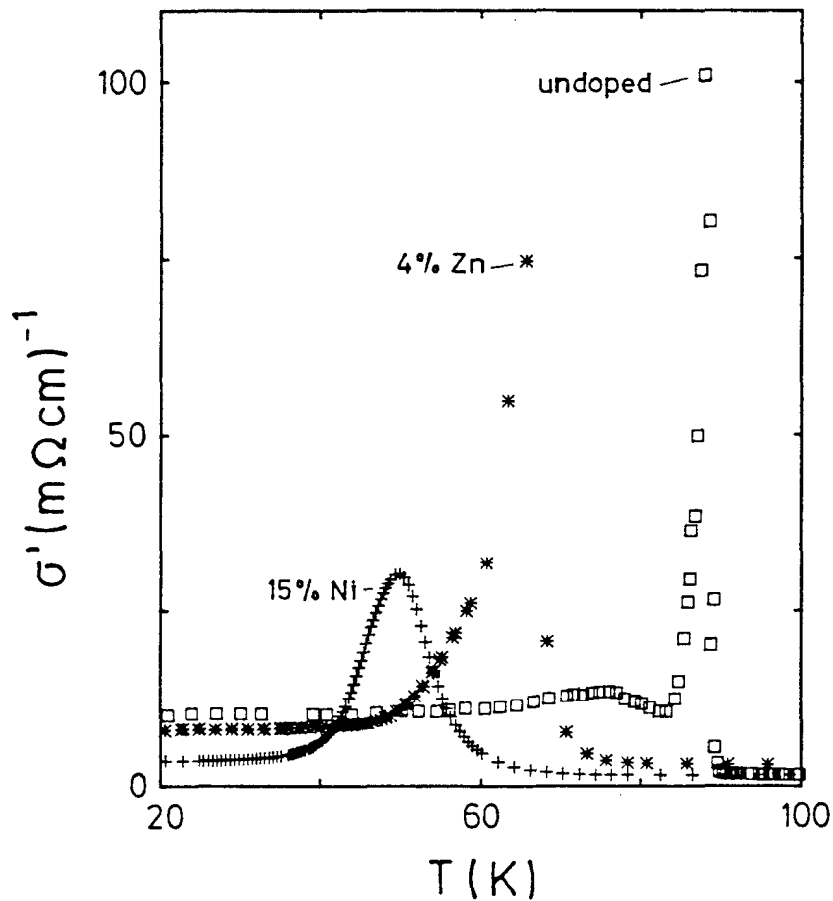


Abb. 64: Temperaturabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit σ' bei 1.5 MHz (Vierpunkt-Messungen) für drei unterschiedlich dotierte Proben.

Die Frequenzabhängigkeit von G' und $|G''|$ der undotierten Probe ist in Abb. 65 doppellogarithmisch aufgetragen. (Da G'' negativ ist, wird $\lg |G''|$ gezeigt.) Im normalleitenden Bereich (Dreiecke) erkennt man das schon in Abschnitt 5.2.3 demonstrierte Verhalten. Bis ca. 100 MHz ist G' frequenzunabhängig, daran schließt ein durch die Induktivität der Probe verursachter Abfall an. Dies wird von einem Maximum in $G''(\nu)$ begleitet. Als typisch für den supraleitenden Bereich ist die Frequenzabhängigkeit bei 21K dargestellt. Die Messungen bei tiefen Frequenzen wurden sowohl in Vierpunkt- (Kreise) als auch in Zweipunkt-Kontaktgeometrie (Kreuze) durchgeführt. In beiden Frequenzbereichen ist ein kontinuierlicher Abfall von G' mit der Frequenz festzustellen. Bei beiden Zweipunktmessungen nähert sich G' für abnehmende Frequenzen einem Sättigungswert, während das aus der Vierpunkt-Messung ermittelte G' weiter ansteigt. (Unterhalb 1kHz wird hier die Streuung wegen der hohen G' -Werte sehr groß). Insgesamt ist die Steigung etwas kleiner als -1. Der Betrag des

Imaginärteils G'' (Abb. 65b) nimmt bei der Vierpunkt-Messung linear mit der Frequenz ab (Kreise). Bei der Hochfrequenz-Messung (Quadrate) ergibt sich im wesentlichen ebenfalls ein linearer Abfall. Bei ca. 3 MHz ist allerdings ein Maximum zu beobachten, das mit der andeutungsweisen Annäherung von $G'(v)$ an einen Sättigungswert bei einigen MHz korrespondiert. Auch $G''(v)$ aus der Zweipunkt-Niederfrequenzmessung weist ein solches Maximum auf (Kreuze).

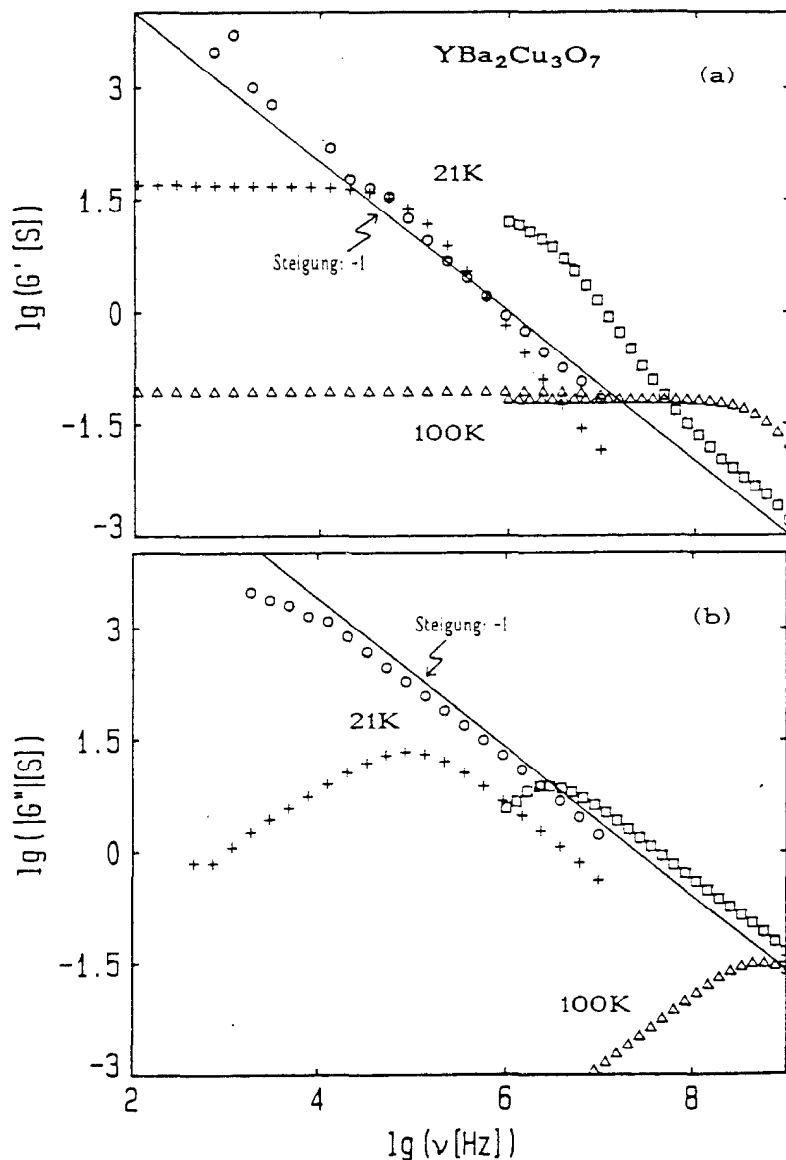


Abb. 65: Frequenzabhängigkeit des Realteils G' (a) und des Imaginärteils G'' (b) des Leitwertes von Probe 16 bei 100K (Dreiecke) und 21K (doppellogarithmische Auftragung). Im Niederfrequenz-Bereich unterhalb T_c wurden sowohl eine Vierpunkt- (Kreise) als auch eine Zweipunktmessung (Kreuze) durchgeführt. Die Linien demonstrieren eine Steigung von -1.

Die Frequenzabhängigkeit von Probe 23 (4% Zn-dotiert) zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten, allerdings treten um ca. 50 kHz deutliche Abweichungen von einer Geraden auf (Abb. 66). Bei der Ni-dotierten Probe ist die Streuung bei tiefen Frequenzen sehr groß, weshalb hier auf eine Darstellung der Frequenzabhängigkeit verzichtet wurde.

In allen Fällen stimmen Hoch- und Niederfrequenzmessungen bei $T < T_c$ nur qualitativ überein. Vergleicht man die beiden Zweipunktmessungen in Abb. 65 (Kreuze und Quadrate), erscheint $G'(v)$ aus der Hochfrequenzmessung um ca. 1.5 Dekaden zu höheren Frequenzen verschoben.

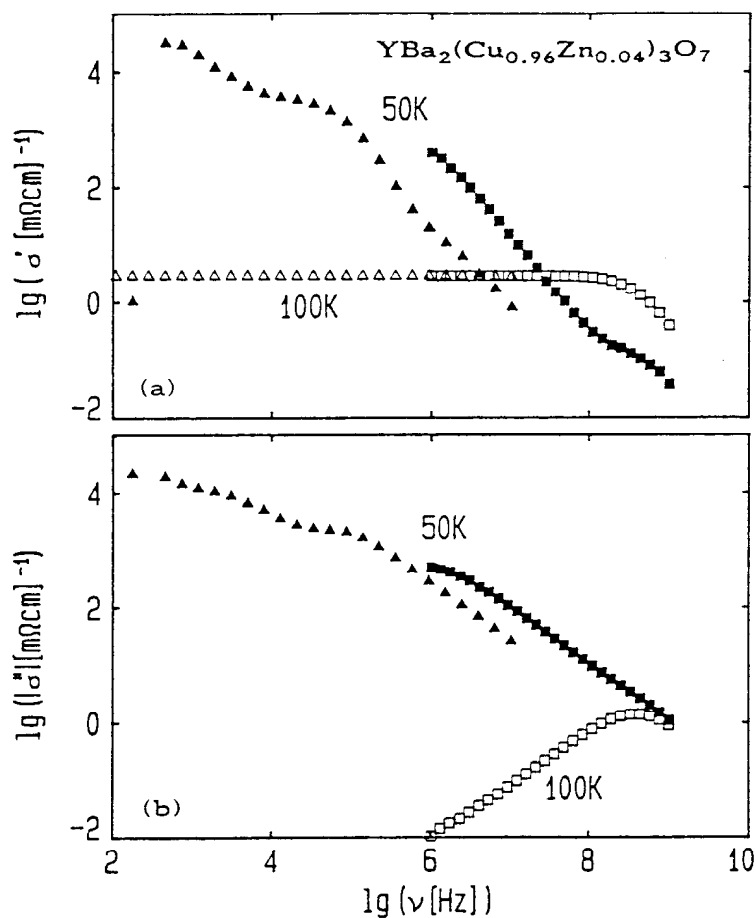


Abb. 66: Frequenzabhängigkeit des Realteils σ' (a) und des Imaginärteils σ'' (b) der Leitfähigkeit von Probe 23 bei 100K (Dreiecke) und 50K (doppellogarithmische Auftragung). Die Messungen im Niederfrequenz-Bereich (Dreiecke) wurden in Vierpunkt-Kontaktgeometrie durchgeführt.

5.4.3 Diskussion

Ein Maximum in $\sigma'(T)$, wie es hier gefunden wurde, wurde bereits mehrfach bei Mikrowellen und optischen Frequenzen in den Hoch- T_c -Supraleitern $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Ni88, Ko90, Ko91, Kl91, Mi91b, Nu91, Kl92] und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [Ho88, Mi90a, Ho91a] beobachtet. Einige neuere Arbeiten identifizieren dieses Maximum mit dem von der BCS-Theorie vorhergesagten sogenannten Kohärenz-Peak [Ho91a, Kl92] (s. Abschnitt 2.3.2). Allerdings wird ein solcher Peak auch in der Temperaturabhängigkeit der NMR-Relaxationsrate erwartet, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden [s. z.B. Wa87, Ha89a, Wa91]. Verschiedene alternative Erklärungsmöglichkeiten wurden vorgeschlagen, so z.B. die marginale Fermi-Flüssigkeits-Theorie (MFF) [Nu91, Ni91] und die Eliashberg-Theorie [Ma91a], die eine Erweiterung der BCS-Theorie für den Fall der starken Kopplung darstellt (Abschnitt 2.3.2). Auch wurde gezeigt, daß Fluktuationseffekte des Ordnungsparameters [Ho91c] oder eine Verteilung von Übergangstemperaturen [Ol91, Ol92] ein solches Maximum erzeugen können.

Bei den hier präsentierten Messungen wird der Peak bei hohen Frequenzen (einige 100 MHz) unterdrückt. Dies scheint im Widerspruch mit den oben erwähnten Beobachtungen bei höheren Frequenzen zu stehen. Allerdings handelt es sich dort konzeptionsbedingt um kontaktfreie Meßmethoden, während hier zumindest die Induktivität der Kontakte beiträgt. Dies kann zusammen mit der Induktivität des Films bei hohen Frequenzen zu einer Absenkung von σ' und somit zur Unterdrückung des Peaks führen.

Zunächst sollen die Daten im Lichte der BCS-Theorie betrachtet werden. Die BCS-Theorie macht recht einfache Aussagen über die Temperaturabhängigkeit von σ'' (Formel 18, Abschnitt 2.3.2). Nimmt man die Gültigkeit der BCS-Theorie für die Hoch- T_c -Supraleiter an, läßt sich somit aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von σ'' die Temperaturabhängigkeit der Energielücke des Supraleiters $\Delta(T)$ berechnen. Das Ergebnis der numerisch durchgeführten Rechnung ist in Abb. 67 dargestellt. σ_n wurde hier als freier Parameter gewählt. Zusätzlich ist das von der BCS-Theorie vorausgesagte $\Delta(T)$ [Mü59] aufgetragen (Kreise). Nahe T_c zeigt die errechnete Energielücke eine stärkere Temperaturabhängigkeit, als von der BCS-Theorie vorhergesagt. Eine Sättigung tritt schon bei ca. $T/T_c < 0.8$ auf. Dieses Verhalten korrespondiert mit den Ergebnissen von Messungen der Infrarot-Leitfähigkeit, die auf ein über große Temperaturbereiche konstantes Δ schließen lassen [Co91a].

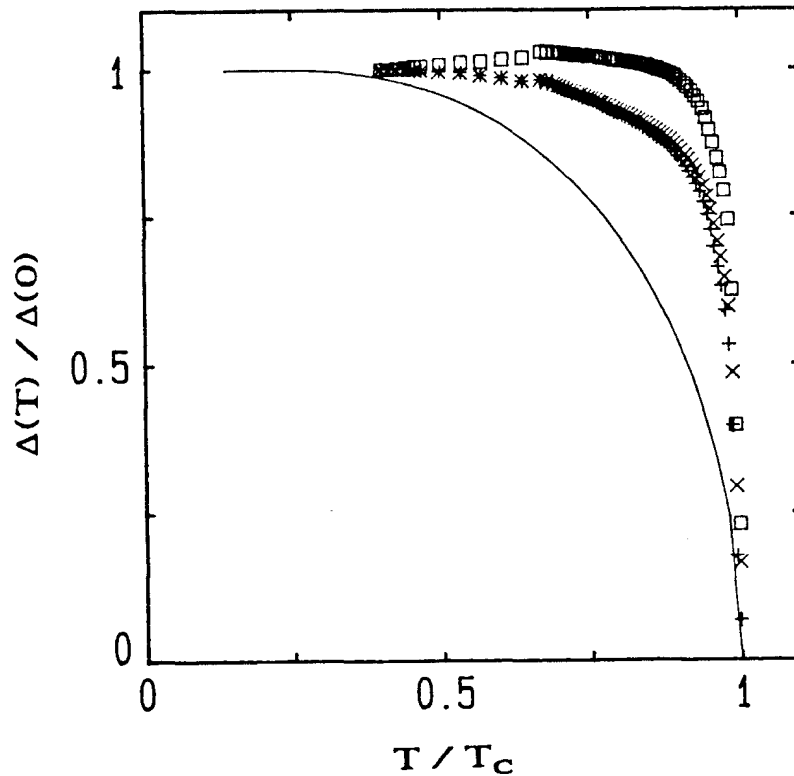


Abb. 67: Temperaturabhängigkeit der Energielücke Δ , bezogen auf den Wert bei $T=0K$. $\Delta(T)$ wurde aus $\sigma''(T)$ bei 47.9 MHz nach Formel (18) numerisch berechnet. Für G_n wurde angenommen: 10^{-5} (\square), 10^{-6} (\times) und 10^{-8} ($+$). Die Linie zeigt die BCS-Vorhersage für $\Delta(T)$ (nach [Mü59]).

Die in Abb. 65 dargestellte Frequenzabhängigkeit von G'' der undotierten Probe aus der Vierpunktmessung stimmt gut mit der aus Formel 18 folgenden Proportionalität zu ω^{-1} überein. Das bei der Hochfrequenzmessung bei Frequenzen unterhalb ca. 3 MHz zu beobachtende Abknicken korrespondiert mit der Annäherung an einen Sättigungswert in $G'(\nu)$ (Abb. 65a). Hier wird ein weiterer Anstieg von G' durch den in Serie geschalteten Kontaktwiderstand verhindert, der hier nicht wie im normalleitenden Bereich vernachlässigt werden kann. Dasselbe gilt für das bei der Niederfrequenz-Zweipunktmessung zu beobachtende Maximum in $G''(\nu)$. Der Effekt der Kontakte wird besonders deutlich beim Vergleich von $G'(\nu)$ aus der Zweipunkt- und der Vierpunktmessung bei tiefen Frequenzen. Der Kontaktwiderstand läßt sich hieraus zu ca. 20m Ω abschätzen.

Im Gegensatz zu $G''(\nu)$ befindet sich die Frequenzabhängigkeit von G' nicht in Übereinstimmung mit der BCS-Theorie. Aus der Vierpunktmessung läßt sich ein etwas stärkerer Abfall als ν^{-1} für G' ableiten. Nach der BCS-Theorie wäre

jedoch eine logarithmische Divergenz von G' mit abnehmender Frequenz zu erwarten [Sc64].

Die Abweichungen zwischen Hoch- und Niederfrequenzmessungen, die besonders bei $G'(v)$ auftreten, lassen sich nur schwer aufklären. Im normalleitenden Bereich stimmen die Messungen in den beiden Frequenzbereichen weit besser überein (Dreiecke in Abb. 65). Dies erschwert eine Erklärung mit unterschiedlichen Potentialverläufen bei beiden Kontaktierungsarten, sofern man gleiche Potentialverläufe im normal- und im supraleitenden Bereich annimmt. Wahrscheinlicher als Ursache ist eine bei beiden Messungen unterschiedliche Induktivität, aufgrund durch die Kontaktierung verursachter extrinsischer Beiträge zu L .

Im Rahmen der Eliashberg-Theorie, d.h. im Grenzfall starker Elektron-Phonon Kopplung, ergibt sich ebenfalls ein Abfall von σ' mit der Frequenz, wie kürzlich gezeigt wurde [Ma91a]. Allerdings wird dieser Abfall mit zunehmender Kopplungsstärke schwächer und verschwindet schließlich ganz. Ein quantitativer Vergleich mit den Meßergebnissen scheitert an der großen Zahl von unbekanntem Parametern, die zur Berechnung von σ nötig sind. Auch die MFF-Theorie sagt ein mit der Frequenz abnehmendes σ' voraus [Ni91, Nu91]. Auch hier sind quantitative Aussagen schwierig.

Die Zn- (Abb. 66) und auch die Ni-dotierte Probe (hier nicht dargestellt) weisen ein qualitativ ähnliches Frequenzverhalten von σ' und σ'' wie die undotierte Probe auf. Allerdings kommt es bei der Vierpunktmessung bei tiefen Frequenzen zu Abweichungen, wofür keine Ursache gefunden werden konnte.

In den kürzlich veröffentlichten theoretischen Ansätzen zur Erklärung des kohärenz-ähnlichen Peaks bei Hoch- T_c -Supraleitern [Ma91a, Ni91] werden auch Voraussagen zur Abhängigkeit der Peakhöhe von der Streurate der normalleitenden Quasiteilchen gemacht. Die Peakhöhe sollte also von der Reinheit der Probe abhängen. Die Eliashberg-Theorie führt zu dem unerwarteten Ergebnis einer Unterdrückung des Peaks mit abnehmender Streurate. In völligem Gegensatz hierzu steht die Voraussage der MFF-Theorie, wonach der Peak mit zunehmender Streuung der Quasiteilchen unterdrückt werden sollte. Letzteres scheint mit den Ergebnissen von Abb. 64 übereinzustimmen: Mit steigendem Dotierungsgrad, d.h. steigender Streurate, nimmt die Peakhöhe ab. Allerdings muß bedacht werden, daß bei den beiden dotierten Proben das Dotierungsmaterial verschieden war (Zn bzw. Ni). Insbesondere ist noch nicht geklärt, ob Zn und Ni die gleichen Gitterplätze bevorzugt besetzen (s. Abschnitt 3). Es kann

also aus einem höheren Dotierungsgrad (15% Ni gegenüber 4% Zn) nicht mit letzter Sicherheit auf eine höhere Streurate geschlossen werden. Für eine endgültige Aufklärung der Abhängigkeit des Peaks in $\sigma'(T)$ von der Quasiteilchen-Streurate sind systematische Messungen bei verschiedenen Zn- (od. Ni-) Konzentrationen nötig.

Kürzlich wurden verschiedene alternative Erklärungen für das beobachtete Auftreten eines Peaks in $\sigma'(T)$ vorgeschlagen [Ho91c, Ol92]. So können auch Fluktuationen des Supraleitungs-Ordnungsparameters ober- und unterhalb von T_c zu einem solchen Verhalten führen, wie H. Schmidt gezeigt hat [Sc68, Sc70].

Insbesondere wird vorausgesagt, daß die Peakhöhe mit der Frequenz abnimmt und dabei einem Potenzgesetz folgt. Für Bulkproben gilt $\sigma_p \sim \nu^{-0.5}$ und für dünne Filme ($d \ll \xi$, d ist die Filmdicke, ξ die Kohärenzlänge) $\sigma_p \sim \nu^{-1}$. Abb. 68 zeigt die Peakhöhe gegen die Frequenz für die drei Proben in doppellogarithmischer Auftragung.

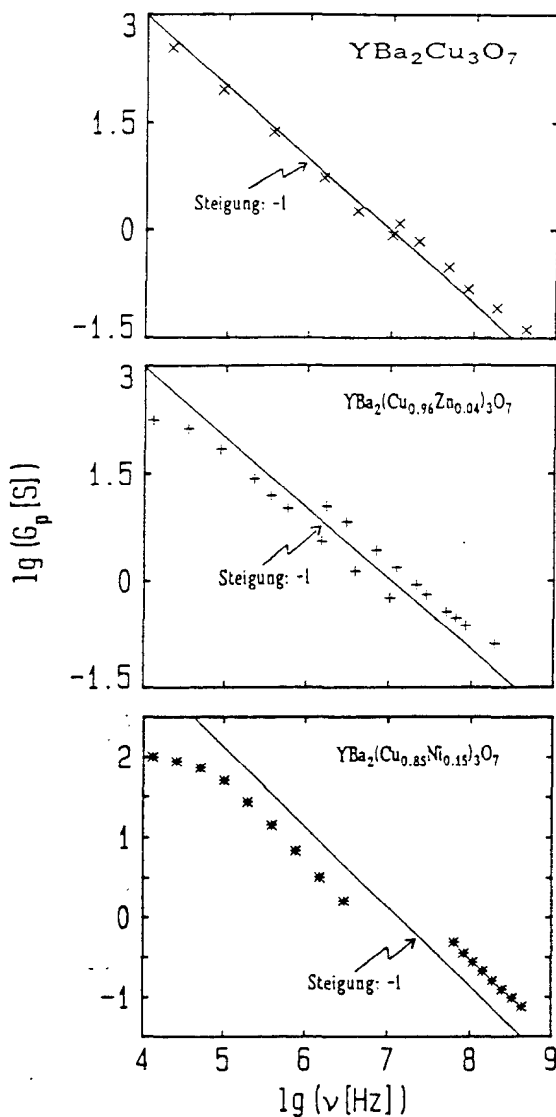


Abb. 68: Temperaturabhängigkeit der Höhe des Peaks in $G'(T)$ für drei Proben in doppellogarithmischer Auftragung. Die Steigung -1 ist durch Linien angedeutet.

Bei allen Proben ist eine lineare Abnahme zu erkennen. Allerdings kommt es zu einem schon bei der Frequenzabhängigkeit von G' und G'' vorhandenen Offset zwischen Nieder- und Hochfrequenzmessung. Da die Kohärenzlänge bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im Bereich von einigen Å liegt, ist die Grenzbedingung für einen "dünnen" Film nicht gegeben. Somit sind die Beobachtungen nicht mit der Fluktuationstheorie zu vereinbaren. Ein weiterer Widerspruch ergibt sich bei Betrachtung der Lage des Peaks, der laut Fluktuationstheorie genau bei T_c liegen sollte. In Tabelle 2 sind die Übergangstemperaturen $T_{c,\text{mid}}$ und $T_{c,10\%}$ (dort ist R auf 10% des normalleitenden Wertes abgefallen), ΔT_c (10%-90%) und die Lage des Peaks für einige Frequenzen zusammengefaßt. Die T_c - und ΔT_c -Werte wurden aus den Niederfrequenz-Vierpunktmessungen bestimmt.

Tabelle 2: Vergleich von Übergangstemperaturen und Lage des Peaks in $\sigma'(T)$. Alle Temperaturen in K.

Probe	$T_{c,\text{mid}}$	$T_{c,10\%}$	ΔT_c	$\nu[\text{MHz}]$ / Lage des Peaks		
16	89.7	88.7	1.4	0.36/87.4	3.86/88.4	12.0/88.6
23	71	67.6	8.8	0.21/59.3	1.50/64.6	12.0/64.2
24	63	54.5	16	0.20/40.2	3.00/52.0	109.7/49.0

Bei den dotierten Proben (Nr. 23 und 24) liegt der Peak bei signifikant tieferen Temperaturen, als aus der Fluktuationstheorie zu erwarten. Dies gilt auch bei Annahme des 10%-Wertes als T_c .

Als zweite Erklärungsmöglichkeit für ein Maximum in $\sigma'(T)$ wurde eine Verteilung von Übergangstemperaturen, die zu einer Verbreiterung des Supraleitungs-Übergangs führt, vorgeschlagen [OI92]. Tatsächlich sind bei den beiden dotierten Proben die Übergänge deutlich verbreitert. Im folgenden wird deutlich gemacht, daß jeder Effekt, der zu einem endlich breiten Übergang führt, einen Peak in $G'(T)$ zur Folge hat.

Ein Maximum in $\sigma'(T)$ muß bei jedem Supraleitungs-Übergang auftreten. Es gilt $G' = R/(R^2 + X^2)$. Oberhalb T_c gilt $R \gg X$ (s. Abb. 46). Also ist $G' \sim 1/R$. Da der Übergang immer eine endliche Breite hat, wird G' mit abnehmender Temperatur ansteigen. Der Widerstand fällt auf kleine Werte bei Unterschreiten von T_c .

Die Reaktanz ändert sich zwar ebenfalls bei T_c (die Probe wird ideal diamagnetisch), was aber im Vergleich mit dem sich über mehrere Größenordnungen erstreckenden Abfall von R zu vernachlässigen ist. Daher wird irgendwann die Bedingung $R=X$ erfüllt sein und G' maximal werden. Deutlich unterhalb T_c gilt $X \gg R$, also $G'=R/X^2$. G' ist dann klein und fast konstant.

Wenn der Übergang unendlich scharf wäre, träte ein genau bei T_c liegendes ebenfalls unendlich scharfes Maximum auf (Abb. 69a). Für einen nicht unendlich scharfen Übergang müssen verschiedene Fälle unterschieden werden:

1. Der Übergang ist oberhalb T_c ausgeschmiert (Abb. 69b). Dann wird G' oberhalb T_c mit abnehmender Temperatur ansteigen und genau bei T_c ein Maximum erreichen. Unterhalb T_c folgt ein nicht stetiger Abfall auf einen kleinen Wert. Die Ausschmierung oberhalb T_c kann nur von Fluktuationen verursacht sein, da eine Verteilung von Übergangstemperaturen zusätzlich zu einer Ausschmierung unterhalb T_c führen würde.

2. Der Übergang ist unterhalb T_c ausgeschmiert (Abb. 69c). Dann wird G' von hohen Temperaturen kommend bei T_c abrupt ansteigen ($\partial G'/\partial T$ ist an dieser Stelle nicht definiert), ein Maximum unterhalb T_c erreichen und danach stetig abfallen. Es sei festgehalten, daß in diesem Fall kein Anstieg von G' oberhalb T_c zu erwarten ist. Eine Verteilung von T_c scheidet als Ursache aus, da dies auch zu einer Ausschmierung oberhalb T_c führen würde. Auch Fluktuationen ausschließlich im supraleitenden Bereich scheinen unwahrscheinlich. Es kommen daher nur zwei Möglichkeiten als Ursache der Ausschmierung bei $T < T_c$ in Frage:

a) Temperaturabhängige Beiträge der Quasiteilchen, d.h. der entstehende Peak wäre intrinsisch und mit dem "echten" Kohärenzpeak gleichzusetzen.

b) Eine schlechte Qualität der Probe, z.B. "weak links" an Korngrenzen. Dies kann zu einer Erhöhung und "Ausrundung" des Hochfrequenz-Widerstands unterhalb T_c führen [Ha90, Ha92].

3. Der Übergang ist sowohl unterhalb als auch oberhalb T_c ausgeschmiert (Abb. 69d). $G'(T)$ ist überall stetig und differenzierbar. Das entstehende Maximum liegt im allgemeinen unterhalb T_c . (Damit es genau bei T_c liegt, muß $\partial G'/\partial T$ unendlich groß werden). Dies kann viele Ursachen haben. Möglich sind Fluktuationen und eine Verteilung von Übergangstemperaturen für die Ausschmierung ober- und unterhalb T_c . Außerdem können die Qualität der Probe ("weak links" etc.) und intrinsische Effekte einen Beitrag unterhalb T_c leisten.

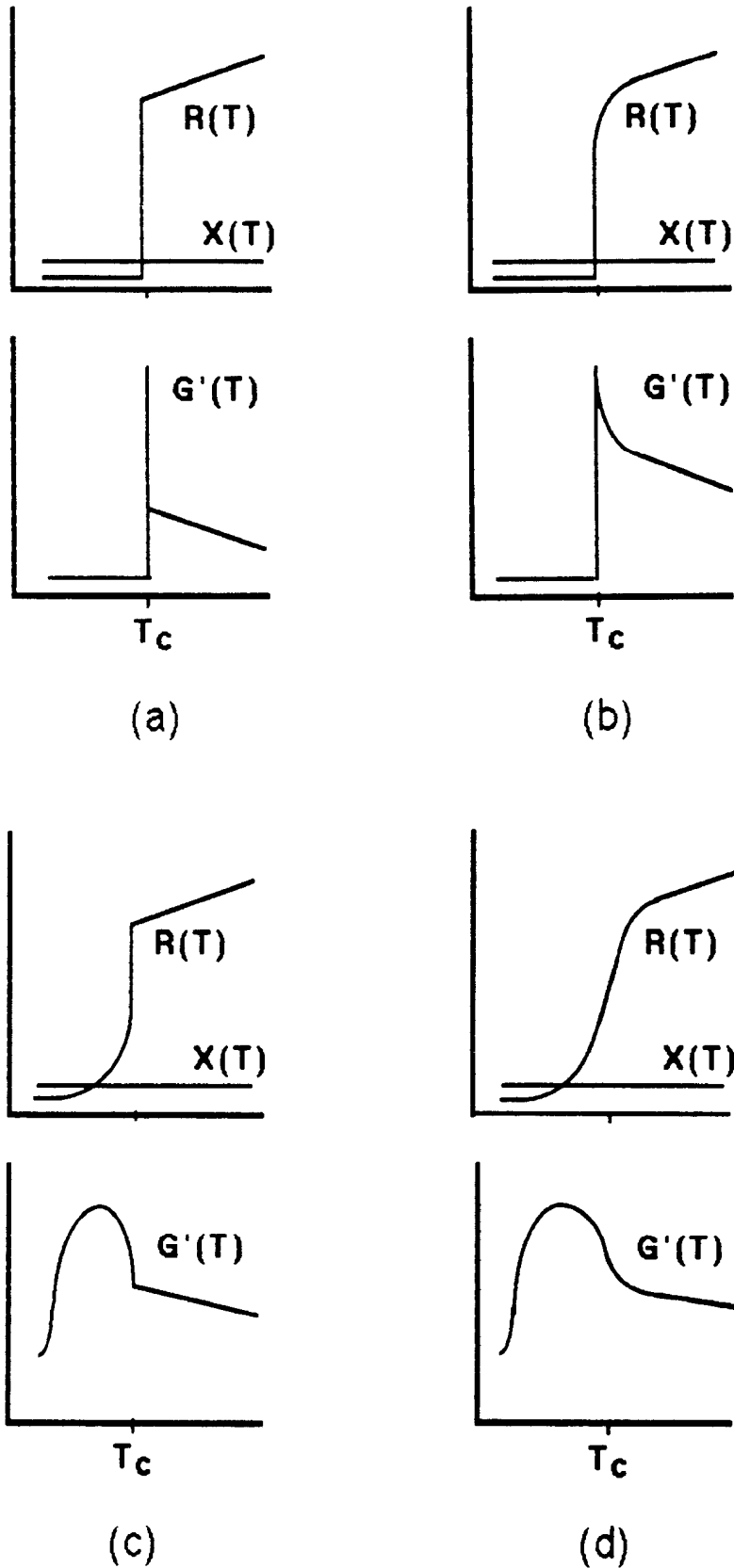


Abb. 69: Schematische Darstellung der möglichen Temperaturabhängigkeiten von R und X beim Übergang in die Supraleitung und der sich daraus ergebende Temperaturverlauf von G' . Zur Unterscheidung der Fälle (a) bis (d) siehe Text.

Bei den hier betrachteten Ergebnissen trifft stets Fall 3 zu. Es ist also prinzipiell schwierig, auf die Ursache des Peaks zu schließen. Allerdings ist der Anstieg von $\sigma'(T)$ oberhalb T_c stets nur sehr klein. Dies spricht gegen Fluktuationseffekte und eine Verteilung von Übergangstemperaturen als dominante Ursache.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es erstmals gelungen ist, auch im Audio- und Radiofrequenzbereich ein Maximum in $\sigma'(T)$ nachzuweisen. Eine endgültige Aufklärung, ob es sich um einen intrinsischen Effekt handelt, muß weiteren Messungen vorbehalten bleiben. Die hier vorgestellten ersten Ergebnisse, insbesondere der bei den Proben 23 und 24 weit unterhalb T_c liegende Peak und das Fehlen eines Anstiegs oberhalb T_c , lassen Fluktuationseffekte oder eine Verteilung von T_c 's als dominierende Ursache des Peaks unwahrscheinlich erscheinen. Nimmt man intrinsische Effekte als Ursache an, deuten die Messungen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad auf die Anwendbarkeit der MFF-Theorie hin. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß der zu dem Peak führende endliche Widerstand unterhalb T_c (s. z.B. Abb. 46) von nicht intrinsischen Beiträgen ("weak links" [Ha90, Ha92]) herrührt.

Erste Ergebnisse an Proben besserer Qualität, die in dieser Arbeit keine Aufnahme mehr finden können, scheinen letzteres zu bestätigen [Lu92b]. Hier ist der Widerstand bei $T < T_c$ wesentlich kleiner und eine Ausrundung des Übergangs unterhalb T_c ist fast nicht mehr vorhanden. Der verbleibende Peak in $\sigma'(T)$ entspricht Abb. 69b, ist also vermutlich auf Fluktuationseffekte zurückzuführen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselstromleitfähigkeit bzw. die Impedanz dünner dotierter und undotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme im normal- und supraleitenden Zustand untersucht.

Oberhalb T_c ist es gelungen, durch Anwendung von Ersatzschaltbildern die intrinsische Leitfähigkeit der Filme von den Beiträgen der Kontakte und des Substrats zu trennen. Die zur Verfügung stehenden undotierten Filme lassen sich in zwei Klassen einteilen:

1. Filme mit intrinsischer Frequenzabhängigkeit.

Sie verhalten sich gemäß dem "Universal Dielectric Response" (s. Abschnitt 2.2.2) unter Einschluß einer Gleichstromleitfähigkeit, d.h. $\sigma' \sim \omega^s$ und $\sigma'' \sim \omega^s$, wobei s frequenzunabhängig ist. Letzteres steht im Widerspruch zu den meisten Hüpflleitfähigkeits-Theorien [Lo82, El87], wird jedoch bei der überwiegenden Mehrheit der Hüpflleitung zeigenden Systeme beobachtet [Jo83]. Die in dieser Arbeit meist gefundene Temperaturunabhängigkeit des Exponenten s befindet sich in Übereinstimmung mit Vorhersagen des "Variable Range Hopping"-Modells [Po61, Mo71]. Der Absolutwert von s liegt allerdings nicht immer im vom VRH-Modell vorhergesagten Wertebereich. Auf jeden Fall ist, aufgrund der Temperaturunabhängigkeit von s , das Tunneln von Polaronen als dominanter Transportmechanismus auszuschließen [Lo82, El87].

2. Filme ohne intrinsische Frequenzabhängigkeit

Diese ausnahmslos hochqualitativen Filme zeigen im gesamten Frequenzbereich keinerlei Anzeichen von Hüpflleitfähigkeit. Die Frequenzabhängigkeit von σ wird bei Frequenzen oberhalb ca. 100 MHz von induktiven Anteilen dominiert, die zumindest teilweise von der Probe selbst herrühren. Das zur Beschreibung nötige Ersatzschaltbild gibt Hinweise auf zwei unabhängige Pfade mit stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten. Allerdings können hier Einflüsse der Kontaktgeometrie nicht ausgeschlossen werden. Auch bei diesen Proben ist kein polaronischer Leitungsmechanismus nachzuweisen.

Insgesamt spricht die fehlende polaronische Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand gegen die Hypothese der Kondensation von Bipolaronen unterhalb T_c [Pr87, Al87, De88a, De88b].

Mit der Ausnahme von zwei Proben konnte eine Korrelation des Auftretens von Hüpflleitfähigkeit mit der Qualität der Probe (gemessen durch das Widerstandsverhältnis $R(300\text{K})/R(100\text{K})$) festgestellt werden: Proben schlechter Qualität

zeigen Hüpfleitfähigkeit, Proben guter Qualität keine. In den nicht supraleitenden "Muttersubstanzen" der HTC-Supraleiter La_2CuO_4 [Ch90, Ch91, Lu92a], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [Sa90] und $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ [Go90, So90] wurde ebenfalls Hüpfleitfähigkeit nachgewiesen. Die in den Proben schlechter Qualität gefundene Hüpfleitfähigkeit ist also vermutlich auf (möglicherweise lokale) Abweichungen von der Stöchiometrie zurückzuführen. Auch eine Abweichung von einer guten Kristallinität bei diesen Filmen kommt als Ursache in Betracht. Berichte über Relaxationseffekte in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Na91] konnten nicht bestätigt werden.

Die Beiträge der Kontakte und des Substrates ließen sich durch Einführung eines verlustbehafteten Kondensators im Ersatzschaltbild erfassen. Kapazitive Kontakte traten stets nur bei Proben mit Hüpfleitfähigkeit auf, was auf die Ausbildung von Schottky-Dioden bei diesen mehr halbleitenden Proben zurückzuführen sein dürfte.

Ein weiteres Ergebnis der Ersatzschaltbild-Auswertung ist die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstands. Bei Proben, die nach Aufdampfen der Kontakte einer Temperbehandlung unterzogen worden sind, zeigten die Kontakte einen Supraleitungs-Übergang bei T_c . Dies kann auf den Proximity-Effekt zurückgeführt werden, da die Temperbehandlung zu einer Eindiffusion des Silbers in den HTC-Film führt. Unbehandelte Kontakte zeigten halbleitende Charakteristik bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen.

Das Substrat SrTiO_3 erwies sich als ungünstig für Messungen bei tiefen Temperaturen. Dies ist auf das mit abnehmender Temperatur stark ansteigende ϵ' dieses Materials zurückzuführen [Sa62].

Die mit Zn und Ni dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme gehören alle der oben beschriebenen zweiten Klasse von Proben an und zeigen keinerlei intrinsische Frequenzabhängigkeit von σ im gesamten untersuchten Frequenzbereich. Aufgrund der Kontaktgeometrie spielen die Einflüsse des Substrats eine größere Rolle. Hüpfen von Ladungsträgern ist hier kein dominanter Leitungsprozeß. Somit ist eine Lokalisierung der Ladungsträger, wie sie zur Erklärung der Dotierungseffekte naheliegt [Ze88, Ja88, Ag91], auszuschließen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch erste Ergebnisse für den supraleitenden Bereich präsentiert. Hierbei erfolgte eine Beschränkung auf Proben mit anderen Substratmaterialien als SrTiO_3 , das von erheblichem Einfluß auf die Messungen bei tiefen Temperaturen ist. Es ist in dieser Arbeit erstmals gelungen, auch im Audio- und Radiofrequenz-Bereich einen Peak in $\sigma'(T)$ bei $T < T_c$ nachzuweisen, wie er von der BCS-Theorie aufgrund von Kohärenzeffekten er-

wartet wird [Sc64]. Dieses Maximum wird mit zunehmender Frequenz unterdrückt und verschwindet schließlich ganz bei einigen 100 MHz. Dies ist vermutlich auf die Induktivität der Probe zurückzuführen, wobei bei hohen Frequenzen auch die Induktivität der Zuleitungen beitragen kann. Die Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils σ'' stimmt gut mit den Voraussagen der BCS-Theorie überein. Aus $\sigma''(T)$ wurde unter Annahme der BCS-Theorie die Temperaturabhängigkeit der Supraleitungs-Energielücke berechnet. Das so erhaltene $\Delta(T)$ befindet sich in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Infrarot-Messungen [Co91a]. Allerdings ist die Frequenzabhängigkeit des Realteils σ' weit stärker als die von der BCS-Theorie vorhergesagte logarithmische Abhängigkeit [Sc64]. Zunehmende Dotierung führt zu einer Unterdrückung des Peaks. Dieser Befund befindet sich in Übereinstimmung mit der marginalen Fermiflüssigkeits-Theorie [Ni91] und steht ebenfalls im Widerspruch zur BCS- oder Eliashberg-Theorie [Ma91a]. Eine endgültige Aufklärung der Ursache des beobachteten Peaks muß weiteren Messungen vorbehalten bleiben. Die hier vorgestellten Ergebnisse schließen Kohärenzeffekte als Ursache weitgehend aus.

Literaturverzeichnis:

- Ag91 S.K. Agarwal, R. Suryanarayanan, O. Gorochoy, V.N. Moorthy, and A.V. Narlikar, *Solid State Commun.* 79, 857 (1991)
- Al81 A. Alexandrov and J. Ranninger, *Phys. Rev. B* 23, 1796 (1981)
- Al87 A.S. Alexandrov, *Sov. Phys. JETP Lett. Suppl.* 46, 107 (1987)
- Al92 A.S. Alexandrov, *Physica C* 191, 115 (1992)
- An58 P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958)
- An87a P.W. Anderson, *Science* 235, 1196 (1987)
- An87b P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2790 (1987)
- An88 P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 60, 132 (1988)
- As68 L.G. Aslamarov, A.I. Larkin, *Phys. Lett.* 26A, 238 (1968)
- Au69 I.G. Austin and N.F. Mott, *Adv. Phys.* 18, 41 (1969)
- Ba52 J.H. Barret, *Phys. Rev.* 86, 118 (1952)
- Be86 J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* 64, 189 (1986)
- Be88 W.P. Beyermann, G. Grüner, Y. Dalichaouch, and M.B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* 60, 216 (1988)
- Be89 A. Behrooz and A. Zettl, *Solid State Commun.* 70, 1059 (1989)
- Bö89 R. Böhmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, *J. Appl. Phys.* 65, 901 (1989)
- Br81 S. Brazovskii and N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* 33, 4 (1981)
- Ch90 C.Y. Chen, N.W. Preyer, P.J. Picone, M.A. Kastner, H.P. Jenksen, D.R. Gabbe, A. Cassanho, and R.J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* 63, 2307 (1990)
- Ch91 C.Y. Chen, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, N.W. Preyer, and T. Thio, *Phys. Rev B* 43, 392 (1991)
- Co91a R.T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, C. Feild, U. Welp, G.W. Crabtree, J.Z. Liu, and Y. Fang, *Rhys. Rev. B* 43, 8701 (1991)
- Co91b J.R. Cooper, S.D. Obertelli, P.A. Freeman, D.N. Zheng, J.W. Loram, and W.Y. Liang, *Supercond. Sci. Technol.* 4, S277 (1991)
- De88a L.J. de Jongh, *Solid State Commun.* 65, 963 (1988)
- De88b L.J. de Jongh, *Physica C* 152, 171 (1988)
- Dr00 P. Drude, *Ann. d. Physik* 1, 566 (1900)
- Dr89 L. Drabeck, G. Grüner, J. Chang, A. Inam, X.D. Wu, L. Nazar, T. Venkatesan, and D.J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 40, 7350 (1989)
- Dr90 L. Drabeck, K. Holczer, G. Grüner, J. Chang, D.J. Scalapino, A. Inam, X.D. Wu, L. Nazar, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* 42, 10020 (1990)

- E187 S.R. Elliott, *Adv. Phys* 36, 135 (1987)
- E189 S.R. Elliott, *Phil. Mag. B* 60, 777 (1989)
- Em69 D. Emin and T. Holstein, *Ann. Phys. N.Y.* 53, 439 (1969)
- Fu91 K. Funke, *Phil Mag. A* 64, 1025 (1991)
- Go90 A. Gosh and D. Chakravorty, *J. Phys. Cond. Matt.* 2, 649 (1990)
- Ha89a P.C. Hammel, M. Takigawa, R.H. Heffner, Z. Fisk, and K.C. Ott, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1992 (1989)
- Ha89b D.R. Harshman et al., *Phys. Rev B* 39, 851 (1989)
- Ha90 J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* 68, 6315 (1990)
- Ha92 J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* 71, 339 (1992)
- Ho88 W. Ho, P.J. Hood, W.F. Hall, P. Kobrin, A.B. Harker, and R.E. DeWames, *Phys. Rev. B* 38, 7029 (1988)
- Ho90 C.A. Hollin, J.S. Abell, and P.W. Gilbred, *J. Less-Common Met.* 164&165, 1571 (1990)
- Ho91a K. Holczer, L. Forro, L. Mihaly, and G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* 67, 152 (1991)
- Ho91b K. Holczer, O. Klein, and G. Grüner, *Solid State Commun.* 78, 875 (1991)
- Ho91c M.L. Horbach, W. van Sarrloos, and D.A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3464 (1991)
- Ja88 B. Jayaram, S.K. Agarwal, C.V. Narasimha Rao, and A.V. Narlikar, *Phys. Rev. B* 38, 2903 (1988)
- Ji90 Q.X. Jia, W.A. Anderson, J.P. Zengh, Y.Z. Zhu, S. Patel, H.S. Kwok, and D.T. Shaw, *J. Appl. Phys.* 68, 6336 (1990)
- Jo77 A.K. Jonscher, *Nature* 267, 673 (1977)
- Jo83 A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxations in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983
- Ka88 M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, C.Y. Chen, Y.M. Chiang, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, T. Junk, C.J. Peters, P.J. Picone, T. Thio, T.R. Thurston, and H.L. Tuller, *Phys. Rev. B* 37, 111 (1988)
- K190 N. Klein, H. Chaloupka, G. Müller, S. Orbach, H. Piel, B. Roas, L. Schultz, U. Klein, and M. Peiniger, *J. Appl. Phys.* 67, 6940 (1990).
- K191 N. Klein, U. Dähne, U. Poppe, H. Soltner, B. Kabius, K. Urban, J. Schubert, W. Zander, S. Orbach, S. Hensen, G. Müller, H. Piel, B.P. Gorshunov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.A. Volkov, *Physica C* 185-189, 1777 (1991)
- K192 O. Klein, K. Holczer, G. Grüner, G.A. Emelchenko, *J. Phys. I France* 2, 517 (1992)

- Ko90 P.H. Kobrin, W. Ho, W.F. Hall, P.J. Hood, I.S. Gergis, and A.B. Harker, Phys. Rev. B. 42, 6259 (1990)
- Ko91 P.H. Kobrin, J.T. Cheung, W.W. Ho, N. Glass, J. Lopez, I.S. Gergis, R.H. DeWames, and W.F. Hall, Physica C 176, 121 (1991)
- Kr89 L. Kruisin-Elbaum, R.L. Greene, F. Holtzberg, A.P. Malozemoff, and Y. Yeshurun, Phys. Rev. Lett. 62, 217 (1989)
- Ku90 Y. Kuroda and C.M. Varma, Phys. Rev. B 42, 8619 (1990)
- Lo82 A.R. Long, Adv. Phys. 31, 553 (1982)
- Lu91 P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.R. Ottermann, and K. Bange, Phys. Rev. B 44, 5927 (1991)
- Lu92a P. Lunkenheimer, M. Resch, A. Loidl, and Y. Hidaka, Phys. Rev. Lett. (im Druck)
- Lu92b P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. Tomé-Rosa, P. Wagner, and H. Adrian, wird veröffentlicht
- Lu92c P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. Tomé-Rosa, and H. Adrian, Physica C (zur Veröffentlichung eingereicht)
- Ma89 J.T. Markert, Y. Dalichaouch, and M.B. Mable, in: "Physical Properties of High Temperature Superconductors I", ed. D.M. Ginsberg (World Scientific Press, Singapore, 1989)
- Ma91a F. Marsiglio, Phys. Rev. B 44, 5373 (1991)
- Ma91b F. Marsiglio, Phys. Rev. B 44, 11960 (1991)
- Mi90a F.A. Miranda, K.B. Bhasin, V.O. Heinen, R. Kwor, and T.S. Kalkur, Physica C 168, 91 (1990)
- Mi90b D. Mihailovic, C.M. Foster, K. Voss, and A.J. Heeger, Phys. Rev. B 42, 7989 (1990)
- Mi91a F. Miguez, J. Maza, and F. Vidal, Physica C 176, 49 (1991)
- Mi91b F.A. Miranda, W.L. Gordon, K.B. Bhasin, V.O. Heinen, and J.D. Warner, J. Appl. Phys. 70, 5450 (1991)
- Mo71 N.F. Mott and E.A. Davies, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", (Oxford University Press, Oxford, 1971).
- Mo90a N.F. Mott, Phil. Mag. Lett. 61, 217 (1990)
- Mo90b N.F. Mott, Adv. Phys. 39, 55 (1990)
- Mü59 B. Mühlischlegel, Z. Phys. 155, 313 (1959)
- Mü79 K.A. Müller and H. Burkard, Phys. Rev. B 19, 3593 (1979)
- Mü89 V. Müller, C. Hucho, K. de Groot, D. Winau, D. Maurer, and K.H. Rieder, Sol. St. Commun. 72, 997 (1989)

- Mü90 V. Müller, C. Hucho, D. Maurer, K. de Groot, and K.H. Rieder, *Physica B* 165&166, 1271 (1990)
- Na91 A. Nag, R. Joarder, B. Gosh, C. Neogy, and S.K. Deb, *Phys. Stat. Sol. B*, 163, 211 (1991)
- Ni88 C.S. Nichols, N.S. Shiren, R.B. Laibowitz, and T.G. Kazyaka, *Phys. Rev. B* 38, 11970 (1988)
- Ni91 E.J. Nicol and J.P. Carbotte, *Phys. Rev. B* 44, 7741 (1991)
- Nu91 M.C. Nuss, P.M. Mankiewich, M.L. O'Malley, E.H. Westerwick, and P.B. Littlewood, *Phys. Rev. Lett.* 66, 3305 (1991)
- O191 H.K. Olsson and R.H. Koch, *Physica C* 185-189, 1847 (1991)
- O192 H.K. Olsson and R.H. Koch, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2406 (1992)
- Pi72 G.E. Pike, *Phys. Rev. B* 6, 1572 (1972)
- Po61 M. Pollak and T.H. Geballe, *Phys. Rev.* 122, 1742 (1961)
- Pr87 P. Prelovsek, T.M. Rice, and F.C. Zhang, *J. Phys. C* 20, L229 (1987)
- Ra91 J. Ranninger, *Z. Phys. B* 84, 167 (1991)
- Re89 D. Reagor, E. Ahrens, S.W. Cheong, A. Migliori, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2048 (1989)
- Ru62 G. Rupprecht and R.O. Bell, *Phys. Rev.* 125, 1915 (1962)
- Sa62 E. Sawaguchi, A. Kikuchi, and Y. Kodera, *J. Phys. Soc. Japan* 17, 1666 (1962)
- Sa90 G.A. Samara, W.F. Hammetter, and E.L. Venturi, *Phys. Rev. B* 41, 8974 (1990)
- Sc64 J.R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity" (Benjamin, New York, 1964)
- Sc68 H. Schmidt, *Z. Phys.* 216, 336 (1968)
- Sc70 H. Schmidt, *Z. Phys.* 232, 443 (1970)
- Sc87 Y. Schlesinger and S. Havlin, *Rev. Solid State Sci.* 1, 301 (1987)
- Sc88 Y. Schlesinger, S. Havlin, and I. Flener, *Physica C* 153-155, 641 (1988)
- Sh90 H. Shaked, J. Faber, B.W. Veal, R.L. Hitterman, and A.P. Paulikas, *Solid State Commun.* 75, 445 (1990)
- So77 A. Sommerfeld, "Elektrodynamik", (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M., 1977)
- So90 K.K. Som and B.K. Chaudhuri, *Phys. Rev. B* 41, 1581 (1990)
- Su89 Y. Suzuki, T. Kusaka, T. Aoyama, T. Yotsuya, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* 54, 666 (1989)
- Ta88 J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, and S.A. Sunshine, *Phys. Rev. Lett.* 37, 7458 (1988)

- Ta89 J. Tateno, N. Masaki, and A. Iwase, *Phys. Lett. A* 138, 313 (1989)
- Ta91 M. Tachiki, Y. Muto, and Y. Syono (Herausgeber), "Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity: High Temperature Superconductors III", Kanazawa, Japan, 1991 (*Physica C* 185-189, 1991)
- Ti75 M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity" (McGraw-Hill, New York, 1975)
- To90a C. Tomé-Rosa, A. Walkenhorst, M. Maul, G. Jakob, H. Adrian, K. Haberle, P. Przyslupski, and G. Adrian, *Physica B* 165&166, 1477 (1990)
- To90b C. Tomé-Rosa, G. Jakob, M. Maul, A. Walkenhorst, M. Schmitt, P. Wagner, P. Przyslupski, and H. Adrian, *Physica C* 171, 231 (1990)
- Va89 C.M. Varma, P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A.E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1996 (1989)
- Ve88 A. Veira, J. Maza, F. Miguez, J. Ponte, C. Torron, F. Vidal, F. G. Alvarado, E. Moran, E. Garcia, and M.A. Alario, *J. Phys. D* 21, 378 (1988)
- Wa87 W.W. Warren, R.E. Walstedt, G.F. Brennert, G.P. Espinosa, and J.P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1860 (1987)
- Wa91 R.E. Walstedt, R.F. Bell, and D.B. Mitzi, *Phys. Rev. B* 44, 7760 (1991)
- Wi88 A.D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* 52, 1017 (1988)
- Wu87 M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987)
- Xi88 G. Xiao, M.Z. Cieplak, A. Gavrin, F.H. Streitz, A. Bakhshai, and C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1446 (1988)
- Ze03 J. Zennek, *Ann. d. Physik* 11, 1135 (1903)
- Ze88 H. Zenhui, Z. Han, S. Shifang, C. Zuyao, Z. Quirui, X. Jiansheng, *Solid State Commun.* 66, 1215 (1988)

Ich danke meinem Doktorvater Professor Dr. Alois Loidl für seine freundliche und wertvolle Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit und dafür, daß er sich stets Zeit nahm, wenn es neue Ergebnisse zu diskutieren gab.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. A. Adrian und seiner Arbeitsgruppe an der TH Darmstadt, insbesondere den Herren C. Tomé-Rosa und P. Wagner für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung von HTC-Filmen, wobei auch auf "Sonderwünsche" bereitwillig eingegangen wurde.

Ich danke Herrn Dr. R. Böhmer für eine Vielzahl interessanter Gespräche.

Auf ausdrücklichen Wunsch einen besonderen Dank an Martina und Uli für ihre unermüdlichen (meist erfolgreichen) Anstrengungen zur Aufheiterung des Physikeralltags.

Für gute Zusammenarbeit und die Aufrechterhaltung einer guten Arbeitsatmosphäre danke ich auch den übrigen (teilweise Ex-) Mitgliedern und Gästen der Arbeitsgruppe, als da sind: Ines, Marita, Steffi, Gregor, Karel, Martin, Matthias, Michael, Ralf, Ricardo und (na ja) Stuart.

Ich danke Herrn Grieb für Hilfe bei vielerlei technischen Fragen und Frau Huster und Frau Kirch für Zeichnen und Reproduktion der zur Veröffentlichung bestimmten Abbildungen.

Vielen Dank auch an meine Schwester Gabriele Weinand für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Einen besonderen Dank an T.R., G.P. und S. Koda für ihren erfreulichen Beitrag bei Transformationen im Ortsraum (trotz zeitweiliger Ausfälle).

Diese Arbeit wurde gefördert im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 252 (Elektronisch hochkorrelierte metallische Materialien), vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 13N5705) und dem Materialwissenschaftlichen Forschungszentrum, Mainz.